Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1954.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX-CENT-TRENTE-HUITIÈME.

JANVIER – JUIN 1954.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1954

ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1er JANVIER 1954.

SCIENCES MATHÉMATIQUES.

Section Ire. — *Géométrie.*

MM.

HADAMARD (*Jacques*-Salomon), G. O. ❋.
BOREL (Félix-Édouard-Justin-*Émile*), G. C. ❋, ♉, ♉.
JULIA (*Gaston*-Maurice), G. O. ❋, ♉.
MONTEL (*Paul*-Antoine), C. ❋.
DENJOY (*Arnaud*), O. ❋.
GARNIER (Édouard-Louis-Marie-*René*), O. ❋.

Section II. — *Mécanique.*

VILLAT (*Henri*-René-Pierre), C. ❋.
CAQUOT (*Albert*-Irénée), G. C. ❋, ♉.
PÉRÈS (*Joseph*-Jean-Camille), O. ❋.
BEGHIN (*Henri*), C. ❋.
ROY (Paul-Mary-Ferdinand-*Maurice*), O. ❋.
LERAY (*Jean*), ❋.

Section III. — *Astronomie.*

ESCLANGON (*Ernest*-Benjamin), C. ❋.
MAURAIN (*Charles*), G. O. ❋.
FAYET (*Gaston*-Jules), O. ❋.
CHAZY (*Jean*-François), O. ❋, ♉.
DANJON (*André*-Louis), O. ❋, ♉.
BAILLAUD (*Jules*), O. ❋, ♉.

Section IV. — *Géographie et Navigation.*

TILHO (*Jean*-Auguste-Marie), G. O. ❋, ♉.
DURAND-VIEL (*Georges*-Edmond-Just), G. C. ❋, ♉, ♉.
BARRILLON (*Émile-Georges*), C. ❋.
MARTONNE (*Emmanuel*-Louis-Eugène DE), O. ❋.
COT (*Donatien*), G. O. ❋.
POIVILLIERS (*Georges*-Jean), O. ❋, ♉.

Section V. — *Physique générale.*

MM.

Joliot (*Frédéric*), C. ❄, ✠.
Cabannes (*Jean*), C. ❄, ✠.
Ribaud (*Gustave*-Marcel), O. ❄, ✠.
Leprince-Ringuet (*Louis*-Marie-Edmond), ❄.
Darmois (Émile-*Eugène*), O. ❄, ✠.
Perrin (*Francis*-Henri-Jean-Siegfried), O. ❄.

SCIENCES PHYSIQUES

Section VI. — *Chimie.*

Bertrand (*Gabriel*-Émile), G. O. ❄.
Delépine (Stéphane-*Marcel*), C. ❄.
Lebeau (*Paul*-Marie-Alfred), C. ❄.
Jolibois (Médard-*Pierre*), C. ❄, ✠.
Pascal (*Paul*-Victor-Henri), C. ❄.
Dufraisse (*Charles*-Robert), O. ❄.

Section VII. — *Minéralogie.*

Jacob (*Charles*-François-Étienne), C. ❄, ✠.
Mauguin (*Charles*-Victor), O. ❄.
Grandjean (*François*-Alfred), O. ❄.
Michel-Lévy (*Albert*-Victor), C. ❄, ✠.
Fallot (*Paul*), ❄.
....

Section VIII. — *Botanique.*

Blaringhem (*Louis*-Florimond), C. ❄.
Chevalier (*Auguste*-Jean-Baptiste), C. ❄.
Souèges (Étienne-Charles-*René*), ❄.
Heim (*Roger*-Jean), O. ❄, ✠.
Combes (*Raoul*-Pierre-Émile), O. ❄.
Humbert (Jean-*Henri*), O. ❄, ✠.

Section IX. — *Économie rurale.*

Javillier (Jean-*Maurice*), C. ❄, ✠.
Demolon (*Albert*-Omer), C. ❄.

MM.
MAYER (*André*), C. ✱.
LEMOIGNE (*Maurice*-Auguste), O. ✱.
GUINIER (Marie-Joseph-Jean-Baptiste-*Philibert*), C. ✱.
. . . .

SECTION X. — *Anatomie et Zoologie.*

CAULLERY (*Maurice*-Jules-Gaston-Corneille), C. ✱.
ROUBAUD (*Émile*-Charles-Camille), C. ✱.
WINTREBERT (*Paul*-Marie-Joseph), ✱.
FAGE (Baptiste-*Louis*), O. ✱.
GRASSÉ (*Pierre*-Paul), ✱.
CHAMPY (Paul-Émile-*Christian*), O. ✱, ✠.

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie.*

PORTIER (*Paul*), C. ✱.
BINET (*Léon*-René), G. O. ✱, ✠.
LAUBRY (*Charles*), G. O. ✱.
LERICHE (*René*), C. ✱, ✠.
GUILLAIN (*Georges*-Charles), C. ✱.
BAZY (Pierre-Jean-*Louis*), C. ✱, ✠.

SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

BROGLIE (*Louis*-Victor-Pierre-Raymond, prince DE), C. ✱, pour les Sciences mathématiques.
COURRIER (Marie-Jules-Constant-*Robert*), O. ✱, ✠, pour les Sciences physiques.

ACADÉMICIENS LIBRES.

BROGLIE (Louis-César-Victor-*Maurice*, duc DE), C. ✱.
GRAMONT (*Armand*-Antoine-Auguste-Agénor, duc DE), C. ✱.
GUTTON (Antoine-Marie-*Camille*), C. ✱.
DUCLAUX (*Jacques*-Eugène), O. ✱, ✠.
PÉRARD (*Albert*-Gustave-Léon), C. ✱, ✠.
RAMON (*Gaston*-Léon), G. O. ✱.
HACKSPILL (*Louis*-Jean-Henri), O. ✱, ✠.
TRÉFOUËL (*Jacques*-Gustave-Marie), C. ✱.
LACASSAGNE (*Antoine*-Marcellin-Bernard), O. ✱.
DASSAULT (Darius-*Paul* BLOCH-), G. C. ✱, ✠, ✠.

MEMBRES NON RÉSIDANTS.

MM.

CAMICHEL (*Charles*-Moïse), C. ✻, au Cap Dorat, par Lavaur (Tarn).
PICART (Théophile-*Luc*), C. ✻, à Floirac (Gironde).
SERGENT (Étienne-Louis-Marie-*Edmond*), C. ✻, ✠, à Alger.
BOUIN (André-*Pol*), O. ✻, à Vendresse (Ardennes).
GIGNOUX (*Maurice*-Irénée-Marie), O. ✻, à Grenoble.
LEJAY (*Pierre*), ✻, ✠, à Paris.
DEVAUX (*Henri*-Edgard), O. ✻, à Bordeaux.
TEILHARD DE CHARDIN (*Pierre*-Marie-Joseph), O. ✻, ✠, ✠, à New York.
DUPOUY (*Gaston*-Léopold), O. ✻, à Toulouse.
GUYÉNOT (*Émile*-Louis-Charles), ✻, à Genève (Suisse).
NÉEL (*Louis*-Eugène-Félix), O. ✻, ✠, à Grenoble.
. . . .

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

ESNAULT-PELTERIE (*Robert*-Albert-Charles), O. ✻, à Genève (Suisse).
PORTEVIN (*Albert*-Marcel-Germain-René), C. ✻, à Paris.
CHEVENARD (*Pierre*-Antoine-Jean-Sylvestre), O. ✻, à Paris.
BARTHÉLEMY (*René*), O. ✻, à Fontenay-aux-Roses (Seine).
DARRIEUS (*Georges*-Jean-Marie-Eugène), O. ✻, ✠, à Houilles (Seine-et-Oise).
PARODI (*Hippolyte*), O. ✻, ✠, à Paris.

ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

BORDET (*Jules*-Jean-Baptiste-Vincent), G. C. ✻, à Bruxelles.
EINSTEIN (*Albert*), à Princeton (New-Jersey).
LA VALLÉE POUSSIN (*Charles*-Jean-Gustave-Nicolas DE), C. ✻, à Uccle-Bruxelles.
BOHR (*Niels* Henrik David), O. ✻, à Copenhague.
ADAMS (*Walter Sydney*), à Pasadena (Californie).
HAAS (*Wander Johannes* DE), O. ✻, à Leyde (Pays-Bas).
RUSSELL (Sir Edward *John*), à Woodstock, Oxon (Angleterre).
BLAKESLEE (*Albert Francis*), à Northampton (Massachusetts).
RAMAN (Sir *Chandrasekhara Venkata*), à Bangalore (Indes).
KARRER (*Paul*), à Zurich (Suisse).
SIEGBAHN (Karl *Manne* Georg), C. ✻, à Stockholm.
. . . .

CORRESPONDANTS.

SCIENCES MATHÉMATIQUES.

SECTION Ire. — *Géométrie* (10).

DICKSON (*Leonard Eugene*), à Joliet (Illinois).
NÖRLUND (*Niels Erik*), C. ✻, à Copenhague.
BERNSTEIN (*Serge*), à Moscou.
DULAC (*Henri*-Claudius-Rosario), ✻, à Fayence (Var).
VINOGRADOV (*Ivan* Matveevich), à Moscou.
WEYL (*Hermann*), à Zurich.
POLYA (*George*), à Palo Alto (Californie).
SIERPINSKI (*Waclaw*), O. ✻, à Varsovie.
RIESZ (*Frederic*), à Budapest.
FRÉCHET (René-*Maurice*), O. ✻, à Charmes-sur-Rhône (Ardèche).

SECTION II. — *Mécanique* (10).

ROY (*Louis*-Maurice), ✻, à Toulouse.
THIRY (*René*-Paul-Eugène), O. ✻, à Malakoff (Seine).
RIABOUCHINSKY (*Dimitri* Pavlovitch), à Paris.
THULOUP (Émile-Adrien-*Albert*), C. ✻, à Grasse (Alpes-Maritimes).
BOULIGAND (*Georges*-Louis), ✻, à Paris.
TIMOSHENKO (*Stephen*), à Palo Alto (Californie).
KÁRMÁN (*Théodore* DE), O. ✻, à Pasadena (Californie).
TAYLOR (Sir *Geoffrey Ingram*), à Cambridge (Angleterre).
COLONNETTI (*Gustavo*), O. ✻, à Rome.
ESCANDE (*Léopold*-Charles-Marie-Jean-Baptiste), ✻, à Toulouse.

SECTION III. — *Astronomie* (10).

BOSLER (*Jean*), O. ✻, à Marseille.
HERTZSPRUNG (*Ejnar*), à Leyde (Pays-Bas).
RUSSELL (*Henry Norris*), à Princeton (New Jersey).
SPENCER JONES (Sir *Harold*), à Herstmonceux Castle (Angleterre).
SHAPLEY (*Harlow*), à Cambridge (Massachusetts).
DELPORTE (*Eugène*-Joseph), à Uccle-Bruxelles.
STØRMER (Fredrik *Carl* Mülertz), à Vestre Aker (Norvège).

MM.

STRATTON (*Frederick* John Marrian), ✻, à Cambridge (Angleterre).
DAUVILLIER (*Alexandre*-Henri-Georges), à Bagnères (Hautes-Pyrénées).
LINDBLAD (*Bertil*), à Stockholm.

SECTION IV. — *Géographie et Navigation* (10).

VENING MEINESZ (*Felix Andries*), à Amersfoort (Pays-Bas).
POISSON (Victor-Marie-Augustin-*Charles*), ✻, ♅, à Tananarive.
KOCH (*Lauge*), O. ✻, à Copenhague.
ROUCH (*Jules*-Alfred-Pierre), O. ✻, ♅, à Monaco.
MONOD (*André*-Théodore), ✻, à Dakar.
HAVELOCK (*Thomas Henry*), à Newcastle on Tyne (Angleterre).
LAMBERT (*Walter Davis*), à Canaan (Connecticut).
PÉLISSIER (*Léon*-Alexandre-Melchior), O. ✻, à Sanary-sur-Mer (Var).
BAULIG (*Henri*), ✻, à Strasbourg.
COUTAGNE (*Aimé*), ✻, à Saint-Genis-Laval (Rhône).

SECTION V. — *Physique générale* (10).

TOWNSEND (*John* Sealy), ✻, à Oxford (Angleterre).
HULUBEI (*Horia*), O. ✻, à Bucarest.
REBOUL (*Georges*-Scipion-Antoine), O. ✻, ♅, à Montpellier.
FORTRAT (*René*-Lucien), ✻, à Grenoble.
HENRIOT (*Émile*-Jean-Charles), ✻, ♅, à Boitsfort (Belgique).
BLACKETT (*Patrick* Maynard Stuart), à Manchester (Angleterre).
MALLEMANN (*René*-Jean-Gérard-Henri DE), ✻, à Nancy.
ANDRADE (Edward Neville *da Costa*), ✻, à Londres.
....
....

SCIENCES PHYSIQUES.

SECTION VI. — *Chimie* (10).

WALDEN (*Paul*), à Gammertingen (Allemagne).
LOCQUIN (Émile-*René*), ✻, à Lyon.
COURTOT (*Charles*-Hippolyte), ✻, à Nancy.
ROBINSON (Sir *Robert*), à Oxford (Angleterre).
BRINER (*Émile*), ✻, à Genève.

MM.
EULER-CHELPIN (*Hans* Karl August Simon VON), à Stockholm.
DESCH (*Cecil Henry*), à Londres.
CORNUBERT (*Raymond*-Alexandre-Louis), O. ✻, à Nancy.
BACKER (*Hilmar Johannes*), à Groningue (Pays-Bas).
ANDRIEUX (*Jean*-Lucien), ✻, à Grenoble.

SECTION VII. — *Minéralogie* (10).

FOURMARIER (*Paul* Frédéric Joseph), ✻, à Liége (Belgique).
BRAGG (Sir *William Lawrence*), à Cambridge (Angleterre).
DALY (*Reginald Aldworth*), à Cambridge (Massachusetts).
DELÉPINE (*Gaston*-Georges), ✻, à Lille.
PRUVOST (*Pierre*-Eugène-Marie-Joseph), O. ✻, à Paris.
PAULING (*Linus* Carl), à Pasadena (Californie).
BESAIRIE (*Henri*-Michel-Édouard), ✻, à Tananarive (Madagascar).
MORET (*Léon*-Marie-Louis), ✻, ✠, à Grenoble.
....
....

SECTION VIII. — *Botanique* (10).

PERRIER DE LA BÂTHIE (Marie-Joseph-*Henri*-Alfred), ✻, à Saint-Pierre-d'Albigny (Savoie).
NICOLAS (Léon-Marie-Joseph-*Gustave*), ✻, à Toulouse.
MERRILL (*Elmer Drew*), à Jamaica Plain (Massachusetts).
BOULY DE LESDAIN (*Maurice*-Léopold-Joseph), à Lille.
BECQUEREL (*Paul*), ✻, à Neuilly (Seine).
LITARDIÈRE (*René*-Jean-Alexandre VERRIET DE), ✻, à Grenoble.
GÄUMANN (*Ernst*), à Zurich.
DANGEARD (*Pierre*-Jean-Louis), ✻, ✠, à Bordeaux.
EMBERGER (*Louis*-Marie), ✻, à Montpellier.
MELIN (Johannes Botvid *Elias*), à Upsal (Suède).

SECTION IX. — *Économie rurale* (10).

MARCHAL (*Émile* Jules Joseph), à Bruxelles.
TSCHERMAK VON SEYSENEGG (*Erich*), à Vienne (Autriche).
WAKSMAN (*Selman* Abraham), à New Brunswick (New-Jersey).
HITIER (*Henri*-Joseph-Robert), G. O. ✻, à Revelles (Somme).
WALLACE (*Thomas*), à Bristol (Angleterre).
DONATIEN (*André*-Louis), ✻, ✠, à Alger.

MM.

PALLMANN (*Hans* Adolf), à Zollikon (Suisse).
FLÜCKIGER (*Gottlieb*), à Berne (Suisse).
JORET (François-Louis-*Georges*-Jules), O. ✻, à Amiens.
. . . .

SECTION X. — *Anatomie et Zoologie* (10).

PEYERIMHOFF DE FONTENELLE (Marie-*Paul* DE), O. ✻, à Paris.
ANGEL (*Paul*-Albert), ✻, à Paris.
BEAUCHAMP (Charles-Alfred-*Paul* MARAIS DE), ✠, à Paris.
POLICARD (*Albert*), O. ✻, ✠, à Paris.
HARRISON (*Ross Granville*), à New Haven (Connecticut).
KEILIN (*David*), à Cambridge (Angleterre).
HUXLEY (*Julian* Sorell), à Londres.
DAWIDOFF (*Constantin*), à Sceaux (Seine).
VANDEL (*Albert*-Pôl-Marie), ✻, à Toulouse.
BEER (*Gavin Rylands de*), à Londres.

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie* (10).

LUMIÈRE (*Auguste*-Marie-Louis-Nicolas), G. O. ✻, à Lyon.
HOLMGREN (*Israël*), C. ✻, à Stockholm.
REMLINGER (*Paul*-Ambroise), C. ✻, à Tanger (Maroc).
FLEMING (Sir *Alexander*), C. ✻, à Londres.
BÉRARD (*Léon*-Eugène), C. ✻, à Lyon.
GALLAVARDIN (*Louis*-Bénédict), ✻, à Lyon.
ADRIAN (*Edgar Douglas*), ✻, à Cambridge (Angleterre).
HOUSSAY (*Bernard* Albert), O. ✻, à Buenos-Aires.
HEYMANS (*Corneille* Jean François), à Gand (Belgique).
MOURIQUAND (*Georges*-Émile-Jean-Achille-Paul), O. ✻, à Lyon.

SECTION XII. — *Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie* (6).

WESTGREN (*Arne* Fredrik), à Stockholm.
DEHALU (*Marcel* Jacques Joseph), C. ✻, à Visé (Belgique).
LANGMUIR (*Irving*), à Schenectady (New York).
BRONK (*Detlev* Wulf), à New York.
. . . .
. . . .



COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 JANVIER 1954.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER, PUIS DE M. MAURICE DE BROGLIE.

M. AUGUSTE CHEVALIER, Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1953.

État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1954.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Les fascicules de l'année 1953 ont paru chaque semaine régulièrement.

Les Tables des tomes 232 et 233 (1er et 2e semestres de l'année 1951) sont parues et ces volumes ont été mis en distribution. Les Tables des tomes 234 à 237 sont en préparation.

Le volume des Tables générales pour la période 1895-1910, *Matières*, est en préparation.

Notices et discours. — Le tome 3 est en préparation.

Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835.

Un volume de Tables générales est à l'impression.

Annuaire de l'Académie. — L'Annuaire pour 1954 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

Index biographique des Membres et Correspondants de l'Académie des Sciences. — Une nouvelle édition est à l'impression.

Membres décédés depuis le 1er janvier 1953.

Section de Physique générale. — M. **Jean Becquerel**, le 4 juillet, à Sainte-Marguerite, près de Pornichet, Loire-Inférieure.

Section de Minéralogie. — M. **Emmanuel de Margerie**, le 21 décembre, à Paris.

Section d'Économie rurale. — M. **Emmanuel Leclainche**, le 26 novembre, à Paris.

Académiciens libres. — M. **Justin Jolly**, le 1er février, à Paris.

Membres non résidants. — M. **Jules Haag**, le 16 février, à Besançon; M. **Eugène Bataillon**, 1er novembre, à Montpellier.

Associés étrangers. — M. **Serge Winogradsky**, le 24 février, à Brie-Comte-Robert, Seine-et-Marne;

M. **Maurice Lugeon**, le 24 octobre, à Lausanne (Suisse).

Membres élus depuis le 1er janvier 1953.

Section de Mécanique. — M. **Jean Leray**, le 9 mars, en remplacement de M. **Ernest Vessiot**, décédé.

Section de Physique générale. — M. **Francis Perrin**, le 30 novembre, en remplacement de M. **Jean Becquerel**, décédé.

Section d'Économie rurale. — M. **Philibert Guinier**, le 18 mai, en remplacement de M. **Louis Lapicque**, décédé.

Section d'Anatomie et Zoologie. — M. **Christian Champy**, le 16 mars, en remplacement de M. **Charles Pérez**, décédé.

Académiciens libres. — M. **Paul Bloch-Dassault**, le 15 juin, en remplacement de M. **Justin Jolly**, décédé.

Membres non résidants. — M. **Louis Néel**, à Grenoble, le 29 juin, en remplacement de M. **Jules Haag**, décédé.

Associés étrangers. — M. **Manne Siegbahn**, à Stockholm, le 30 novembre, en remplacement de M. **Serge Winogradsky**, décédé.

Membres à remplacer.

Section de Minéralogie. — M. **Emmanuel de Margerie**, mort à Paris, le 21 décembre 1953.

Section d'Économie rurale. — M. **Emmanuel Leclainche**, mort à Paris, le 26 novembre 1953.

Membres non résidants. — M. **Eugène Bataillon**, mort à Montpellier, le 1er novembre 1953.

Associés étrangers. — M. **Maurice Lugeon**, mort à Lausanne (Suisse), le 23 octobre 1953.

Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1953.

Pour la Section d'Astronomie. — M. **Edwin Hubble**, le 28 septembre, à San Marino (Californie).

Pour la Section de Physique générale. — M. **Robert Andrews Millikan**, le 20 décembre, à San Marino (Californie).

Pour la Section de Chimie. — M. **Arnold Frederick Holleman**, le 11 août, à Bloemendaal (Pays-Bas).

Pour la Section de Minéralogie. — M. **Paul Niggli**, le 13 janvier, à Zurich; M. **Alexandre Bigot**, le 20 avril, à Mathieu (Calvados).

Correspondants élus depuis le 1er janvier 1953.

Pour la Section de Mécanique. — M. **Léopold Escande**, le 22 juin, à Toulouse, en remplacement de M. **Jean Leray**, élu Membre de la Section.

Pour la Section de Géographie et Navigation. — M. **Aimé Coutagne**, le 22 juin, à Saint-Genis-Laval (Rhône), en remplacement de M. **Sven Hédin**, décédé.

Pour la Section de Physique générale. — M. **Louis Néel**, le 23 février, à Grenoble, en remplacement de M. **Hendrik Anthony Kramers**, décédé.

Pour la Section de Chimie. — M. **Hilmar Johannes Backer**, le 23 novembre, à Groningue (Pays-Bas), en remplacement de M. **Paul Karrer**, élu Associé étranger;

M. **Jean Andrieux**, le 23 novembre, à Grenoble, en remplacement de M. **Arnold Frederik Holleman**, décédé.

Pour les Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie (1). — M. **Detlev Wulf Bronk**, le 23 mars, à New York, en remplacement de M. **Frédéric Marguet**, décédé.

Correspondants à remplacer.

Pour la Section de Physique générale. — M. **Louis Néel**, élu Membre de la Section, le 29 juin 1953;

M. **Robert Andrews Millikan**, mort à San Marino (Californie), le 20 décembre 1953.

Pour la Section de Minéralogie. — M. **Paul Niggli**, mort à Zurich, le 13 janvier 1953.

M. **Alexandre Bigot**, mort à Mathieu (Calvados), le 20 avril 1953.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **Philibert Guinier**, élu Membre de la Section le 18 mai 1953.

Pour les Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie (1). — M. **Edwin Hubble**, Correspondant pour la Section d'Astronomie, mort à San Marino (États-Unis), le 28 septembre 1953;

M. **Manne Siegbahn**, élu Associé étranger, le 30 novembre 1953.

M. **Auguste Chevalier**, Président sortant, s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Avant de transmettre à mon éminent successeur, M. Maurice de Broglie, la fonction de Président que vous avez bien voulu me confier l'an dernier, laissez-moi vous remercier pour les vives satisfactions que vous m'avez procurées dans l'exercice de cette charge honorable.

Elle est agréable à remplir quand on est aidé comme je l'ai été constamment par nos dévoués Secrétaires perpétuels et par un Vice-Président très actif et obligeant qui eut la bienveillance de me remplacer quand mon état de santé ne me permettait pas d'assister régulièrement à nos séances.

Permettez-moi tout d'abord de vous adresser mes meilleurs vœux de nouvelle année, pour vos familles, pour vos collaborateurs. Nous souhaitons tous que les travaux de l'Académie, à laquelle nous nous dévouons de

(1) Décision du 20 février 1950.

notre mieux, continuent à se développer pour le progrès de toutes les sciences et pour la grandeur de notre patrie.

En votre nom et au mien, je remercie spécialement nos Secrétaires perpétuels, MM. Louis de Broglie et Robert Courrier, pour l'accomplissement de la tâche écrasante et dévouée qu'ils ont à remplir en dirigeant notamment toutes les publications de l'Académie et principalement les Comptes rendus des travaux présentés à nos séances hebdomadaires, travaux qui sont ensuite distribués et échangés très rapidement dans le monde entier et qui font connaître dans tous les pays l'œuvre scientifique accomplie par la France dans la période difficile que nous traversons en ce moment.

A ces travaux publiés ne se limitent pas les tâches qui incombent à l'Académie des Sciences. Il faut aussi que nous suivions les progrès accomplis dans notre pays par la recherche scientifique et nous devons répartir nos prix, hélas ! fort diminués, aux travailleurs les plus méritants; malgré la modestie de ces prix au point de vue financier, ils sont toujours très appréciés. Enfin quelques-uns d'entre nous doivent désormais se rendre chaque année à des Congrès scientifiques internationaux, à des Conférences ou à des enquêtes qui se tiennent non seulement en Europe ou aux États-Unis mais aussi parfois dans des pays extrêmement éloignés. C'est le devoir de la France et de notre Compagnie d'envoyer des représentants et des chercheurs dans toutes ces réunions qui ont lieu de nos jours sur tous les points du globe et parfois même jusqu'aux Antipodes. C'est au cours d'un tel voyage scientifique que succomba, il y a deux ans, notre illustre Confrère, M. Lyot. Tout à l'heure vous entendrez notre confrère M. Roger Heim qui revient du Pacifique.

Qu'il me soit permis de remercier aussi nos dévoués secrétaires, M. et Mme Pierre Gauja et leurs collaboratrices et collaborateurs, ainsi que tous leurs aides, pour les services qu'ils nous rendent constamment.

Je prie M. Maurice de Broglie de vouloir bien occuper le fauteuil du Président et je félicite mon excellent ami du Muséum, M. Louis Fage, de sa nomination de Vice-Président. A tous les deux vont nos bons souhaits, notre confiance et notre amitié.

En prenant la Présidence, M. **Maurice de Broglie**, s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Je suis certain d'être l'interprète des trois divisions de l'Académie que vous avez appelées il y a quatre ans, à participer à tous les scrutins, en vous remerciant de cet acte de bienveillance équité. C'est aussi, pour la première

fois aujourd'hui, qu'un représentant de la division des membres libres peut accéder à l'honneur de prendre la présidence. Je voudrais joindre à notre reconnaissance l'expression de mes remerciements personnels pour la sympathie que vous m'avez témoignée en me choisissant pour exercer cette haute fonction, à laquelle la liste de mes prédécesseurs assure un indiscutable éclat.

Depuis un an, en suivant de plus près vos débats, j'ai pu reconnaître l'autorité de l'éminent botaniste auquel je succède et apprécier le dévouement de M. Auguste Chevalier qui, après une longue carrière consacrée à l'étude et au développement de nos territoires d'outre-mer dont il connaît si bien les habitants et les ressources, a tenu à les parcourir jusqu'à un âge où d'autres se seraient contentés de les regarder de loin. Cette même énergie, il l'a mise au service du bureau de notre Académie, sans prendre le repos auquel ses longs et brillants services lui donnaient bien droit; permettez-moi de lui présenter, de votre part, nos affectueux remerciements.

Comme M. Chevalier, le nouveau vice-président qui prend place au bureau est un explorateur des grands espaces de la Terre; mais ce ne sont pas les végétaux, ce sont les êtres vivants de la mer qui l'ont attiré. Zoologiste et biologiste éminent, M. Louis Fage, comme professeur au Muséum et à l'Institut océanographique s'est illustré par des travaux de premier ordre. Tout dernièrement, M. Courrier le félicitait du dévouement qu'il ne cessait de montrer pour tout ce qui concerne l'Académie des Sciences; il nous en donne aujourd'hui une nouvelle preuve, je l'en remercie en votre nom.

Une chose m'a frappé dans la physionomie actuelle de nos séances, je ne parle pas du peu de silence avec lequel nous écoutons souvent les communications qui nous sont faites; nous y sommes habitués, et nous savons qu'à côté de ses inconvénients, ce désordre apparent a aussi l'avantage de refléter le plaisir que nous avons à causer ensemble, souvent pour le plus grand profit de l'avenir de notre Compagnie. Peut-être faudrait-il seulement donner un peu plus de solennité à l'accueil que nous faisons aux illustres savants étrangers, dont nous avons l'honneur de recevoir la visite. Une remarque analogue pourrait s'appliquer au cas ou un nouvel élu prend séance.

Ce que j'ai cru également constater, c'est que la présentation au tableau de celles des Notes des *Comptes Rendus* qui sont exposées au cours des séances, se faisait plus rare qu'autrefois. Si l'on retirait les présentations d'Ouvrages, certaines de nos séances seraient assez vides. Cela tient, je crois, à la spécialisation de plus en plus grande des sujets traités — je vous demanderai la permission de revenir tout à l'heure sur ce fait qui est attesté par les très nombreuses rubriques, il y en a aujourd'hui

plus de 250 qui servent au classement des Notes, dans la table de chaque numéro des *Comptes Rendus*.

Chaque discipline a ses méthodes et son langage qui rendent peu intelligibles à ceux qui les écoutent des exposés forcément très brefs des travaux importants que l'Académie reçoit chaque semaine dans ses multiples branches. Il n'y a pas beaucoup de remèdes à cela : c'est un des aspects de la science et de la recherche moderne.

Les *Comptes Rendus* sont parfois l'objet de quelques critiques; on leur reproche de ne comporter que très exceptionnellement des planches, et de n'être pas assez lus parce qu'ils contiennent trop de matières différentes. Les secrétaires perpétuels n'ignorent pas ces imperfections. On pourrait peut-être séparer le recueil en deux parties, mais comment pousser cette division plus loin, au moment où l'interdépendance des diverses disciplines scientifiques se fait plus grande chaque jour.

Les Notes des *Comptes Rendus* figurent dans les publications du type des " science abstracts " qui se publient un peu partout; les auteurs de ces Notes peuvent aussi en envoyer des reproductions aux centres de recherche spécialisés qu'elles intéressent particulièrement et les publications officielles étrangères ne sont pas, non plus, sans défauts.

Néanmoins je suis sûr que nos secrétaires perpétuels accueilleront avec attention les suggestions qui leur seraient adressées pour le perfectionnement des *Comptes Rendus*.

Une commission dont les travaux ne sont pas encore terminés s'est déjà réunie pour examiner comment l'on pourrait moderniser un peu la structure de notre Compagnie. On peut, certes, changer certaines dénominations, partager l'Académie en division des sciences mathématiques et division des sciences naturelles, puisque la division des sciences physiques ne comprend précisément pas la physique, on peut modifier un peu le nom de certaines sections, mais il paraît difficile d'aller beaucoup plus loin.

Il est certain que le nombre des personnes qui s'adonnent avec succès aux diverses sciences, tend beaucoup à augmenter; il n'est pas douteux que de nouvelles disciplines se sont créées. Pour n'en évoquer que quelques-unes, on pourrait citer la microbiologie, la génétique, la radioactivité, la chimie théorique, la chimie physique, l'astronomie cosmique et bien d'autres..., mais comment augmenter le nombre des sections ou celui de leurs membres sans risquer une inflation qui entraîne toujours une dévaluation ? On peut aussi déplorer de voir des savants éminents laissés en dehors parce qu'on ne sait où les placer et l'accroissement de la longévité vient encore compliquer tout cela. Bien que la solution de ces difficultés ne soit pas encore en vue, ce sont des choses auxquelles il faut penser parce qu'un jour, un certain remaniement s'imposera; on oublie

souvent combien est artificiel le morcellement que nos classifications étroites imposent à notre connaissance de la nature.

Il faut aussi noter que le nombre des associés étrangers paraît trop faible par rapport à la contribution grandissante des savants du monde entier.

Enfin je voudrais, pour terminer, faire une remarque qui vise particulièrement les récents développements de la Physique; mais qui, sans doute, se reflète dans d'autres domaines.

Les progrès de la science ont été très grands et très rapides depuis une quarantaine d'années. Comme cela est naturel, il s'en est suivi une certaine confusion, les recherches se sont exercées souvent plutôt en superficie qu'en profondeur, le tassement désirable n'a pas eu le temps de se produire et il faudra, sans doute, attendre encore pour y voir clair. On retrouve là un aspect général des temps actuels où les hommes paraissent déconcertés par tant de bouleversements dont les conséquences sont encore imprévisibles.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès, survenu à San Marino (Californie), le 20 décembre 1953, de M. **Robert Andrews Millikan**, Correspondant pour la Section de physique générale.

Notice nécrologique sur Emmanuel, Marie, Pierre, Martin, Jacquin de Margerie, *Membre de la Section de Minéralogie,* par M. **Charles Jacob**.

Emmanuel, Marie, Pierre, Martin, **Jacquin de Margerie** était né à Paris le 11 novembre 1862. Comme on vous l'a annoncé à la séance du 21 décembre dernier, il s'est éteint au matin du même jour en son domicile, 110, rue du Bac. Le jeudi 24 décembre, vous assistiez, nombreux, à ses obsèques en l'Église Saint-François-Xavier, où, tant de votre part que de celle de la Société géologique de France, j'ai prononcé une allocution dont vont être repris les points essentiels.

Pour comprendre l'orientation initiale, puis le caractère d'une telle existence avec plus de soixante-dix années de labeur scientifique, il n'est point inutile d'en évoquer les ascendances plus ou moins lointaines. Du côté paternel, les Jacquin de Margerie seraient d'origine champenoise, mais dès le XVIIe siècle ceux qui ont marqué, pour fournir à travers huit générations une cohorte de Conseillers d'État, de Magistrats, de Diplomates et aussi d'écrivains, ont gravité autour de Paris. Ce fut le cas de

son père, Eugène, dévoué aux questions sociales et de son oncle Amédée, philosophe, auteur de nombreux écrits politiques et religieux, d'abord Professeur à la Faculté des Lettres de Nancy puis Doyen de celle de l'Institut catholique de Lille. Du côté maternel, l'origine serait nantaise, mais le grand-père, Charles Demion vécut lui aussi à Paris; d'abord modeste apprenti tabellion, il fit par la suite son chemin dans les affaires, notamment en administrant la fortune de tenants de la haute aristocratie.

Ainsi, la prime jeunesse d'Emmanuel, comme celle de ses sœurs et frères, vécut dans un milieu cultivé et pourvu d'une belle aisance matérielle, ce qui permit aux parents de donner à ces enfants une éducation et une instruction entièrement à la maison, avec gouvernantes anglaises et autres possibilités d'acquérir la pratique courante des langues vivantes qui, depuis, lui a tant servi. Autre particularité curieuse : chaque année au premier janvier, on allait au Jardin des Plantes porter des vœux à un vieux parent, Michel Chevreul, Directeur du Muséum, qui, vous le savez, ne devait mourir qu'en 1889, à l'âge de 103 ans. Si, à ces circonstances privilégiées on joint enfin l'habitude dans la haute bourgeoisie de l'époque d'aller aux vacances villégiaturer dans les stations thermales françaises et suisses ou bien sur nos côtes maritimes, on n'a pas à s'étonner que la curiosité très précoce d'Emmanuel se soit éveillée vers la géographie et les sciences naturelles.

A l'âge probablement unique de 15 ans, ce jeune homme assistait en 1878 à la 1re Session, celle de Paris, du Congrès Géologique International. Peu après il entrait à la Société géologique de France, dont, par la suite, il fut deux fois Président. Et bientôt s'amorçait pour lui une lecture immense, un emmagasinement bibliographique de toute ampleur, sans préjudice de l'ambition de faire œuvre plus personnelle.

De ses publications, les deux premières, en 1888, conservent encore de l'intérêt aujourd'hui. L'une, en collaboration avec Albert Heim, le Maître de Zürich, a pour titre : « Les Dislocations de l'Écorce terrestre »; c'est un écrit trilingue avec de bonnes figures, qui n'a pas actuellement d'équivalent mis à jour. L'autre, rédigée avec le futur Général de la Noë, Directeur du Service géographique de l'Armée : « Les Formes du Terrain » a été un travail initiateur en matière de Géographie physique. Tout cela marchait de pair avec d'innombrables analyses bibliographiques fournies à des institutions ou périodiques bien divers, dont certains ont dû leur essor à la ténacité d'E. de Margerie.

Surtout à l'occasion de réunions scientifiques plus ou moins internationales, il fut aussi un voyageur en Eurasie, allant jusqu'au Spitzberg, jusque sur le versant oriental de l'Oural, débordant en Afrique mineure et en Égypte, là jusqu'à Assouan, sans toutefois en dépasser la latitude et sans traverser « la ligne », ce que par la suite, il lui est arrivé de regretter.

Vers l'Ouest, il a franchi trois fois l'Atlantique pour des séjours plus ou moins longs aux États-Unis. Avec sa connaissance des langues et son aménité proverbiale, on soupçonne le nombre et la qualité des relations acquises à travers ces parcours.

Et nous en venons à la phase culminante de la carrière d'E. de Margerie, à savoir la traduction de l'ouvrage génial d'Eduard Suess : « Das Antlitz der Erde », en français : « La Face de la Terre », somme immense d'une bibliographie coordonnée à travers laquelle se démêlent les grandes voies de la géologie moderne. La traduction française comporte trois tomes, le dernier en deux volumes, et elle est accompagnée d'un fascicule de précieuses Tables générales. La publication s'en est échelonnée de 1897 à 1918, ces vingt années traversant ainsi la tragique période de la première guerre mondiale. Sans doute pour une telle édification, qui a rendu tant de services aux lecteurs des langues latines et même aux anglo-saxons et aux allemands, E. de Margerie s'est associé quelques collègues. Il a toutefois assuré lui-même le plus clair de la traduction, a combiné entièrement et mis à jour les références infrapaginales, en même temps que, grâce à la compréhension de son ami Max Leclerc, Directeur de la Librairie Armand Colin, il pouvait illustrer somptueusement l'ouvrage de nombreuses figures et cartes absentes de l'édition allemande. Et nous n'aurions garde d'oublier l'encadrement par une Préface de Marcel Bertrand et un Épilogue de Pierre Termier, qu'on ne relit pas aujourd'hui sans émotion.

Comme fonctions officielles, E. de Margerie n'en a vraiment assuré qu'une : la direction du Service géologique d'Alsace-Lorraine à la Faculté des Sciences de Strasbourg, et cela de 1919 à 1933, ce qui, entre autres, nous a valu en 1930 une très jolie Carte géologique murale en quatre feuilles des départements alors recouvrés.

Depuis sa retraite, les vingt dernières années ont été consacrées par lui à évoquer des souvenirs avec les ressources d'une riche bibliothèque et d'archives personnelles. D'où une nouvelle série de volumes, en tout 2 000 pages in-quarto avec plus de 1 000 figures, celles-ci parfois assez imprévues par des reproductions de portraits et de lettres autographes qui font revivre toute une époque des sciences de la terre. Les quatre premiers tomes s'intitulent : « Critique et Géologie ». On y remarquera le tome III et le tome IV, consacrés respectivement au Jura et aux Régions pyrénéennes, où E. de Margerie avait eu son rôle personnel, à vrai dire dans une période en somme initiale, avant les développements et les mises au point depuis nécessaires. Un dernier ensemble est réservé aux Études américaines, principalement sur les États-Unis. Le tome I en a paru. Le tome II est à l'impression; notre Confrère en a toutefois vu les bonnes feuilles en ses derniers jours, où, luttant avec la mort, il s'inquiétait de laisser la besogne inachevée.

Il ne saurait être question d'énumérer les distinctions qui, de toute part dans l'hémisphère Nord, sont parvenues à E. de Margerie. N'en retenons que deux, et d'abord ce dont il était le plus fier : être d'abord depuis 1923 notre Correspondant, puis en 1939, Membre de la Section de Minéralogie. Avec une constance et une attention exemplaires, vous l'avez vu depuis son retour à Paris en 1933, assister à nos lundis. Le dernier témoignage d'estime lui a été adressé par acclamation d'Alger, sur la proposition de nos Collègues belges, lors de la XIXe Session du Congrès Géologique international à l'automne 1952. Indépendamment du rappel de sa présence à la Ier Session, était aussi soulignée une heureuse initiative d'E. de Margerie, avec la mise en route à Bruxelles en 1922 d'une Carte géologique au 5 000 000e de l'Afrique. Comme pour toutes les entreprises internationales, la réalisation en a connu des vicissitudes et ce n'est précisément qu'à Alger que, grâce notamment au Bureau d'études géologiques et minières coloniales dirigé par l'Ingénieur des Mines, Fernand Blondel, que ce beau document en neuf feuilles a pu être présenté après l'achèvement de sa première édition.

Dans notre hommage, nous n'aurions garde d'omettre enfin un rappel essentiel. En 1903, E. de Margerie s'était marié avec Mlle Renée Ferrer. Sans soulever indiscrètement aucun voile ni rechercher du côté de l'épouse des ancestralités comme pour son époux, il peut bien être ici fait allusion à leur intérieur, notamment rue du Bac, où ont été reçus de nombreux français et étrangers. Le climat y était empreint d'autant de charme que de distinction et d'intelligence, très sensibles pour ceux qui, à travers vents et marées, au cours des cinquante dernières années et sans prétendre dicter des lois à l'univers, ont conservé une foi tenace dans les destinées de notre patrie.

Notice nécrologique sur Robert Andrews Millikan, *Correspondant pour la Section de Physique générale,* par M. **Maurice de Broglie.**

L'Académie des Sciences vient de perdre le plus ancien de ses Correspondants pour la Section de Physique, en même temps que l'un des Physiciens qui contribuèrent à fonder les bases de la Physique moderne au début du XXe siècle, à cette époque, placée au point de départ des découvertes fondamentales, auxquelles, cette science doit le renouvellement de son aspect.

Robert Andrews Millikan, né en 1868, est mort, à San Marino, en Californie, le 20 décembre 1953, à plus de 85 ans; ses premières recherches ont débuté vers 1908 dans un laboratoire américain que dirigeait l'illustre Michelson. L'école des physiciens anglais de Cambridge avait alors mis en évidence l'existence d'une charge électrique négative élémentaire qui confirmait l'existence de ces électrons négatifs que les théoriciens avaient

postulés depuis quelque temps déjà pour rendre compte de nombreux résultats expérimentaux; mais la mesure exacte de cette charge, basée sur la considération d'un seul corpuscule, restait encore à déterminer, en même temps qu'il importait de montrer expérimentalement qu'elle ne pouvait s'accroître que par des quantités discrètes et égales d'électricité.

Déjà, il avait été possible de montrer, comme je l'avais fait un peu auparavant par l'examen direct des fumées et des brouillards à l'ultramicroscope, que les corpuscules que l'on examinait ainsi individuellement pouvaient, en présence d'agents ionisants, acquérir brusquement des charges électriques et se mouvoir dans un champ électrostatique. Il restait à réaliser un dispositif permettant d'isoler un corpuscule et de déduire du mouvement qu'il prendrait dans un champ donné, la valeur exacte de la charge qu'il avait reçue.

Ce fut l'œuvre de Millikan, il réussit à observer au microscope par éclairage latéral, de très petites gouttes liquides stables, d'environ 0,1 μ de diamètre, tombant très lentement dans l'air, dans un champ électrostatique vertical, à cause de leur faible poids et de la viscosité du gaz. Lorsque cette atmosphère contient des ions, la goutte peut en capter un ou plusieurs et, en ajustant convenablement le champ électrique, on peut accélérer la chute, la ralentir ou même l'arrêter. C'est ainsi qu'il put démontrer clairement la nature atomique de la charge électrique dans une série de célèbres expériences.

La mesure exacte de cette charge élémentaire fut rendue difficile parce que la viscosité n'était pas très bien connue et il fallut plusieurs années avant d'obtenir des résultats satisfaisants. L'importance de la mesure de cette constante naturelle fondamentale, valut au Physicien américain le prix Nobel en 1913.

Pendant la guerre de 1914, Millikan rendit de grands services à l'armée de son pays et retourna ensuite à son laboratoire de Chicago, pour y poursuivre des recherches sur la détermination exacte de la constante de Planck.

L'étude des spectres des rayons X venait de se développer; non seulement elle avait prolongé le domaine des radiations électromagnétiques vers les longueurs d'onde extrêmement courtes, mais encore elle avait pu descendre très loin dans la direction de l'ultraviolet. Il restait encore cinq ou six octaves à gagner pour effectuer la liaison avec l'ultraviolet, déjà connu à travers une région que devaient combler plus tard Holweck et Dauvillier.

Millikan avait organisé le laboratoire Norman Bridge de Pasadena; il entreprit de prolonger l'ultraviolet plus loin que ses prédécesseurs. Avant lui, Schumann et Lyman avaient poussé l'exploration de ces longueurs d'onde d'abord jusqu'à 1200 Å puis jusqu'à 500 Å. Millikan employa une nouvelle source de radiations, en utilisant des étincelles très courtes

jaillissant dans un très bon vide, entre des électrodes métalliques, sous une tension très élevée. Ces radiations étaient étudiées, dans le vide naturellement, au moyen d'un réseau concave d'un type nouveau, qui permit d'obtenir le spectre d'une vingtaine d'éléments dans une région s'étendant jusqu'à 136 Å en gagnant ainsi deux octaves dans la direction des rayons X très mous. Les derniers travaux de Millikan furent consacrés aux rayons cosmiques dont l'étude commençait à se préciser; il émit d'ingénieuses hypothèses sur leur nature et sur leur origine mais il fallut attendre encore longtemps pour arriver à la connaissance que l'on en a aujourd'hui. On ne doit pas oublier que c'est au laboratoire Norman Bridge qu'Anderson fit ses mémorables expériences qui conduisirent à la découverte de l'électron positif.

Millikan avait été élu Correspondant pour la Section de Physique générale, le 7 décembre 1925. Il eût certes, bien mérité de figurer parmi nos Associés étrangers.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Symboles pour les particules fondamentales.* Note (*) de M. **Louis Leprince-Ringuet.**

Cette Note résume les suggestions de plusieurs physiciens pour la désignation des diverses particules ou types de particules depuis les mésons légers (π et μ) jusqu'aux mésons lourds et aux particules instables plus lourdes que le nucléon.

A la suite du Congrès International sur les rayons cosmiques, tenu à Bagnères de Bigorre en juillet 1953, plusieurs physiciens [1] se sont mis d'accord pour proposer un certain nombre de symboles pour désigner les particules fondamentales. En effet, avec le développement très rapide de cette branche de la physique, un grand nombre de nouvelles désignations ont été introduites dans la littérature scientifique et ne sont pas toujours très cohérentes. Certains symboles comme π, μ, τ, désignent des espèces déterminées de particules, d'autres comme ρ, σ, ont été utilisés pour décrire spécialement un comportement phénoménologique.

Différents auteurs ont appelé la même particule par des noms différents, ou bien ont attaché des significations différentes aux mêmes symboles : parfois, la signification d'un symbole a changé d'une année sur l'autre. Pour donner un exemple, la lettre grecque $\varkappa$ a été utilisée au début pour décrire un méson lourd qui s'arrête dans l'émulsion et ensuite se désintègre en donnant une seule particule ionisante, puis la lettre latine K a remplacé

(*) Séance du 21 décembre 1953.

[1] E. Amaldi, C. D. Anderson, P. M. S. Blackett, W. B. Fretter, L. Leprince-Ringuet, B. Peters, C. F. Powell, G. D. Rochester, B. Rossi et R. W. Thompson.

la lettre grecque $\varkappa$ pour la description phénoménologique indiquée ci-dessus, alors que la lettre grecque $\varkappa$ prenait une signification physique plus définie, celle d'un méson lourd qui se désintègre en une particule chargée et deux particules neutres. Cependant la lettre K est parfois utilisée aussi pour désigner toute particule chargée plus lourde que le méson π et plus légère que le proton, le mode de désintégration étant inconnu. Comme autre exemple, la particule neutre de masse environ 1000 fois la masse de l'électron qui se désintègre en deux mésons π, a été appelée soit V^0, soit V^0_2, soit V^0_4, alors que certains auteurs ont utilisé le V^0_2 pour désigner toute particule V^0 différente de celle appelée V^0_1.

Il nous a semblé que, pour éviter la confusion, le moment était favorable pour s'entendre sur une coordination des symboles utilisés pour indiquer les particules fondamentales ou les groupes de particules fondamentales. Nos suggestions spécifiques sont indiquées dans le tableau ci-après.

Nous proposons d'abord de diviser les particules fondamentales en trois groupes selon leur masse et désigner chaque groupe par une lettre latine. Nous suggérons aussi le nom « hypéron » pour une particule de masse intermédiaire entre celle du neutron et celle du deutéron.

Nous suggérons ensuite d'utiliser les lettres grecques pour indiquer les particules bien définies (masse, mode de désintégration, spin...) opposées à des groupes de particules. Nous notons que ce genre de désignation a été utilisé largement dans le passé (pour γ, μ, ν, π, etc.). Nous ne proposons pas cependant de changer les symboles acceptés pour le proton (p) ou le neutron (n). Nous suggérons enfin de rendre plus précise la classification phénoménologique déjà en usage, qui a pour base l'observation du processus de désintégration (événements V ou S).

Classification de particules.

A. — *Groupes de particules.*

Mésons légers (mésons L) : mésons π, mésons μ, ou tout autre méson plus léger qui pourrait être découvert.

Mésons lourds (mésons K) : toutes les particules plus lourdes que les mésons π et plus légères que les protons.

Hypérons (particules Y) : toutes les particules avec masse intermédiaire entre celle du neutron et celle du deutéron (cette définition peut être modifiée si des particules fondamentales plus lourdes que les deutérons sont découvertes).

B. — *Noms de baptême.*

On utilisera les lettres grecques majuscules pour les hypérons et les minuscules pour les mésons.

1° *Hypérons :*

Λ^0 : particule appelée précédemment V^0_1 et caractérisée par le schéma de désintégra-

tion $\Lambda^0 \rightarrow p + \pi^-$. Si il apparaît (comme c'est suggéré par certains résultats) qu'il y a des particules avec ce schéma de désintégration, mais différentes valeurs de Q, elles peuvent être désignées par différents indices.

Λ^+ : la contre-partie positive du Λ^0 avec deux schémas possibles de désintégration :

$$\Lambda_1^+ \rightarrow n + \pi^+, \qquad \Lambda^+ \rightarrow p + \pi^0.$$

L'existence de ces particules est suggérée par des expériences récentes.

2° *Mésons lourds :*

$\tau \rightarrow 3\pi$ (considéré comme certain).

$\varkappa \rightarrow \mu + 2$ particules neutres (considéré comme très probable; cependant la nature des produits neutres est encore inconnue).

$\chi \rightarrow \pi + 1$ particule neutre (considéré comme probable; la nature de la particule neutre est inconnue).

θ^0 : particule appelée précédemment V^0, V_2^0, V_4^0, caractérisée par le schéma de désintégration $\theta^0 \rightarrow \pi^\pm + (\pi^\mp$ ou $\mu^\mp)$.

S'il apparaît (comme c'est suggéré par certains résultats) qu'il y a des particules avec ce schéma de désintégration et différentes valeurs de Q, elles peuvent être désignées par différents indices.

C. — *Catégories phénoménologiques.*

Événement V : phénomène qui peut être interprété comme la désintégration en vol d'un méson K ou d'une particule Y. Subdivisions :

Événement V^0, désintégration d'une particule neutre;

Événement V, désintégration d'une particule chargée.

Événement S : phénomène qui peut être interprété comme la désintégration au repos ou l'interaction nucléaire au repos d'une particule K chargée ou d'une particule Y.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Action de la lumière sur les solutions des tribromures d'iridium et de rhodium tripyridinés*-1.2.6. Note de M. **Marcel Delépine**,

Les complexes bromés en solution chloroformique se décomposent à la lumière comme les composés chlorés correspondants, c'est-à-dire en perdant une molécule de pyridine en 2, donnant ainsi un radical Ir (ou Rh)Py_2Br_3 qui se polymérise ou subit quelques réactions avec le milieu ambiant.

Dans des recherches antérieures, j'ai montré que la lumière décomposait les solutions du trichlorure d'iridium tripyridiné-1.2.6 ([1]), ([2]), ([3]) et du dérivé rhodié correspondant ([4]). Sans pousser aussi loin les investigations, j'ai examiné le cas des dérivés bromés.

Comme le dérivé $IrPy_3Br_3$ ne semblait pas avoir été déjà préparé, je me le suis procuré en chauffant à l'autoclave vers 130° pendant 1 h 30 mn une solution comprenant 6 g

([1]) M. Delépine, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1156.

([2]) *Ibid.*, 233, 1951, p. 1533.

([3]) *Ibid.*, 234, 1952, p. 1721.

([4]) *Ibid.*, 236, 1953, p. 1713.

de $IrBr_6Na_3$, 12 OH_2 en 100 g d'eau avec 6 g de pyridine; après refroidissement, il se dépose des cristaux rougeâtres que l'on essore, lave avec un peu d'alcool puis d'éther; on en récolte de 2 g à 2,50 g; la liqueur jaune surnageante ne sera pas examinée ici. Les cristaux récoltés constituent principalement un mélange des deux tribromures possibles avec pyridine en 1.2.6 et 1.2.3 (*voir* les numérotations dans les Notes I et II). On les épuise par le chloroforme; celui-ci se colore en rouge orangé, tandis que restent insolubles (ou très peu solubles) des cristaux jaunes. La solution chloroformique évaporée à l'air laisse déposer des cristaux rouge orangé du dérivé 1.2.6. On y a trouvé 28,4 % d'Ir au lieu de 28,8 calculé. Ces cristaux sont solubles à la température ordinaire dans environ 125 parties de chloroforme, 66 parties de chlorure de méthylène, solubles aussi dans le tétrachlorure d'acétylène, très peu solubles dans l'alcool ou l'éther; celui-ci précipite la solution chloroformique saturée.

Les cristaux jaunes représentent vraisemblablement le dérivé tripyridiné 1.2.3. Leur analyse a donné les résultats suivants : perte à 100°, 14,7 %; sur le produit séché : Ir % 29,0; Br % 35,6 au lieu de respectivement Ir, 28,8 et Br 35,8 pour $IrPy_3Br_3$ La perte correspond à une molécule de $CHCl_3$ pour la formule $IrPy_3Pr_3 + CHCl_3$ (calc. 15,14). Ce produit se dissout à chaud dans la pyridine et en recristallise.

Action de la lumière sur $IrPy_3Br_3$ 1.2.6 *dans* $CHCl_3$. — Par exposition au soleil la solution (0,8 %) donne rapidement un dépôt vert olive clair cristallisé en petites aiguilles pennées souvent groupées en étoiles, contenant du solvant combiné qui ne s'échappe que partiellement à 100° (5 %), davantage à 150° (8 %); il n'est même pas certain que tout soit chassé, car le dosage de l'halogène donne encore un rapport at. d'halogène/at. d'iridium plus grand que 3. Quoiqu'il en soit, le dépôt contient plus d'iridium, 29,8 % après chauffage à 100°, 30,8 % après chauffage à 150°, que le produit initial (28,8 %). Le chiffre 29,8 n'est pas loin de correspondre à $(IrPy_2Br_3)_2 + CHCl_3$; calculé 29,6. A 150° il y aurait encore moins de chloroforme. Ce qu'il faut retenir, c'est que le radical supposé $IrPy_2Br_3$ fixe ici du chloroforme; un dosage spécial a montré qu'il y avait bien du chlore en plus du brome.

Dans le chloroforme insolé séparé du précipité olive, on a trouvé, en la précipitant par l'acide dipyridinotétrachlorhydrique $[IrPy_2Cl_4]H$, la pyridine libérée dans une proportion de plus de 80 % de la théorie. La réaction dominante est bien $IrPy_3Br_3 = IrPy_2Br_3 + Py$.

Pour le moment, les autres modalités de réactions : addition d'eau, d'acide chlorhydrique, etc., n'ont pas été expérimentées. Il est probable qu'on retrouverait, mais atténuées, celles qui ont été relatées pour le dérivé chloré, car il semble que la formation et l'insolubilisation de $(IrPy_2Br_3)n$ soient très rapides.

Action de la lumière sur $RhPy_3Br_3$ *en* $CHCl_3$. — Les données relatives à cette action sont tirées de quelques Notes inédites que me remit Pierre Poulenc lors de sa Thèse de Doctorat ès sciences. On trouvera dans cette dernière ([5]) la préparation de complexes tripyridinés $RhPy_3Br_3$. L'un d'eux, plus soluble

([5]) P. Poulenc, *Ann. de Chim.* (11e série), 4, 1935, p. 617.

dans le chloroforme (0,8 % environ), donne des solutions qui se troublent en quelques minutes à la lumière solaire, alors qu'à l'obscurité la décomposition est très lente; il se forme un précipité brun, tandis que la liqueur se décolore presque complètement; le précipité essoré, lavé avec un peu de chloroforme, analysé aussitôt que possible; répond à la composition $(RhPy_2Br_3)_2$, $CHCl_3$, c'est-à-dire que, lui aussi, représente une association avec le chloroforme; séché à 130°, il contient % : Rh, 20,65; Br, 47,6 au lieu de respectivement 20,55 et 47,9 pour $RhPy_2Br_3$. Le produit initial a donc perdu de la pyridine. D'ailleurs, une partie de celle-ci est captée par le tribromure non décomposé et se retrouve dans le produit de l'évaporation du chloroforme sous forme de bromure de rhodium dibromotétrapyridiné $Br[RhBr_2Py_4]$.

Dans deux des Notes précédentes ([3]), ([4]), il a été mentionné que la lumière de l'arc électrique ou de la lampe à mercure provoque les décompositions envisagées. Je puis ajouter que celle d'une ampoule d'éclairage domestique peut remplir le même but. Par exemple, une lampe de 100 watts à filament de tungstène placée à une quinzaine de centimètres au-dessus de tubes contenant des solutions chloroformiques (aussi bien d'autres solvants, comme CH_2Cl_2, $C_2H_2Cl_4$) provoque un trouble avec $IrPy_3Cl_3$ en 30 mn; avec $IrPy_3Cl_3+ClH$, en 20 mn; avec $IrPy_3Br_3$, en 15 mn; avec $RhPy_3Cl_3$ en 10 mn. La température ne dépasse pas 38-40°. Ces conditions permettent, dans une certaine mesure, d'opérer en tout temps.

VIROLOGIE. — *Sur un procédé de culture* in vitro *du virus de la vaccine*. Note de MM. **Gaston Ramon, Rémy Richou, Jean-Pierre Thiéry, Louis Salomon** et Mme **Léone Salomon**.

Ainsi que nous l'avons mentionné à différentes reprises et en particulier dans une Note antérieure ([1]), il est étrange qu'après tant de progrès en microbiologie, on en soit encore réduit, notamment en France, à utiliser comme vaccin antivariolique, la pulpe vaccinale obtenue par raclage de la peau de la Génisse soumise quelques jours auparavant à l'inoculation, par scarification, de virus jennerien. La « vaccine » ainsi préparée recèle une quantité plus ou moins abondante d'impuretés microbiennes de toutes sortes, dont certaines peuvent se montrer pathogènes.

Aussi, comme nous l'avons annoncé dans notre Note précédente sur ce même sujet, avons-nous eu l'idée de chercher à produire le vaccin antivariolique non plus chez la Génisse, d'après la technique en usage depuis toujours, mais en cultivant *in vitro*, le virus de la vaccine, dans des milieux analogues à ceux anciennement ou récemment préconisés pour la culture

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2023.

du virus aphteux ([2]), mais modifiés et spécialement adaptés par nous, au virus de Jenner.

Après de nombreux essais préliminaires qui seront relatés ailleurs, et dans lesquels nous avons utilisé des milieux à base de fragments soit de peau de fœtus de bovin, soit de testicule de taureau ou de lapin, soit de peau et de testicule en mélange, fragments mis en suspension dans du tyrode additionné ou non de sérum, ou bien dans du liquide céphalo-rachidien et dans du liquide amniotique de bovidés, notre choix s'est porté sur les milieux renfermant de la peau de fœtus de bovin divisée en menus fragments mis en suspension tantôt dans du liquide amniotique de fœtus, tantôt dans du liquide céphalo-rachidien de bovidés.

La source de virus vaccinal consistait en un broyat de testicule de lapin inoculé au préalable *in situ* avec ce virus ([3]). L'ensemencement du milieu se faisait à partir de dilutions différentes de ce broyat, sous le volume de 1 cm^3 pour 9 cm^3 de milieu de culture. Après des temps d'incubation variables à 37°, les cultures sont soumises au broyage, centrifugées et titrées, chez le Lapin, quant à leur pouvoir de provoquer la pustule vaccinale.

Les titrages sont effectués de la façon suivante : des dilutions à des taux divers du liquide surnageant après centrifugation sont injectées, sous le volume de 0,25 cm^3, dans le derme de lapins blancs préalablement épilés. Les réactions sont notées le 7e jour après l'injection et traduites en unités infectantes ou réactionnelles.

Voici relatés, à titre d'exemples, quelques-uns de nos essais avec les résultats qu'ils ont fournis.

Premier essai. — La suspension initiale de virus a été diluée au 1/100e et au 1/10 000e : 0,25 cm^3 de chacune de ces dilutions renfermait respectivement entre 1000 et 10 000 et entre 100 et 1000 unités infectantes. Des flacons contenant 9 cm^3 du milieu composé de fragments de peau et de liquide amniotique, ont été ensemencés avec 1 cm^3 de chacune des dilutions de la suspension de virus. Le virus a été titré le 2e, le 4e et le 6e jours dans les cultures et dans la dilution de virus ayant servi à l'ensemencement et maintenue pendant le même temps à la température de 37°. Les résultats sont résumés dans un tableau (tableau I).

Ces résultats montrent que la multiplication du virus atteint son maximum le 4e jour de culture : son titre passe de + 1000 — 10 000

([2]) *Voir* notamment M. S. Frenkel et G. M. Van Waveren, *Bulletin Off. internat. des Epizooties*, nos 9-10, 1935, p. 807; J.-A. Thomas, J.-P. Thiéry, L. Salomon, Mme L. Salomon et J.-P. Thiéry, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 506.

([3]) Il s'agissait d'une souche de virus vaccinal dite souche Nélis, due à M. Vaisman.

à + 100 000 — 1 million d'unités infectantes dans l'une des cultures et de + 100 — 1000 à + 10 millions d'unités dans l'autre.

TABLEAU I.

Milieu de culture.	Temps de culture. 2 jours.	4 jours.	6 jours.
Peau + L. Amniotique (virus d'ensemencement au 1/100)..	100 000 (*)	+ 100 000-1 million	100 000
Peau + L. Amniotique (virus d'ensemencement au 1/10 000)	+ 1000-10 000	+ 10 millions	+ 100 000-1 million
Témoin (virus au 1/100)......	— 1000	— 1000	— 1000
Témoin (virus au 1/10 000)....	— 1000	— 1000	— 1000

(*) Doses infectantes.

Deuxième essai. — Dans cet essai, le virus a été semé dans un milieu peau + liquide amniotique après avoir été dilué au 1/100e, au 1/10 000e et au 1/1 000 000e. Des titrages ont été effectués le 4e jour dans les cultures et dans les dilutions de virus ayant servi à l'ensemencement et maintenues pendant le même temps à 37° (tableau II).

TABLEAU II.

Dilution du virus d'ensemencement.	Titre des dilutions du virus d'ensemencement.	Titre du virus dans les cultures le 4e jour.	Titre des dilutions ayant servi à l'ensemencement et maintenues à 37°.
1/100..........	+ 100 000-1 million	+ 100 millions	— 10
1/10 000........	+ 1000-10 000	+ 100 »	— 10
1/1 000 000.....	+ 100-1000	1 000 000	— 10

Dans toutes les cultures, le virus s'est multiplié d'une façon considérable, de 1000 à 10 000 fois. Cette multiplication apparaît d'autant plus nette que dans les dilutions témoins ayant servi à l'ensemencement, le virus finit par disparaître (— 10 unités infectantes le 4e jour).

Troisième essai. — Dans cet essai, nous avons effectué avec un virus d'origine testiculaire titrant 1 million d'unités, une série de passages, tous les quatre jours, sur les milieux composés soit de peau et de liquide céphalo-rachidien, soit de peau et de liquide amniotique (tableau III).

Il apparaît donc possible d'effectuer des passages répétés du virus de la vaccine. Que le milieu utilisé renferme du liquide céphalo-rachidien ou du liquide amniotique, il y a culture dans les deux cas, avec un avantage pour l'un ou l'autre des milieux selon les passages.

On notera que le titre obtenu au 10e passage atteint ou dépasse 10 millions d'unités, alors que le virus de départ se trouve à ce moment dilué à 1/2 500 000 000 000e, ce qui indique, en définitive, un taux de multiplication très élevé.

TABLEAU III.

	Dilution du virus de départ.	Peau + L. C. R. (titré en unités le 4e jour de culture).	Peau + L. Amniotique (titré en unités le 4e jour de culture).
Mise en culture...	1/250	+10 millions	10 millions
1er passage	1/2500	10 000	—1000
2e »	1/25 000	+10 000–100 000	+10 000–100 000
3e »	1/250 000	+1 million	»
4e »	1/2 500 000	+100 000–1 million	+1 million–10 millions
5e »	1/25 000 000	1 million	10 millions
6e »	1/250 000 000	+100 millions	+10 millions–100 millions
7e »	1/2 500 000 000	+100 000–1 million	» »
8e »	1/25 000 000 000	10 millions	+1 million–10 millions
9e »	1/250 000 000 000	+1 million–10 millions	+10 millions–100 millions
10e »	1/2 500 000 000 000	+10 millions–100 millions	10 millions

En *conclusion* il ressort des essais ici rapportés et de bien d'autres encore, qu'il est possible d'obtenir *in vitro*, une production très abondante du virus de la vaccine, bactériologiquement pur, en utilisant un milieu à base de fragments de peau de fœtus bovin en suspension dans du liquide amniotique ou dans du liquide céphalo-rachidien de bovidés.

Nous étudions présentement les propriétés du virus vaccinal ainsi obtenu et en premier lieu ses propriétés antigènes et immunisantes, nous proposant, en outre, pour éviter les accidents de vaccine généralisée et d'encéphalite post-vaccinale que l'on observe parfois en utilisant la pulpe vaccinale de la Génisse, de rechercher la possibilité d'atténuer ce virus et même de le transformer en anavirus, conformément au programme que nous nous sommes tracé et que nous avons exposé dans une Note préliminaire (1).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'autoxydation des aldéhydes à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge; mise en évidence d'un composé intermédiaire (moloxyde).* Note (*) de MM. **Émile Briner** et **Philippe de Chastonay.**

Le mécanisme de l'autoxydation des aldéhydes a fait l'objet de nombreux essais et interprétations, portant notamment sur la nature du (1) ou des corps intermédiaires intervenant avant la formation de l'acide, terme ultime de l'autoxydation.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2023.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) Le peracide, de formation attestée par l'analyse chimique, est considéré quelquefois comme le seul corps intermédiaire définissable.

Sans partir d'idée préconçue, nous avons recherché si des corps intermédiaires, d'une certaine persistance, pourraient être décelés par des méthodes autres que l'analyse chimique. A cet effet, nous nous sommes adressés à la spectrographie d'absorption infrarouge, qui se prête particulièrement bien à l'étude des systèmes en voie de transformation.

Il s'agissait tout d'abord de constater si, sur les spectres d'absorption infrarouge des aldéhydes, soumis à l'autoxydation, apparaissent des bandes d'absorption autres que celles appartenant à l'aldéhyde lui-même, à l'acide et au peracide correspondants. Or, dès nos premiers essais ([2]) sur l'aldéhyde benzoïque, nous avons reconnu une bande nouvelle répondant à la fréquence 1 270 cm^{-1}, ce qui atteste bien un corps nouveau. Nous avons alors porté plus spécialement notre attention sur l'évolution de cette bande, en la suivant parallèlement à celle de certaines des bandes du peracide et de l'acide, au fur et à mesure de l'autoxydation, puis après arrêt de celle-ci.

Sur la figure, les courbes A et B de transmission se rapportent, A, à la bande nouvelle, et B, à l'une (de fréquence 1 110 cm^{-1}) des bandes caractéristiques de l'acide perbenzoïque. Ces courbes ont été obtenues en faisant circuler dans une solution d'aldéhyde benzoïque dans CCl_4 un courant d'oxygène renfermant 1 % d'ozone, agissant comme catalyseur d'autoxydation.

Au début de l'essai, courbes 1, il n'y a pas d'absorption à 1270 et 1 110 cm^{-1}; après une autoxydation de 5 mn, courbes 2, la bande nouvelle est déjà marquée, alors que l'absorption est encore inappréciable à 1 110 cm^{-1}; après 15 mn, courbes 3, la bande 1270 cm^{-1} s'est fortement accrue, et un épaulement, à 1 110 cm^{-1}, indique l'apparition du peracide; après 45 mn, courbes 4, la bande du corps nouveau s'est encore accentuée et celle du peracide est très marquée. En opérant de la même façon, mais sans addition d'ozone dans le courant d'oxygène, des évolutions semblables ont été observées; mais elles comportent des durées beaucoup plus longues.

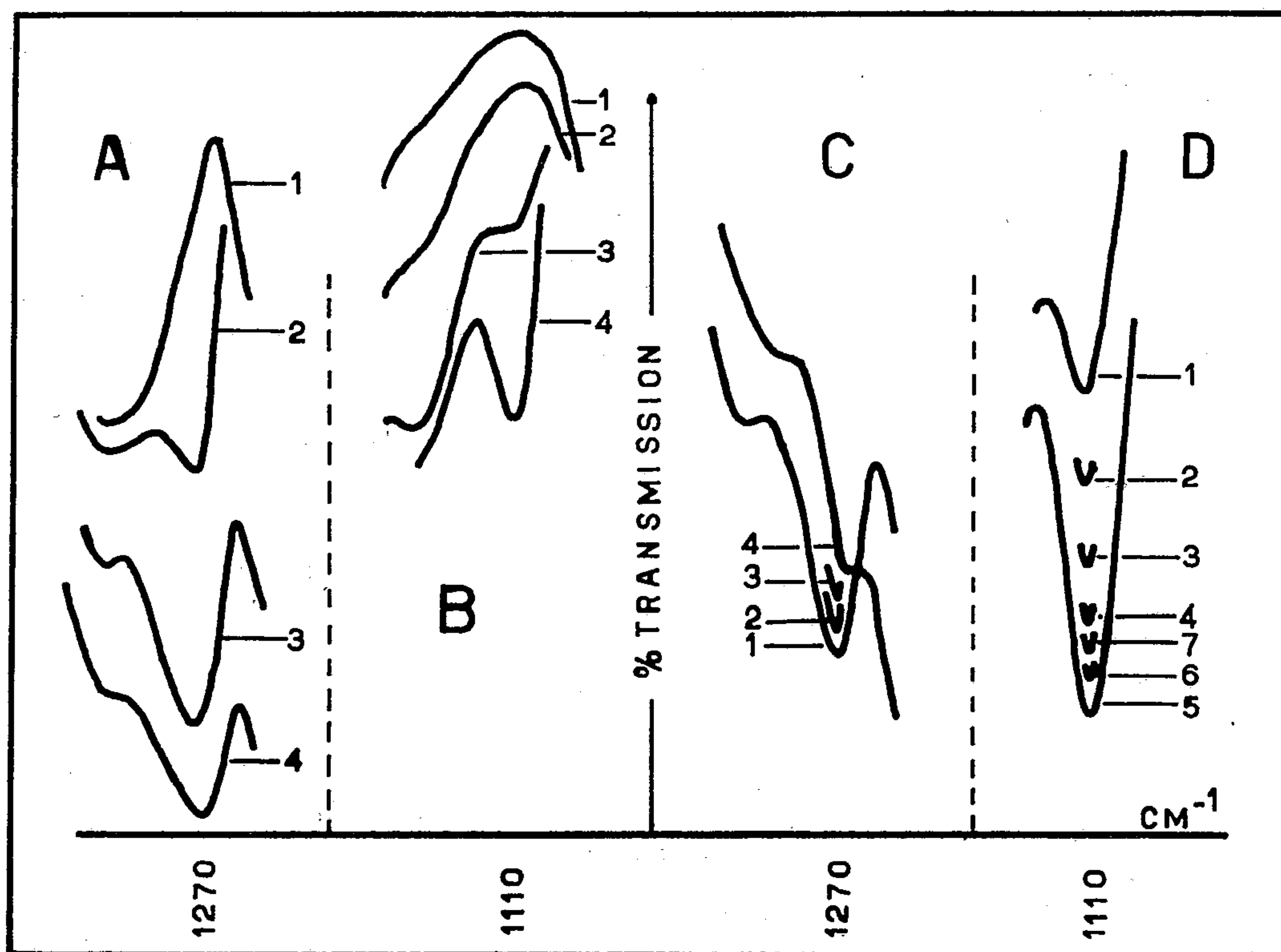
L'étude de l'évolution des bandes 1270 et 1 110 cm^{-1}, a été poursuivie en arrêtant l'autoxydation après une heure, par suppression du courant gazeux. Les résultats sont représentés par les courbes C et D, 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 se rapportant respectivement aux temps 0, 10, 30, 60, 120, 180 et 240 mn, après l'arrêt de l'autoxydation. Les bandes C (1 270 cm^{-1}), et corrélativement les concentrations du corps nouveau, diminuent rapidement; mais les bandes D, marquant les concentrations du peracide, s'accroissent d'abord, et diminuent ensuite, en raison de la réaction du peracide avec l'aldéhyde.

De toutes ces données spectrographiques, on a pu conclure que le corps intermédiaire, représenté par la bande nouvelle, a pris naissance avant celle du péracide, et que sa concentration a augmenté pendant l'autoxydation, pour diminuer dès l'arrêt de celle-ci, par suite de son isomérisation en peracide ([3]).

([2]) Ils ont été effectués avec le concours de M. H. Paillard, chef de Travaux de Chimie physique à l'Université de Genève.

([3]) Des mesures calorimétriques, dont les résultats seront exposés dans une prochaine publication ont montré que la formation du corps nouveau est endothermique, alors que son isomérisation est exothermique.

Or, ces caractéristiques répondent bien à celles du corps instable, désigné du nom de moloxyde, dont la formation a été souvent admise comme premier stade de l'autoxydation des aldéhydes.



Du point de vue de la cinétique chimique, sont à considérer la formation du moloxyde, puis son isomérisation en peracide et enfin la réaction du peracide sur l'aldéhyde. De ces trois réactions, seule l'isomérisation du moloxyde (après l'arrêt de l'autoxydation) se déroule d'une façon indépendante. Comme l'isomérisation est une réaction du premier ordre, les relations à appliquer sont :

$$kT = ln\,2 \quad \text{et} \quad \Theta = \frac{1}{k} = \frac{T}{ln\,2},$$

où k désigne la constante de vitesse, T, la période (ici le temps après lequel la concentration du moloxyde est réduite à la moitié de sa valeur au moment de l'arrêt de l'autoxydation) et Θ, la durée de vie moyenne des molécules du moloxyde. Quant aux concentrations du moloxyde, leurs variations, qui sont proportionnelles à celles de la densité optique D, sont déduites, par la relation $D = (\log I_0/I)$, des transmissions, mesurées pour I_0 et I, sur le spectrogramme.

Voici les résultats trouvés pour la série d'essais cités plus haut : $k = 0,025$, $T = 28$ mn et $\Theta = 40$ mn ([1]).

M. **Roger Heim** s'exprime en ces termes :

Délégué par l'Académie des Sciences, avec M. Théodore Monod, pour représenter notre compagnie au VIII[e] Congrès International scientifique du Pacifique, qui se tenait à Manille du 16 au 28 novembre 1953, je voudrais traduire ici l'impression très favorable qu'a laissée dans le souvenir de chaque congressiste cette importante manifestation internationale, remarquablement préparée par nos collègues philippins, et à laquelle présidaient l'autorité souriante du D[r] Vidal A. Tan et l'inlassable dévouement du secrétaire général, le D[r] D. Patrocinio Valenzuela.

La délégation française, à laquelle se joignaient MM. Paul Rivet, Gilbert Ranson, ainsi que les représentants du Viet-Nam et de la France aux États associés, MM. Édouard Saurin, André Vialard-Goudou, Bernard Groslier, Guy Moréchand, L. Roger, René Serène, R. Aretas, Phan Bien Tam, Nguyen Quang Trinh et Vu Van Chuyen, a participé brillamment aux travaux des diverses sections du Congrès, qui fusionnait avec " the Fourth Far-Eastern Prehistory Congress ".

Parmi les nombreuses résolutions qui ont clôturé cette manifestation, il convient de retenir celles qui concernent : l'établissement d'un Institut international de Géophysique aux Iles Hawaï (qui deviendrait le centre d'investigation des problèmes relatifs à la chimie, à la physique et aux mathématiques pour le sol, la mer et l'atmosphère), le développement des mesures sur le magnétisme dans l'Océan Pacifique, les dispositions propres à augmenter, en Indonésie, les observations permanentes sur l'activité de l'Anak Krakatoa, l'augmentation du nombre de stations d'études des radiations solaires, l'amélioration des méthodes de mesures des précipitations et des courants aériens, la création de nouvelles stations de ballons pilotes, et de celles où seraient réunies des indications précises sur les précipitations dans leurs rapports avec les exigences des agricultures locales. Nous mentionnerons encore le vœu qu'une organisation intergouvernementale soit établie pour les recherches d'océanographie dans les régions indo-pacifiques, l'espoir en un développement des recherches relatives à l'exploitation des ressources marines, à la valeur nutritive des herbes, légumes et plantes vivrières, à l'édification de cartes phytogéographiques traduisant la répartition de végétaux caractéristiques dans

([1]) Des valeurs, obtenues dans des conditions variées, seront données dans les publications détaillées, où seront exposés aussi les résultats d'essais ayant porté sur d'autres aldéhydes.

le domaine pacifique. La section d'hygiène publique et de nutrition s'est préoccupée vivement des problèmes posés par la schistosomiase, la filariose, l'éléphantiasis, la tuberculose, le béribéri, les poisons de flèche. Les forestiers se sont penchés vers les problèmes posés par la reforestation de la sylve intertropicale et des savanes à *Imperata*. Le symposium sur le riz et sur les graves questions que suscitent l'importance alimentaire de celui-ci, les améliorations de sa culture, la lutte contre les maladies qui l'affectent, a obtenu un succès qu'il a partagé avec le colloque sur l'industrie de la noix de coco.

Mais je voudrais insister ici sur la réussite des débats propres à la section de Conservation où, une fois de plus, le cri d'alarme a été lancé devant la destruction des animaux sauvages, l'amenuisement du couvert végétal, la disparition de la forêt dont les territoires du Pacifique sont le siège, face à une population grossissante. De nouvelles listes d'espèces d'animaux et de plantes à protéger d'urgence, si on veut éviter leur disparition définitive, ont été élaborées. Un vœu a été présenté dans l'espoir que les troupes américaines d'occupation limiteront les dégats auxquels les habitats naturels sont exposés de leur fait.

Mais la plus intéressante discussion en ce domaine concerne une confrontation, faite sur le terrain même où s'édifie l'important barrage d'Ambuklao, sur le fleuve Agno, dans le centre de l'Ile de Luzon, discussion qui réunissait une vingtaine de spécialistes de divers pays, botanistes, forestiers, géographes, pédologues, et les représentants de la Société à laquelle la construction de cet ouvrage avait été confiée. Après avoir parcouru, en automobile, et survolé en avion la région mise en exploitation hydroélectrique, les participants, parmi lesquels j'avais le grand plaisir de me trouver, engagèrent à Baguio, sous la présidence de M. Julian Huxley, une controverse d'un haut intérêt où le point de vue de chacun était défendu ou critiqué. Ainsi furent mis en lumière les dangers qu'un tel ouvrage, malgré les précautions prises, pouvait exercer sur une érosion grandissante, et les mesures qu'on devait opposer à celle-ci. Cette réunion, qu'avait suscitée M. J. Harold Coolidge, est la première application du vœu adopté à Caracas, en 1952, lors de l'Assemblée technique de l'Union Internationale pour la Protection de la Nature, et qui proposait la création, dans chaque pays ou groupe de pays, d'un comité d'experts qui examinerait les conséquences que les grands ouvrages peuvent exercer sur la protection des sols et sur le manteau végétal, et les mesures aptes à limiter de tels effets. Il est souhaitable qu'une telle initiative se répète et peut-être que notre Académie s'en préoccupe dans notre pays.

J'ajoute que j'ai cru bon de proposer au Conseil scientifique du Pacifique, au nom de la France, que nous abandonnions au profit du Viet-Nam le deuxième siège que notre pays possédait jusqu'ici au sein de ce Conseil

au titre de l'Indochine. Cette suggestion a été adoptée, et le chef de la délégation du Viet-Nam a remercié en termes émus notre pays du geste qui associera plus étroitement au sein du Conseil du Pacifique le délégué de la France et celui de l'État associé.

En principe, le IXe Congrès International du Pacifique aura lieu dans quatre ans à Bangkok.

Avant de nous rendre aux Philippines, nous avions pu, M. Théodore Monod et moi-même, défendre auprès du Gouvernement Viet-namien la position de notre Académie désireuse d'être associée étroitement au contrôle de l'activité scientifique de l'Institut Océanographique de Nhatrang, où nous nous sommes rendus. Une fois de plus, nous avons rencontré auprès du Gouvernement de l'État associé le plus cordial esprit de collaboration et l'espoir que des jeunes savants français viendront régulièrement poursuivre des recherches dans cet Institut, dont la situation est remarquable. L'accord relatif à la désignation d'un Membre de l'Académie des Sciences et d'un suppléant au sein du Conseil de l'Institut Océanographique de Nhatrang a été définitivement entériné. Déjà, nous avons désigné notre confrère, M. Louis Fage, pour nous représenter à ce propos, et M. Théodore Monod comme Membre suppléant.

Après mon séjour aux Philippines, j'ai pu me rendre au Japon selon la demande de la Direction des Relations culturelles. Je me contenterai de dire ici aujourd'hui que l'accueil que j'ai rencontré auprès des personnalités scientifiques japonaises était empreint d'un rare accent d'amitié et de confiance. Nos collègues de l'Académie du Japon, notamment, ont reçu votre délégué au cours d'une réunion intime et charmante, avec les marques d'une sympathie dont je n'ai jamais découvert ailleurs la même chaleur, et qui traduisaient un hommage profond rendu à la science française et à notre Académie. Je voudrais assurer notre compagnie, et l'opinion française, de la signification exceptionnelle de cet intérêt que portent à notre pays, à nos artistes, à nos littérateurs, à nos hommes de science, à nos techniciens, l'élite japonaise, et aussi le peuple japonais, qui souhaitent ardemment — et en donnent actuellement mille preuves — que nos deux civilisations, rapprochées plus étroitement, permettent de contribuer efficacement à la défense de l'esprit.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie l'*Annuaire pour l'an* 1954 publié par le Bureau des Longitudes.

M. **René Garnier** fait hommage à l'Académie du tome I : *Cinématique du point et du solide, composition des mouvements*, de son *Cours de Cinématique*. Troisième édition, revue et augmentée.

M. **Henri Villat** dépose sur le Bureau de l'Académie le fascicule CXXV du *Mémorial des sciences mathématiques* qu'il dirige : *Les problèmes de totalisation se rattachant aux laplaciens non sommables*, par W. J. Trjitzinsky.

CORRESPONDANCE.

M. **Maurice Allègre** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *La vie et l'œuvre de Jules Haag*, par Pierre Mesnage.

2° *Fantaisies et Paradoxes mathématiques*, par E. P. Northrop.

3° *Lumière et sources lumineuses*, par H. Piraux.

4° *Bulletin de l'Académie polonaise des Sciences*, Classe deuxième, Vol. I, n° 1.

5° *Société des amis de la Bibliothèque Nationale et des grandes bibliothèques de France*. Notice documentaire.

THÉORIE DES GROUPES. — *Irréductibilité des représentations induites des groupes de Lie*. Note de M. **François Bruhat**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Nous conservons les hypothèses et notations des n°s 1 et 2 de notre Note précédente ([1]). Nous supposerons désormais qu'il n'existe dans G qu'un nombre *fini* de doubles classes mod Γ. Pour chaque double classe $P=\Gamma x\Gamma$, il existe alors un ouvert Ω de G, réunion de doubles classes, tel que P soit une sous-variété fermée de Ω. Soit $\mathfrak{T}$ l'espace des distributions sur Ω, de support contenu dans P et vérifiant dans Ω la condition (A) de ([1]). *Le nombre d'entrelacement* $I(U^\alpha, U^\beta)$ ([2]) *est au plus égal à la somme des dimensions des différents espaces* $\mathfrak{T}$.

L'espace $\mathfrak{T}$ est isomorphe à l'espace $\mathfrak{V}$ des distributions sur $\Omega'=\Omega x^{-1}$, de support contenu dans $V=Px^{-1}$ et vérifiant :

$$(A')\qquad d\mathrm{T}(\xi z\eta^{-1})=\overline{\lambda(\xi)}\,\mu(x^{-1}\eta x)\,d\mathrm{T}(z)$$

pour tout $\xi\in\Gamma$, $\eta\in\Gamma_1=x\Gamma x^{-1}$. Soit $\Gamma_x=\Gamma\cap\Gamma_1$ et $\tilde{\Gamma}_x$ le sous-groupe de $\Gamma\times\Gamma_1$ formé des éléments (ξ,ξ) avec $\xi\in\Gamma_x$. L'application $(\xi,\eta)\to\xi^{-1}\eta$ applique $\Gamma\times\Gamma_1$ sur V et V est ainsi isomorphe comme variété à l'espace homogène à droite $(\Gamma\times\Gamma_1)/\tilde{\Gamma}_x$.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1478.

([2]) i. e. la dimension de l'espace des opérateurs d'entrelacement.

2. Soit W un voisinage ouvert suffisamment petit de l'unité e de G. Soient $D'_1, D'_2, \ldots, D'_p, D_1, D_2, \ldots, D_q, p+q$ champs de vecteurs analytiques dans W, formant en tout point de W une base de l'espace vectoriel tangent à G, les D'_i formant une base de l'espace tangent à V en tout point de $V \cap W$. On peut alors ([3]) mettre dans W toute distribution $T \in \mathcal{V}$ sous la forme

$$(1) \qquad T = \sum_{|l| \leq r} (-1)^{|l|} D^l T_l,$$

la somme étant étendue à toutes les dérivations transversales à V,

$$D^l = D_1^{l_1} D_2^{l_2} \ldots D_q^{l_q}, \qquad \text{avec} \quad |l| = l_1 + l_2 + \ldots + l_q \leq r,$$

ordre transversal de T dans W et les T_l étant des extensions à W de distributions définies sur $V \cap W$. D'autre part, pour ξ, η, z assez voisins de e, la translation $z \to \xi^{-1} z \eta$ définit une tranformation sur les dérivations D^l,

$$(2) \qquad D^l[f(\xi^{-1} z \eta)] = \sum_{|m| \leq |l|} \sum_{|n| \leq |l| - |m|} \rho^l_{m,n}(\xi^{-1} z \eta;\, \xi, \eta)\, (D'^n D^m f)(\xi^{-1} z \eta).$$

En comparant (A′), (1) et (2) on obtient

$$\overline{\lambda(\xi)} \mu(x^{-1} \eta x)\, d\mathrm{T}_m(z) = \sum_{|m| \leq |l| \leq r} \sum_{|n| \leq |l| - |m|} (-1)^{|n|} d\Big[D'^n \Big(\rho^l_{m,n}(z;\, \xi, \eta) T_l(\xi z \eta^{-1}) \Big) \Big].$$

D'où pour $|m| = r$,

$$d\mathrm{T}_m(\xi^{-1} z \eta) = \overline{\lambda(\xi^{-1})} \mu(x^{-1} \eta^{-1} x) \sum_{|l| = r} \rho^l_{m,0}(\xi^{-1} z \eta;\, \xi, \eta)\, d\mathrm{T}_l(z).$$

D'autre part : soit H un groupe de Lie, h un sous-groupe fermé, e l'élément neutre, $x \to \dot{x}$ l'application canonique de H sur l'espace homogène à droite H/h. Soit U (resp. U′) un voisinage ouvert de $\dot{e}$ (resp. e) dans H/h (resp. h).

Lemme. — *Soit $\vec{T}$ une distribution non nulle sur* U, *à valeurs dans un espace vectoriel de dimension finie* E *et soit* $M(\dot{x}, y)$ *une fonction indéfiniment différentiable sur* $U \times U'$, *à valeurs dans l'espace des opérateurs de* E, *telles que l'on ait pour $\dot{x}$ (resp. y) suffisamment voisin de $\dot{e}$ (resp. e),*

$$(3) \qquad d\vec{T}(\dot{\widehat{xy}}) = M(\dot{x}, y)\, d\vec{T}(\dot{x}).$$

il existe un élément $\vec{u} \neq 0$ dans E *tel que* ([4])

$$M(\dot{e}, \xi) \vec{u} = \frac{\rho_h(\xi)}{\rho_H(\xi)} \vec{u}$$

pour tout $\xi \in h$ suffisamment voisin de e ([5]).

([3]) L. Schwartz, *Théorie des distributions*, I, p. 101 ; Hermann, 1950, Paris.

([4]) Nous notons $\rho_H(x)$ le facteur constant par lequel est multipliée une mesure de Haar à droite sur le groupe H quand on la translate à gauche par un élément x de H.

([5]) On montre également que, si $\dot{x} \to k(\dot{x})$ est une section indéfiniment différentiable

Or, on peut considérer les T_l pour $|l| = r$ comme une distribution $\vec{T}$ sur un voisinage de $\dot{e}$ dans $(\Gamma \times \Gamma_1)/\tilde{\Gamma}_x$ identifié à V, à valeurs dans l'espace vectoriel F_r à $\binom{q+r-1}{r}$ dimensions : $\vec{T}$ vérifie alors (3) en prenant $H = \Gamma \times \Gamma_1$, $h = \tilde{\Gamma}_x$ et $M =$ l'opérateur de matrice $\left(\overline{\lambda(\xi^{-1})}\, \mu(x^{-1}\eta^{-1}x)\, \nu^l_{m,0}(\xi^{-1}z\eta;\, \xi,\, \eta)\right)$ dans F_r : on déduit du Lemme que s'il existe dans $\mathcal{V}$ un élément d'ordre transversal exactement r, il existe dans F_r un élément $\vec{u} = (u^l) \neq 0$ avec, pour tout $\xi \in \Gamma_x$, $\alpha(\xi)\, \overline{\beta(x^{-1}\xi x)}\, \vec{u} = V_r(\xi)\, \vec{u}$, $V_r(\xi)$ étant l'opérateur de matrice

$$\left((\rho(\xi)\, \rho(x^{-1}\xi x))^{\frac{1}{2}}\, \rho_{\Gamma_x}(\xi)^{-1}\, \nu^l_{m,0}(e;\, \xi,\, \xi)\right).$$

Autrement dit, *si la représentation* $\alpha(\xi)\,\overline{\beta(x^{-1}\xi x)}$ *de* Γ_x *n'est contenue pour aucun* $r \geq 0$ *dans la représentation* $V_r(\xi)$ *de* Γ_x *dans* F_r, *l'espace* $\mathcal{V}$ *est réduit à* $\{0\}$.

Théorème 1. — *Si pour tout* $x \in G$ *et tout entier* $r \geq 0$, *la représentation* $\alpha(\xi)\,\overline{\beta(x^{-1}\xi x)}$ *de* $\Gamma_x = \Gamma \cap (x\Gamma x^{-1})$ *n'est pas contenue dans la représentation* $V_r(\xi)$ *de* Γ_x *dans* F_r, *alors* $I(U^\alpha, U^\beta) = 0$.

Théorème 2. — *Si pour tout* x *de* G *n'appartenant pas à* Γ, *et tout* $r \geq 0$, *la représentation* $\alpha(\xi)\,\overline{\alpha(x^{-1}\xi x)}$ *n'est pas contenue dans la représentation* $V_r(\xi)$ *de* Γ_x, *la représentation induite* U^α *de* G *est irréductible.*

Les raisonnements précédents montrent en effet que si T est associée à un opérateur d'entrelacement de U^α avec elle-même, le support de T est contenu dans Γ. Les propriétés de *continuité* de T entraînent alors (parce que Γ est un *sous-groupe*) que T est l'extension à G d'une distribution sur Γ vérifiant $dT(\xi_0\xi) = \overline{\lambda(\xi_0)}\, dT(\xi)$. On montre alors facilement que T est bien déterminée à un facteur constant près, donc que $I(U^\alpha, U^\alpha) = 1$.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Épreuve économique permettant de choisir entre deux hypothèses.* Note (*) de M. **Maurice Dumas**, présentée par M. Émile Borel.

Nous avons indiqué dans une Note récente [1] sur quelles bases théoriques il était possible d'organiser une épreuve devant permettre de choisir entre deux hypothèses, dans des conditions particulièrement économiques du point de vue du nombre des essais nécessaires, en moyenne, pour qu'une décision puisse

de H fibré par h au-dessus de U (section qui existe toujours si U est assez petit) et si $d\dot{x}$ est la mesure quasi-invariante sur U associée à cette section (*cf.* G. W. Mackey, *Ann. Math.*, 55, 1952, p. 101), on a $d\vec{T}(\dot{x}) = M^{-1}(\dot{x}, k(\dot{x})^{-1})\, \vec{u}\, d\dot{x}$.

(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1628.

être prise; il s'agit en l'occurrence d'une épreuve séquentielle obtenue en généralisant la théorie de Wald au cas des épreuves pouvant être dites exhaustives en ce sens que les prélèvements tendent à épuiser le lot soumis à l'épreuve.

L'application de la règle proposée soulève une difficulté pratique, à savoir celle de la détermination des lignes d'acceptation (ligne A) et d'élimination (ligne E) dans le plan des x (nombre des noirs) et des y (nombre des blancs). Il nous est apparu que cette difficulté pouvait être, en fait, négligée, grâce au raisonnement qui suit. Nous rappelons les notations : l'hypothèse $H_i (i = 1$ ou $2)$ est caractérisée par u_i blancs dans le lot d'effectif U; les risques jugés tolérables sont :

(1) Probabilité d'éliminer H_1 quand H_1 est vraie $\leqq \alpha$.

(2) Probabilité d'accepter H_2 quand H_2 est vraie $\leqq \beta$.

On obtient les points de la ligne A en cherchant par tâtonnement les valeurs entières de x et de y pour lesquelles les quantités suivantes encadrent $1/\beta$; pour E, ces mêmes quantités doivent encadrer α :

$$\frac{C_{x+y}^{x} C_{U-x-y}^{u_1-y}}{C_U^{u_1}} \frac{C_U^{u_2}}{C_{x+y}^{x} C_{U-x-y}^{u_2-y}} = \frac{u_1!(U-u_1)!}{u_2!(U-u_2)!} \frac{(u_2-y)!(U-u_2-x)!}{(u_1-y)!(U-u_1-x)!}.$$

Pour une première approximation des lignes A et E, on peut écrire :

$$\beta\lambda_A^{u_2-u_1} = \frac{\lambda_E^{u_2-u_1}}{\alpha} = \frac{u_2!(U-u_2)!}{u_1!(U-u_1)!} \simeq \left(\frac{u_2 - \frac{u_2-u_1-1}{2}}{U-u_1-\frac{u_2-u_1-1}{2}} \right)^{u_2-u_1} = \left[\frac{\frac{u_1+u_2+1}{2}}{U-\frac{u_1+u_2-1}{2}} \right]^{u_2-u_1}$$

$$\frac{(u_2-y)!}{(u_1-y)!} \frac{(U-u_2-x)!}{(U-u_1-x)!} \simeq \left(\frac{\frac{u_1+u_2+1}{2} - y}{U - \frac{u_1+u_2-1}{2} - x} \right)^{u_2-u_1}.$$

Ainsi A et E sont respectivement voisines des droites :

$$y_A = \lambda_A x_A + \frac{u_1+u_2+1}{2} - \lambda_A \left[U - \frac{u_1+u_2-1}{2} \right],$$

$$y_E = \lambda_E x_E + \frac{u_1+u_2+1}{2} - \lambda_E \left[U - \frac{u_1+u_2-1}{2} \right].$$

Ces deux droites se rencontrent au point de coordonnées

$$x = U - \frac{u_1+u_2-1}{2}, \qquad y = \frac{u_1+u_2+1}{2}.$$

Exemple :

$$U = 15, \quad u_1 = 3, \quad u_2 = 6, \quad \alpha = \beta = 0,10.$$

$$f_1 = 10, \quad g_1 = 0,10.$$

$$\lambda_A^3 = \frac{10}{11} = 0,969^3, \qquad \lambda_E^3 = \frac{0,10}{11} = 0,209^3.$$

$$y_A = 0,969 x_A - 5,669, \qquad y_E = 0,209 x_E + 2,701.$$

Ces deux droites attirent l'attention sur les points suivants :

	Ligne A.				Ligne E.	
x..............	6	7	8	9	0	1
y..............	0	1	2	3	3	3

Le calcul des rapports de vraisemblance en tous les points du plan des x, y, confirme que les points notés font partie des lignes A et E, mais conduit en outre à ajouter à la droite E le point $x = 2$, $y = 3$.

La théorie de Wald (non exhaustive) appliquée aux données correspondantes, soit :

$$p_1 = 0,20, \qquad p_2 = 0,40, \qquad \alpha = \beta = 0,10$$

conduit aux droites :

$$y_A = 0,415\, x_A - 3,15, \qquad y_E = 0,415\, x_E + 3,15$$

nettement moins avantageuses du point de vue économique que celles auxquelles conduit la théorie exhaustive exposée plus haut, étant donné qu'elles sont extérieures aux parties utiles de ces dernières, du fait à la fois des positions relatives de leurs points de rencontre avec les axes de coordonnées et de leurs pentes respectives.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Problèmes de dépouillements.* Note de M. **Pierre Dufresne**, présentée par M. Émile Borel.

Le résultat final d'un scrutin est supposé connu ; il s'agit de calculer la probabilité pour que pendant toute la durée du dépouillement une condition déterminée (ou un ensemble de conditions déterminées) ait été constamment vérifiée.

Objets appartenant à deux familles seulement. — Dans la collection à dépouiller les nombres des objets appartenant aux familles A et B sont respectivement désignés par a et par b.

I. *La probabilité pour que durant tout le dépouillement le nombre d'objets sortis appartenant à la famille* A *ne soit jamais inférieur de plus de* $(m-1)$ *unités au nombre d'objets sortis appartenant à la famille* B *est égale à*

$$1 - \frac{a!\,b!}{(a+m)!\,(b-m)!}.$$

On suppose $m > 0$ et également $a > b - m$ (dans le cas contraire la probabilité serait nulle) et $b \geqq m$ (dans le cas contraire la probabilité serait égale à 1).

II. *La probabilité pour que durant tout le dépouillement les deux conditions suivantes soient simultanément réalisées :*

le nombre des objets sortis de la famille A *ne soit jamais inférieur de plus de* $(m-1)$ *unités au nombre des objets sortis de la famille* B.

et le nombre des objets sortis de la famille B *ne soit jamais inférieur de plus de* $(r-1)$ *unités au nombre d'objets sortis de la famille* A *est égale à :*

$$\frac{N}{\dfrac{(a+b)!}{a!\,b!}}, \qquad \text{avec} \quad N=\frac{(a+b)!}{a!\,b!}-S+T-U+V;$$

$$S=\frac{(a+b)!}{(a+m)!\,(b-m)!}+\frac{(a+b)!}{(a+2m+r)!\,(b-2m-r)!}+\ldots$$
$$+\frac{(a+b)!}{(a+km+[k-1]r)!\,(b-km-[k-1]r)!}+\ldots$$
$$+\frac{(a+b)!}{(a+m+[s-1]r)!\,(b-sm-[s-1]r)!}.$$

s étant le plus grand nombre entier ne rendant pas négative la différence $b-sm-[s-1]r$.

$$T=\frac{(a+b)!}{(a+m+r)!\,(b-m-r)!}+\frac{(a+b)!}{(a+2m+2r)!\,(b-2m-2r)!}+\ldots$$
$$+\frac{(a+b)!}{(a+km+kr)!\,(b-km-kr)!}+\ldots+\frac{(a+b)!}{(a+tm+tr)!\,(b-tm-tr)!}.$$

t étant le plus grand nombre entier ne rendant pas négative la différence $b-tm-tr$.

$$U=\frac{(a+b)!}{(a-r)!\,(b+r)!}+\frac{(a+b)!}{(a-2r-m)!\,(b+2r+m)!}+\ldots$$
$$+\frac{(a+b)!}{(a-kr-[k-1]m)!\,(b+kr+[k-1]m)!}+\ldots$$
$$+\frac{(a+b)!}{(a-ur-[u-1]m)!\,(b+ur+(u-1]m)!}.$$

u étant le plus grand nombre entier ne rendant pas négative la différence $a-ur-[u-1]m$

$$V=\frac{(a+b)!}{(a-r-m)!\,(b+r+m)!}+\frac{(a+b)!}{(a-2r-2m)!\,(b+2r+2m)!}+\ldots$$
$$+\frac{(a+b)!}{(a-kr-km)!\,(b+kr+km)!}+\ldots+\frac{(a+b)!}{(a-vr-vm)!\,(b+vr+vm)!}.$$

v étant le plus grand nombre entier ne rendant pas négative la différence $a-vr-vm$.

On suppose $m>0$, $r>0$, $a>b-m$ (dans le cas contraire la probabilité serait nulle) et $b>a-r$ (dans le cas contraire la probabilité serait nulle)

Objets appartenant à un nombre quelconque de familles. — Dans la collection à dépouiller les nombres des objets appartenant aux familles A, B, C, ..., N sont désignés respectivement par a, b, c, ..., n.

III. *La probabilité pour que, durant tout le dépouillement, le nombre des objets sortis de la famille* A *soit constamment supérieur à celui des objets sortis de la famille* B, *le nombre des objets sortis de la famille* B *constamment supérieur à*

celui des objets sortis de la famille C, ..., *le nombre des objets sortis de la famille* M *constamment supérieur à celui des objets sortis de la famille* N *est égale à :*

$$\frac{a-b}{a+b}\frac{a-c}{a+c}\frac{a-d}{a+d}\cdots\frac{a-m}{a+m}\frac{a-n}{a+n}\frac{b-c}{b+c}\frac{b+d}{b+d}\cdots\frac{b-m}{b+m}\frac{b-n}{b+n}\frac{c-d}{c+d}\cdots\frac{c-n}{c+n}\cdots\frac{m-n}{m+n}.$$

On suppose $a > b > c > d > \ldots > m > n$ (dans le cas contraire la probabilité serait nulle).

IV. *La probabilité pour que durant tout le dépouillement le nombre des objets sortis de la famille* A *ne soit jamais inférieur à celui des objets sortis de la famille* B, *le nombre des objets sortis de la famille* B *jamais inférieur à celui des objets sortis de la famille* C..., *le nombre des objets sortis de la famille* M *jamais inférieur à celui des objets sortis de la famille* N *est égale à*

$$\frac{a+1-b}{a+1}\frac{a+2-c}{a+2}\cdots\frac{a+(n_1-1)-n}{a+(n_1-1)}\frac{b+1-c}{b+1}\frac{b+2-d}{b+2}\cdots\frac{b+(n_1-2)-n}{b+(n_1-2)}$$
$$\frac{c+1-d}{c+1}\frac{c+2-e}{c+2}\cdots\frac{c+(n_1-c_1)-n}{c+(n_1-c_1)}\cdots\frac{m+1-n}{m+1}.$$

a_1, b_1, c_1, ..., m_1, n_1 *désignent dans cette formule les rangs respectifs des familles* A, B, C, ..., M, N *si elles étaient classées d'après les nombres d'objets sortis à tout moment du dépouillement conformément aux conditions imposées donc* $a_1 = 1$, $b_1 = 2$, $c_1 = 3$, ...

On suppose $a > b-1 > c-2 > \ldots > m-m_1 > n-n_1$ (dans le cas contraire la probabilité serait nulle).

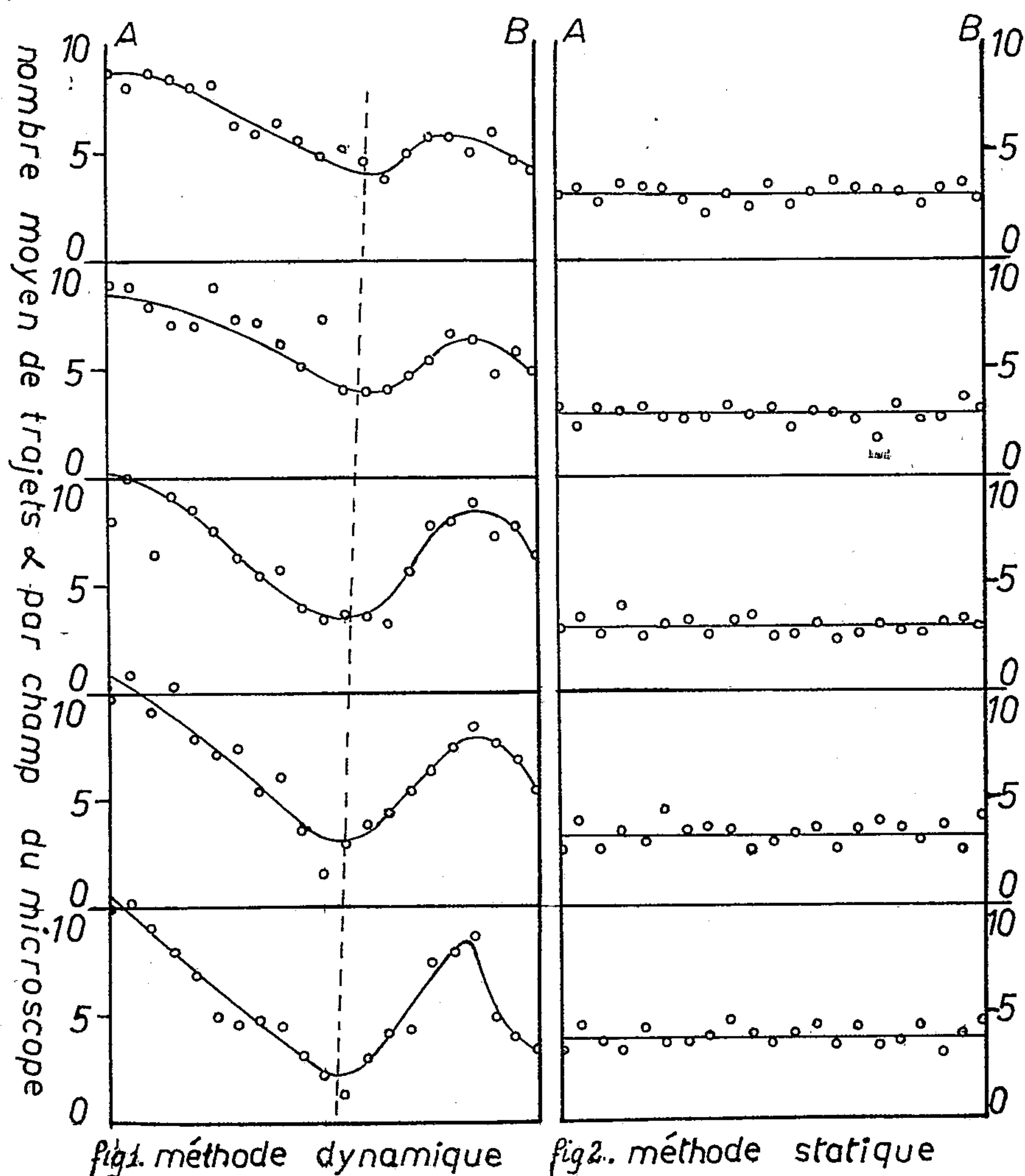
MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Application de la radioactivité à la Mécanique des Fluides expérimentale.* Note (*) de Mme **Arlette Hée** et M. **Paul Keller**, présentée par M. Joseph Pérès.

Origine du travail. — Au cours d'un travail ([1]) sur la radioactivité du ^{40}K, nous avons cherché à obtenir des dépôts de Ra (E + F) aussi réguliers que possible sur des lames de nickel. Ces sources radioactives sont préparées par la méthode des dépôts spontanés basée sur les propriétés électrochimiques du nickel, du RaE et du RaF en solution aqueuse. Les lames de nickel de 6 × 2 × 1/100 cm, dont une face est protégée par de l'araldite, sont placées dans des tubes cylindriques de diamètre légèrement supérieur à 2 cm et renfermant la solution de Ra (E + F). Les lames activées sont alors posées, pendant des temps connus, sur des plaques

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) *Remarques sur la constante de désintégration* β *du* ^{40}K. Note déposée le 30 octobre 1953, à paraître dans les *Annales de Géophysique*, Paris.

photographiques Ilford, qui inscrivent les rayons α émis par la désintégration des atomes de RaF. L'étude de la répartition des rayons α dévoile la répartition des atomes Ra (E + F) au cours du dépôt spontané sur la lame de nickel.



ASPECT HYDRODYNAMIQUE DU PHÉNOMÈNE. — Deux méthodes expérimentales peuvent être utilisées pour obtenir les dépôts actifs.

1° *Méthode dynamique.* — En chimie nucléaire, en vue de favoriser le dépôt, on a l'habitude de faire tourner, dans la région centrale du tube, les lames de nickel autour de leur axe longitudinal médian.

On peut alors admettre que le nombre d'atomes actifs déposés par unité de surface dépend de la quantité de fluide qui, au cours du temps, entre en contact avec la surface de la lame, c'est-à-dire que le nombre d'atomes déposés est fonction de la vitesse locale du fluide.

Les courbes de la figure 1, relatives à une des sources que nous avons étudiées, montrent l'existence d'un minimum situé approximativement au centre des plaques. Ceci s'explique puisque, près de l'axe de rotation, la vitesse du fluide par rapport à la lame est minimum. Ces minimums se trouvent sensiblement sur une droite inclinée qui représente sans doute l'axe de rotation mal centré par rapport à la lame.

Ces courbes mettent aussi en évidence, par leur asymétrie, le bord d'attaque A et le bord de fuite B relatifs à la face activée. En A, la vitesse du fluide est plus grande et le nombre d'atomes déposés y est aussi plus élevé qu'en B. On constate également une légère variation longitudinale traduite par la croissance du rapport maximum-minimum des atomes désintégrés de RaF.

2° *Méthode statique.* — On a obtenu des dépôts réguliers d'atomes en plongeant les lames dans la solution, le temps d'immersion, sans mouvement, étant adapté à la concentration de la solution en ions Ra (E + F). Les courbes de la figure 2 relatives à une des sources préparées dans ces conditions, représentent les variations dans le sens transversal. Elles ne traduisent que les fluctuations radioactives. Les variations, dans le sens longitudinal, ne sont appréciables que dans le cas des concentrations fortes pour lesquelles le temps d'immersion est faible (1 mn).

Conclusion. — Ainsi, un dépôt spontané de radioélément peut mettre en évidence l'existence des courants qui s'établissent dans un fluide au contact immédiat d'un obstacle en mouvement. L'étude de nos diverses sources a montré toute la finesse d'analyse de la répartition des atomes. Pour une étude quantitative complète, il faudrait déterminer la vitesse de rotation de la lame, sa section, son profil et étudier l'effet d'interaction du récipient. Divers dispositifs de lames sur lesquelles se feront les dépôts peuvent être imaginés aisément à ce sujet. Rappelons que M. Louis Sackmann, pour des études portant directement sur la mécanique des fluides, avait mis au point des procédés d'investigation des courants locaux sur des obstacles, en faisant appel, non pas à des phénomènes chimico-radioactifs, mais à des phénomènes chimiques ordinaires [2].

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur une équation vectorielle intégrale dans un espace de Hilbert abstrait.* Note [*] de M. **Roland Guy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On examine, en utilisant la théorie spectrale des opérateurs hermitiens, l'existence des solutions de l'équation (V) ci-dessous et l'on étend des résultats acquis antérieurement [1] au cas où les opérateurs $\mathcal{F}(t, \tau)$ ne sont pas bornés.

---

(2) L. Sackmann, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1313 et 199, 1934, p. 1018.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) R. Guy, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 288; 235, 1952, p. 1194.

1. Soit l'équation vectorielle intégrale :

$$(\mathrm{V}) \qquad x(t)=x^0(t)+\int_{t_0}^{t}\mathcal{F}(t,\tau)\,x(\tau)\,d\tau,$$

où $x(t)$, $x^0(t)$ sont des fonctions vectorielles de la variable scalaire t à valeurs dans l'espace abstrait de Hilbert $(\mathfrak{h})$ et $\mathcal{F}(t,\tau)$ une famille d'opérateurs de $(\mathfrak{h})$ dépendant de deux paramètres.

Premier cas. — Nous supposerons :

a. que $\mathcal{F}(t,\tau)$ est une application de $\mathrm{S}\times\mathrm{S}$ [S intervalle (t_0, t_1) de variation de t et τ] dans l'ensemble $\mathrm{E}(\mathfrak{h})$ des endomorphismes hermitiens de $(\mathfrak{h})$;

b. que $\mathcal{F}(t,\tau)x^0(\tau)$ est intégrable au sens de Bochner ([2]) par rapport à t et τ dans S.

En utilisant la théorie spectrale des opérateurs de $(\mathfrak{h})$, on peut écrire l'approximation d'ordre n :

$$x^{(n)}(t)=\int_{t_0}^{t}\int_{m(t,\tau_n)}^{\mathrm{M}(t,\tau_n)}\lambda(t,\tau_n)\,d[\mathrm{E}_{\lambda(t,\tau_n)}\,x^{(n-1)}(\tau_n)]\,d\tau_n,$$

où $\{\mathrm{E}_{\lambda(t,\tau_n)}\}$ est une famille de projecteurs, dépendant du paramètre réel λ, fonction de t et τ_n et $m(t,\tau_n)$, $\mathrm{M}(t,\tau_n)$ les bornes inférieures et supérieures de la famille $\mathcal{F}(t,\tau_n)$. On montre alors que

$$\mathrm{S}_n(t)=\sum_{j=0}^{n}x^{(j)}(t)$$

tend vers une limite forte

$$\mathrm{S}(t)=\sum_{j=0}^{\infty}x^{(j)}(t).$$

Il est possible de poser pour simplifier $m(t,\tau)=-\mathrm{M}(t,\tau)$. Comme $\mathrm{M}(t,\tau)$ est une fonction bornée de t, τ, il est possible de trouver un nombre $\mathrm{N}\leqq\max\mathrm{M}(t,\tau)$ sur (t_0, t_1). D'autre part, on sait que

$$\|\mathcal{F}x\|^2=\int_{-\mathrm{M}}^{+\mathrm{M}}\lambda^2\,d\,\|\mathrm{E}_\lambda x\|^2$$

et que $-\mathrm{M}\leqq\lambda\leqq\mathrm{M}$; il vient alors successivement par un théorème de Bochner ([2]) et en supposant $\|x^0(t)\|=1$

$$\|x^{(0)}(t)\|^2=1,$$

$$\begin{aligned}\|x^{(1)}(t)\|^2&\leqq\int_{t_0}^{t}\int_{-\mathrm{M}(t,\tau_1)}^{+\mathrm{M}(t,\tau_1)}\lambda^2(t,\tau_1)\,d\,\|\mathrm{E}_{\lambda(t,\tau_1)}x^0(\tau_1)\|^2\,d\tau_1\\&\leqq\int_{t_0}^{t}\mathrm{M}^2(t,\tau_1)\int_{-\mathrm{M}(t,\tau_1)}^{+\mathrm{M}(t,\tau_1)}d\,\|\mathrm{E}_{\lambda(t,\tau_1)}x^0(\tau_1)\|^2\,d\tau_1\\&\leqq\int_{t_0}^{t}\mathrm{M}^2(t,\tau_1)\,\|x^0(\tau_1)\|^2\,d\tau_1\leqq\mathrm{N}^2(t-t_0).\end{aligned}$$

([2]) E. Hille, *Functional Analysis and Semi-Groups*, New-York, 1948, p. 42.

Par la même série d'inégalités, on parvient à

$$\| x^{(n)} \|^2 \leqq N^{2n} \frac{(t-t_0)^n}{n!}.$$

2. *Deuxième cas.* — Soient les conditions, plus larges que dans le cas I :

a. la famille $\mathcal{F}(t, \tau)$ est linéaire et autoadjointe, à contre-domaine $\Delta_{\mathcal{F}(t,\tau)}$ intérieur au domaine de définition $\mathcal{D}_{\mathcal{F}(t,\tau)}$ de $\mathcal{F}(t, \tau)$;

b. les $x(t) \in \mathcal{D}_{\mathcal{F}(t,\tau)}$ sont de carré intégrable au sens de Bochner;

c. l'ensemble des nombres finis (au moins pour n fini)

$$R_n = \max_{t_0 \leqq t, \tau \leqq t_1} \sum_{j_n=-\infty}^{+\infty} \| F_{j_n}(t, \tau_n) P_{\mathcal{L}_{j_n}(t,\tau_n)} x^{(n-1)}(\tau_n) \|^2$$

est borné par un nombre fixe R indépendant de $n[x^{(n)}(\tau_n)$ itéré d'ordre $n]$.

Il est alors possible de montrer, en s'appuyant sur des théorèmes de F. Riesz [3] que les S_n tendent encore vers une limite forte S. D'après l'un des théorèmes invoqués ci-dessus, on peut écrire :

$$x^{(n)}(t) = \int_{\lambda_0}^{t} \sum_{j_n=-\infty}^{+\infty} F_{j_n}(t, \tau_n) P_{\mathcal{L}_{j_n}(t,\tau_n)} x^{(n-1)}(\tau_n)\, d\tau_n,$$

où 1° $\{ F_{j_n}(t, \tau_n)$ est une famille d'opérateurs bornés, réduction de $\mathcal{F}(t, \tau)$ sur les sous-espaces orthogonaux $\mathcal{L}_{j_n(t,\tau_n)}$ déterminant $(\mathfrak{h})$ tout entier, la décomposition étant obtenue au moyen de la famille spectrale $G_{\lambda(t,\tau_n)}$ de la famille d'opérateurs bornés $B = (I + \mathcal{F}^2)^{-1}$, 2° $P_{\mathcal{L}_{j_n}(t,\tau_n)} x^{(n-1)}(\tau_n)$ est la projection de $x^{(n-1)}(\tau_n)$ sur $\mathcal{L}_{j_n(t,\tau_n)}$ par le projecteur $P_{\mathcal{L}_{j_n}(t,\tau_n)}$. La somme $\sum_{-\infty}^{+\infty} F_{j_n} P_{\mathcal{L}_{j_n}} x^{(n)}$ est fortement convergente pour $x^{(n)}(\tau_n) \in \mathcal{D}_{\mathcal{F}(t,\tau_n)}$, alors

$$\| x^{(1)}(t) \|^2 \leqq \int_{t_0}^{t} \sum_{j_1=-\infty}^{+\infty} \| F_{j_1}(t, \tau_1) P_{\mathcal{L}_{j_1}(t,\tau_1)} x^0(\tau_1) \| \, d\tau_1 \leqq R_1 \int_{t_0}^{t} d\tau_1 = R_1(t-t_0),$$

$$\| x^{(2)}(t) \|^2 \leqq \int_{t_0}^{t} \left\| \sum_{j_2=-\infty}^{+\infty} F_{j_2}(t, \tau_2) P_{\mathcal{L}_{j_2}(t,\tau_2)} x^{(1)}(\tau_2) \right\|^2 d\tau_2$$

$$\| x^{(2)}(t) \|^2 \leqq \int_{t_0}^{t} \sum_{j_2=-\infty}^{+\infty} \| F_{j_2}(t, \tau_2) P_{\mathcal{L}_{j_2}(t,\tau_2)} x^{(1)}(\tau_2) \|^2 \, \| x^{(1)}(\tau_2) \|^2 \, d\tau_2,$$

la dernière intégrale existant parce que l'on a $\sum_{j_2=-\infty}^{+\infty} \| F_{j_2} P_{\mathcal{L}_{j_2}} x^{(1)}(\tau_2) \|^2 \leqq R_2^2$ et que $\| x^{(1)}(\tau_2) \|^2$ est sommable, alors

$$\| x^{(2)}(t) \|^2 \leqq R_2^2 R_1^2 \int_{t_0}^{t} (\tau_2 - t_0)\, d\tau_2 = R_2^2 R_1^2 \frac{(t-t_0)^2}{2!}.$$

(3) F. Riesz et B. Sz. Nagy, *Leçons d'Analyse Fonctionnelle*, Budapest, 1952, p. 271 et suiv.

Comme $R_1^2, R_n^2, \ldots, R_2^2, \ldots, \leqq N^2$, il vient finalement

$$\| x^{(n)}(t) \|^2 \leqq N^{2n} \frac{(t-t_0)^n}{n!}.$$

Dans les deux cas, la démonstration de convergence s'achève au moyen du critère de convergence forte et $S = X = \sum_{j=0}^{\infty} X^{(j)}$ est bien solution de (V).

RELATIVITÉ. — *Sur les pseudo-paradoxes de la relativité restreinte.* Note de M. **René Dugas**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons déjà proposé de considérer comme des *pseudo-paradoxes* à l'égard de la relativité restreinte les exemples, tel celui du voyageur interstellaire revenant sur la Terre, qui de toute évidence débordent le cadre de cette théorie. Quant aux paradoxes que l'on recherche à l'intérieur du domaine de validité très strict de la relativité restreinte, nous avons soutenu, conformément à l'avis de M. Chazy et contrairement à l'opinion d'Eddington qui y voyait d'utiles illustrations de la théorie, qu'ils s'évanouissent par symétrie, ou si l'on veut par réciprocité, entre deux repères galiléens en relative translation rectiligne et uniforme (1).

A ce propos, M. A. Grünbaum a bien voulu nous communiquer un Mémoire intitulé *The Clock Paradox in the Special Theory of Relativity*, non encore publié à notre connaissance, où, revenant sur un travail de Mc Crea (2), il reprend cette question des paradoxes, sur l'exemple suivant.

A l'origine A d'un repère S est fixée une horloge H_1. Une horloge H_2 est placée à l'origine O d'un repère S' en translation rectiligne et uniforme de vitesse v par rapport à S ; on synchronise H_1 et H_2 à l'instant initial où O passe au droit de A. Au moment où, *dans* S, l'horloge H_2 a franchi la distance d et est parvenue au point B, une horloge H_3, synchronisée avec H_2 à ce moment, revient vers A avec la vitesse $-v$ par rapport à S. On demande les indications respectives de H_1 et H_3 lors de l'arrivée de H_3 en A.

Vu de S, le calcul est très simple : H_1 marque le temps $2d/v$. Quant à H_3, synchronisée en B avec H_2, elle marque $(2d/v)\sqrt{1-\beta^2}$, où $\beta = v/c$.

Vues de S', les choses semblent un peu plus compliquées, mais reviennent au même. H_3 est animée par rapport à S' de la vitesse $-2v/(1+\beta^2)$ et se rapproche de A avec une célérité mesurée dans S' par $v(1-\beta^2)/(1+\beta^2)$. Le trajet $BA = d\sqrt{1-\beta^2}$ s'effectue ainsi, pour S', dans le temps $(d/v)(1+\beta^2)/\sqrt{1-\beta^2}$.

(1) *Histoire de la Mécanique*, édit. du Griffon, Neuchâtel et Dunod, Paris, 1950, p. 481-482.

(2) *Nature*, 167, 1951, p. 680.

H_3 retarde sur les horloges de S′ dans le trajet BA et marquera au total, à son arrivée en A :

$$\frac{d}{v}\sqrt{1-\beta^2}+\left(\frac{d}{v}\frac{1+\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)\sqrt{1-\frac{4\beta^2}{(1+\beta^2)^2}}=\frac{2d}{v}\sqrt{1-\beta^2}.$$

Un raisonnement analogue montre que H_1 marquera, à l'arrivée de H_3 :

$$\left(\frac{d}{v}\sqrt{1-\beta^2}+\frac{d}{v}\frac{1+\beta^2}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)\sqrt{1-\beta^2}=\frac{2d}{v}.$$

Il ne s'agit pas en l'espèce du paradoxe du voyageur, car celui-ci ne saurait revenir au lieu de son premier passage sans échapper au domaine de validité de la relativité restreinte, mais d'un simple renseignement obtenu grâce à l'intervention d'un observateur à bord d'un *train croiseur*.

La symétrie entre S (sédentaire) et S′(voyageur) se traduit ici par leur accord sur le ralentissement de l'horloge H_3 (train croiseur) par rapport à l'horloge H_1 (gare).

J. le Roux, antirelativiste convaincu, faisait grief à la théorie de la relativité restreinte de comporter l'usage d'horloges magiques et de règles enchantées. Certes, Einstein lui-même, dans son Mémoire original de 1905 (§ 4), a suscité des chercheurs de paradoxes en parlant du ralentissement d'une horloge, consécutif à un trajet polygonal, ce qui l'a obligé à réfuter ces paradoxes ([3]). On conçoit que des esprits concrets veuillent illustrer la théorie par des comportements de règles et d'horloges. Mais le fond de la relativité restreinte n'est pas là ; et sa cohérence logique est assurée par l'existence du groupe de Lorentz G_c au même titre que celle de la relativité au sens de la Mécanique classique par l'existence du groupe de Galilée G_∞.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Particule plongée dans un champ donné : définition des fonctions et valeurs propres au moyen d'intégrales quadruples.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

On attribue une divergence au 4-courant et un rôle de source au champ donné au moyen d'un terme imaginaire additif à la masse propre. Normalisation, orthogonalité, etc. définies au moyen d'intégrales quadruples.

Afin d'une part d'obtenir la covariance relativiste du formalisme en échappant aux objections de M. L. de Broglie ([1]), d'autre part de rendre logiquement compte du rôle possible de source ou puits de particules pour le champ donné (émission-absorption de photons par les distributions électriques,

([3]) *Naturwissenschaften*, 6, 1918, p. 697.

([1]) *L'électron magnétique*, Paris, 1934, p. 301-307.

émission réversible d'électrons par désintégrations mésiques ou nucléaires, etc.) nous considérons comme complexe la masse propre réduite $k_0 = k_1 + i k_2$; une restriction évidente conviendra plus loin au champ photonique qui, essentiellement non chargé, ne peut émettre ou absorber par unités des particules chargées. Multipliant à gauche l'équation de la particule à spin par $\bar{\psi}$, à droite son adjointe par ψ, ajoutant et retranchant, il vient la divergence, maintenant non nulle, et réelle comme il le fallait, du 4-courant, où ne figure en aucun cas le champ imposé, et la trace du tenseur inertique, que nous écrivons dans le cas où le champ est du type 4-potentiel,

$$(1) \qquad i\partial_\lambda \bar{\psi} a^\lambda \psi = 2 k_2 \bar{\psi}\psi, \qquad \bar{\psi} a_\lambda [\partial^\lambda] \psi + i A_\lambda \bar{\psi} a^\lambda \psi = -2 k_1 \bar{\psi}\psi,$$
$$[\partial^\lambda] \equiv \underset{\rightarrow}{\partial^\lambda} - \underset{\leftarrow}{\partial^\lambda}, \qquad (\lambda, \mu, \nu, \rho = 1, 2, 3, 4);$$

un couplage analogue apparaît entre chaque paire des 2×5 équations de Franz-Kofink ([2]). $\bar{\psi}\psi$ qui, par (1_2), est une densité 4-dimensionnelle d'action ([3]) est aussi, par (1_1), une densité 4-dimensionnelle de source ou puits de particules; en rétablissant les facteurs physiques, on vérifie que le coefficient d'équivalence entre n_1 quanta d'action gagnés ou perdus et n_2 particules émises ou absorbées dans le 4-domaine $\delta\omega \equiv \delta u\, dt = dx_1\, dx_2\, dx_3\, dx_4/ic$ est donné par

$$-k_1 n_2 = 4\pi k_2 n_1.$$

$\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ désignant deux hypersurfaces du genre espace d'éléments

$$ic\, \delta u_\lambda = [dx_\mu\, dx_\nu\, dx_\rho],$$

Ω le 4-domaine qu'elles enferment, on a

$$(3) \qquad i \iiint_{\mathcal{E}_2} \bar{\psi} a^\lambda \psi\, \delta u_\lambda - i \iiint_{\mathcal{E}_1} \bar{\psi} a^\lambda \psi\, \delta u_\lambda = 2 k_2 \iiiint_\Omega \bar{\psi}\psi\, \delta\omega,$$

l'intégrand du second membre n'étant pas défini en signe et ceux du premier membre ne l'étant pas non plus si le spin est supérieur à 1/2; de pareilles normes exigent une extension à la théorie des espaces de Hilbert et de Banach, d'ailleurs mineure en ce qu'elle n'intéresse que la variable discrète de spin; cette extension est analogue à celle qui fait passer d'une métrique euclidienne à une métrique pseudo-euclidienne. Si Ω est infini, et finie la norme de l'intégrale quadruple, k_2 sera infiniment petit, comme celui que Feynman ([4]) a introduit pour d'autres raisons; dans ce cas, la transformation de Fourier 4-dimensionnelle du ψ restera définie dans le domaine réel.

([2]) Pour une étude de ces équations, *voir* O. COSTA DE BEAUREGARD, *J. Math. pures et appl.*, **22**, n° **2**, 1943, p. 151-161.

([3]) L. DE BROGLIE, *loc. cit.*, p. 224; O. COSTA DE BEAUREGARD, *La théorie de la Relativité restreinte*, Paris, 1949, p. 97.

([4]) *Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 757.

Suivant la nature du problème physique, on normera dans (3) l'une des trois intégrales à ± 1 (à $\pm N$ dans un problème non superquantifié à N particules); dès que le spin est supérieur à $1/2$, le double signe d'une intégrale triple est un moyen de distinguer les particules des antiparticules ([5]); cette double éventualité se combine, pour l'intégrale quadruple, avec celle de l'émission ou de l'absorption dans le 4-domaine Ω. (3) s'énonce : *la différence entre les probabilités de présence finale et initiale égale la probabilité d'émission ou d'absorption dans l'espace-temps intermédiaire;* comme on vient de le dire, une seule de ces trois probabilités est normée (ce qui implique que tous les cas possibles aient été dénombrés), et *formellement* elle est décomposée en somme algébrique de deux autres probabilités non normées, susceptibles de valeurs en module supérieures à 1 (et des deux signes).

Deux solutions ψ de l'équation d'ondes seront orthogonales au sens classique ou au nouveau sens 4-dimensionnel suivant que

$$(4) \qquad i\iiint_{\mathcal{E}} \bar{\psi}_1 a^\lambda \psi_2\, \delta u_\lambda = 0, \qquad \iiiint_{\Omega} \bar{\psi}_1 \psi_2\, \delta\omega = 0;$$

on s'assure par des exemples qu'il existe des systèmes complets de solutions ψ orthogonales à la fois sur une certaine $\mathcal{E}_1$ au sens classique et dans un Ω limité d'un côté par $\mathcal{E}_1$ au nouveau sens; alors, en vertu de (1_1) généralisée, ces systèmes seront aussi complets et orthogonaux sur l'autre frontière, $\mathcal{E}_2$, de Ω. En répétant des raisonnements bien connus, l'on montre que les opérateurs x^α et $i\partial^\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$) et $-ix^4$ et ∂^4 sont self-adjoints au nouveau sens 4-dimensionnel, avec des valeurs propres réelles et des fonctions propres orthogonales au nouveau sens. $\bar{\psi}\psi$ est la densité de probabilité de présence 4-dimensionnelle, en ce sens que $2ck_2\bar{\psi}\psi\,\delta\omega$ est la probabilité d'émission ou d'absorption d'une particule dans le volume δu pendant le temps dt. Le $\bar{\zeta}\zeta$ correspondant par la formule de Parseval est la densité attachée à chaque valeur du 4-vecteur d'impulsion-énergie k^λ (toutes les valeurs de k^λ figurent dans la représentation 4-dimensionnelle de Fourier du ψ s'il y a un champ).

Écrivons, en notations de Dirac, l'équation d'ondes et son adjointe suivant

$$(5) \qquad |D\psi\rangle = k_0\psi, \qquad \bar{\psi}k_0^* = \langle\psi D|;$$

en vertu de (1_1), nous aurons, les produits scalaires s'entendant au nouveau sens 4-dimensionnel,

$$(6) \qquad \langle\psi|D\psi\rangle - \langle\psi D|\psi\rangle \simeq 0,$$

si Ω est fini k_2 étant infiniment petit, ou si $k_2 = 0$; l'opérateur D sera alors self-adjoint au nouveau sens, et la valeur réelle k_1 pourra être considérée comme

([5]) L. DE BROGLIE, *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Paris, 1949, équ. (31), p. 131.

l'une de ses valeurs propres; des solutions ψ attachées à des valeurs différentes de k_1 seront orthogonales au nouveau sens, ce qui peut être utile pour l'étude de particules à plusieurs états de masse.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le problème de Milne pour une loi de diffusion simple de Rayleigh.* Note (*) de M. **Robert Mertens**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons récemment étendu une méthode de J. Yvon pour la résolution en $n^{\text{ième}}$ approximation du problème de la diffusion multiple de particules au cas où la diffusion simple est anisotrope ([1]). Nous voulons maintenant appliquer cette théorie au problème de Milne ($Q_0 = 0$, $\nu_l = \infty$) pour un milieu dans lequel la loi de diffusion simple est celle de Rayleigh,

$$(1) \qquad p(\cos\Theta) = \frac{1}{4\pi}\frac{3}{4}(1+\cos^2\Theta) = \frac{1}{4\pi}\left[P_0(\cos\Theta) + \frac{1}{2}P_2(\cos\Theta)\right],$$

c'est-à-dire que

$$(2) \qquad p_0 = 1, \qquad p_1 = 0, \qquad p_2 = 0,1, \qquad p_k = 0 \qquad (k > 2).$$

Nous avons calculé la solution $L_\pm(\nu, \mu)$ de l'équation intégrodifférentielle en troisième approximation. Dans le plan de séparation $z = 0 (\nu = 0)$ nous trouvons pour $\mu < 0$,

$$(3) \qquad \frac{1}{B_0^+} L_-(0, \mu) = 1,15070 - 0,54786\, P_1(2\mu+1) - 0,01600\, P_2(2\mu+1).$$

Substituons la solution $L_\pm(\nu, \mu)$ dans le second membre de la solution formelle de l'équation intégrodifférentielle de transfert, nous obtenons pour la solution itérée dans le plan $z = 0$,

$$(4) \qquad \frac{1}{B_0^+} I(0, -\mu) = \mu + 0,71160 + \frac{0,08384}{1+1,4744\,\mu}[-0,7300 + 0,1824\, P_2(\mu)] + \frac{0,12776}{1+7,4297\,\mu}[-0,5874 + 0,1468\, P_2(\mu)].$$

Dans la table nous comparons les solutions (3) et (4) avec la solution exacte de Chandrasekhar ([2]).

(*) Séance du 9 décembre 1953.

([1]) R. Mertens, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1753; 237, 1953, p. 1644. On trouvera dans la première de ces Notes la signification des symboles utilisés ici.

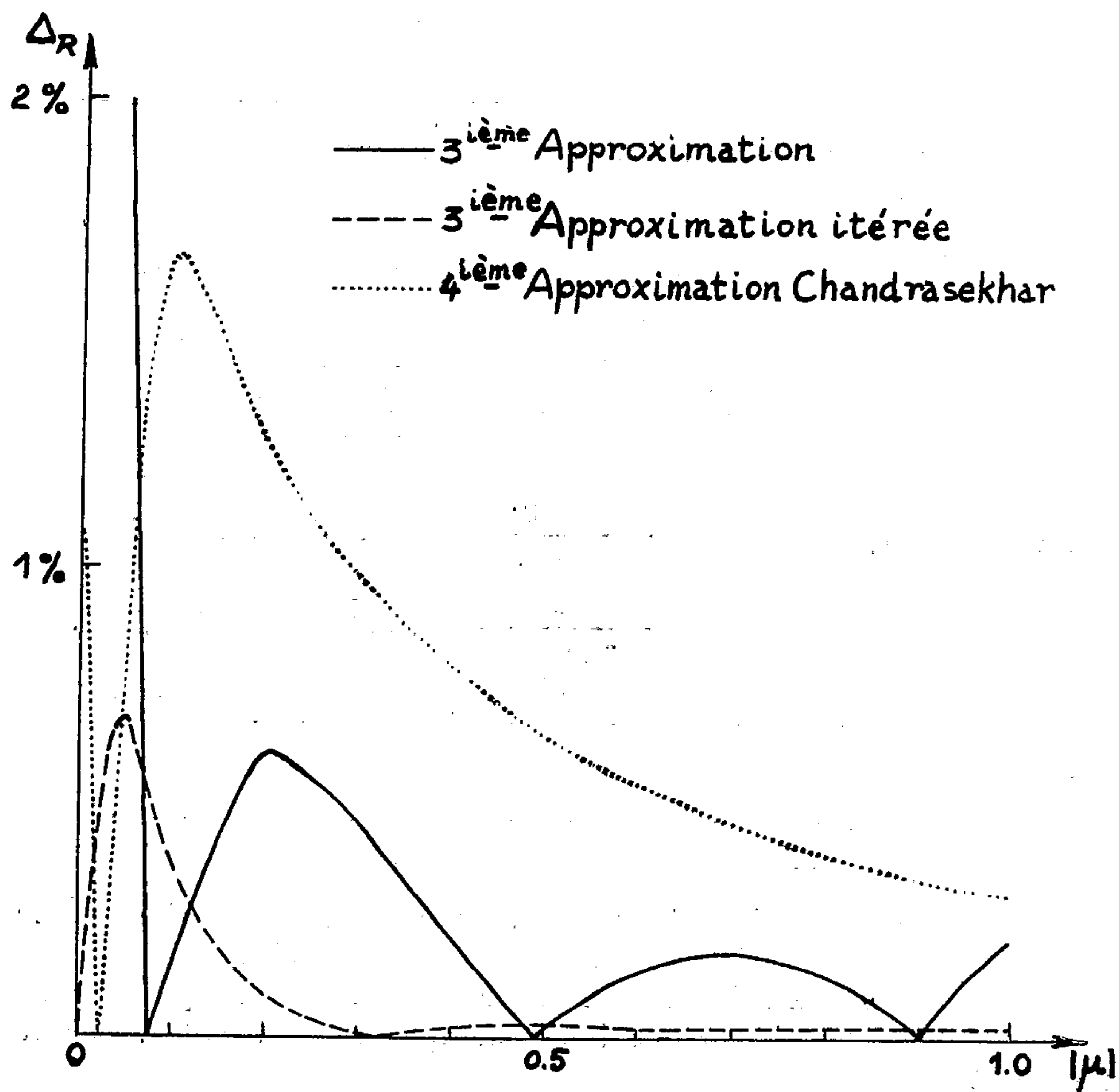
([2]) *Radiative Transfer* (Oxford, 1950), p. 135. Pour avoir une correspondance avec les notations employées dans la présente Note, il faut multiplier les résultats de Chandrasekhar par un facteur 4/3.

Nous avons également calculé l'erreur relative,

$$\Delta_R = \left| \frac{I(o, -\mu) - I_{ex}(o, -\mu)}{I_{ex}(o, -\mu)} \right|.$$

$\lvert\mu\rvert$.	$\frac{1}{B_0^+} I_{ex}(0, -\mu)$.	$\frac{1}{B_0^+} I_-(0, \mu)$ [formule (3)].	Δ_R (%).	$\frac{1}{B_0^+} I(0, -\mu)$ [formule (4)].	Δ_R (%).
0	0,5584	0,5868	5,12	0,5583	0,00
0,1	0,7062	0,7051	0,16	0,7035	0,37
0,2	0,8264	0,8213	0,61	0,8256	0,09
0,3	0,9400	0,9357	0,45	0,9399	0,01
0,4	1,0503	1,0482	0,20	1,0505	0,02
0,5	1,1586	1,1587	0,01	1,1589	0,03
0,6	1,2655	1,2673	0,14	1,2657	0,02
0,7	1,3715	1,3740	0,18	1,3719	0,02
0,8	1,4769	1,4788	0,13	1,4772	0,02
0,9	1,5817	1,5816	0,00	1,5820	0,02
1,0	1,6861	1,6826	0,21	1,6864	0,02

Nous remarquons que l'erreur se trouve fortement réduite par le processus d'itération. Dans la figure nous comparons l'erreur relative des formules (3) et (4)



avec l'erreur relative d'une solution en quatrième approximation, obtenue par Chandrasekhar (³) avec la méthode des ordonnées discrètes de Gauss; comme cette dernière méthode est équivalente à un développement de la fonction $I(\nu, \mu)$ en polynomes de Legendre $P_n(\mu)$ (⁴), nous voyons qu'un développement de $I(\nu, \mu)$ en polynomes $P_n(2\mu \pm 1)$, sur lequel la théorie employée dans les calculs de la présente Note est basée, donne des résultats se rapprochant beaucoup plus de la solution exacte.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Conséquences expérimentales de la théorie électro-neutrinienne*. Note de M. **Bernard Jouvet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Indication de la possibilité de création de paires d'électrons par les neutrinos, et existence d'une nouvelle particule stable de masse nulle, de spin 1, de charge nulle, qui n'est pas un photon.

Nous avons été amenés à postuler un couplage vectoriel entre les champs d'électron (E) et de neutrino (N) de masse m et α pour construire le photon (¹), (²).

Si nous appelons « interaction primaire », l'interaction produite entre deux corpuscules par l'échange d'un seul quantum k, il existe dans cette théorie trois types d'interactions primaires, auxquelles correspondent trois noyaux d'interaction :

1. Interaction E — E : Le noyau $K^c(k^2)$. — On montre que ce noyau, généralisation du noyau K^c de (¹), est équivalent, lorsque α tend vers zéro, et lorsqu'on néglige un terme qui n'a d'importance que pour l'invariance de jauge particulière à cette théorie, au noyau $[e^2/i(2\pi)^2]$. D'^c, correspondant à l'échange d'un photon de Maxwell portant tous les effets de polarisation du vide. De là résulte l'identité de cette théorie avec l'électromagnétisme de Maxwell, tant au point de vue du photon virtuel que du photon réel (³).

(³) *Astrophys. J.*, 100, 1944, p. 117 (table 2).

(⁴) *cf.* M. C. Wang et E. Guth, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 1103.

(¹) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1642. La conclusion relative aux interactions E — N est erronée, car nous n'avions alors étudié que la région $k^2 \neq 0$. Il faut aussi changer les signes devant g^2, les conclusions restant les mêmes.

(²) Nous avons eu connaissance après avoir établi les bases de cette théorie d'une Note de M. Costa de Beauregard (*Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2215) qui explicite les équations des demi-photons sous une forme identique à nos équations des neutrinos. Le traitement de ces équations est cependant différent du nôtre, et le conduit à interpréter le deutrino comme étant un photon.

(³) *Voir* la discussion de M. Fierz de la fonction causale D^c; (*Helv. Phys. Acta*, 1951).

2. INTERACTION N — N : LE NOYAU $L(k^2)$. — On montre que ce noyau, analogue au noyau K^c, mais dans lequel les rôles des E et des N sont permutés, tend vers zéro avec α. Il en résulte qu'il n'existe pas d'interaction entre N et N, et en particulier la self-énergie du neutrino est nulle.

3. INTERACTION N-E : LE NOYAU $G(k^2)$. — Lorsque α tend vers zéro, le noyau prend la forme

$$G(k^2) = 0 \quad \text{si} \quad k^2 \neq 0, \qquad \text{et} \qquad = g \quad \text{si} \quad k^2 = 0.$$

Ce noyau ne donne d'interaction effective que lorsqu'il y a pas de sommation sur la variable k, ou lorsque une fonction δ à son pole à $k^2 = 0$. Nous nous limitons ici aux effets entre électrons et neutrinos réels, mais il existe cependant des interactions entre E et E produites par $G(k^2)$ qui sont très petites pour les basses énergies par rapport aux interactions électromagnétiques produites par K^c.

a. Diffusion électron-neutrino. — Un N d'impulsion $\vec{p}$ peut être diffusé par un E lié, et le N émergent a nécessairement une impulsion $\vec{q}$ parallèle à $\vec{p}$,

$$\vec{k}^2 = (\vec{p} - \vec{q})^2 = k^{02} = (p_0 - q_0)^2; \qquad p^2 = q^2 = 0.$$

L'électron peut alors être éjecté, ou l'atome le contenant peut être excité. Un N est aussi susceptible de créer une paire d'électron-positron dans un champ externe, en perdant une partie de son énergie mais en conservant sa direction de propagation. Ces effets doivent pouvoir être observés dans les désintégrations β et permettre une détermination de la constante g. Des électrons positifs ont été observés dans la désintégration de P_{32} (4)

b. Création de paire de neutrinos réels parallèles : Le deutrino. — La création d'une paire de neutrinos d'impulsion $\vec{p}$ et $\vec{q}$, peut avoir lieu si $\vec{p}$ parallèle à $\vec{q}$. Cette paire forme un corpuscule stable de masse nulle (si $\alpha = 0$), de spin 1, de charge nulle mais qui interagit différemment du photon avec les électrons. Nous l'appelons Deutrino pour l'en distinguer.

La stabilité de ce corpuscule vient de ce que les neutrinos qui le composent n'interagissent pas entre eux, et conservent leur direction de propagation dans les interactions avec les électrons; ils cheminent ensembles parce qu'ils sont émis simultanément et parallèlement et vont à la même vitesse. Le deutrino correspond exactement à la définition du photon de M. de Broglie (5). Un tel modèle de liaison des neutrinos a été présenté par M. Heisenberg (6). Le deutrino est susceptible, soit de s'annihiler, en créant une paire de E, soit de se

---

(4) G. GROETZINGER et F. L. RIBE, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 1003.

(5) *Une nouvelle théorie de la lumière* (Hermann, 1940-1942).

(6) *Louis de Broglie, physicien et penseur*, p. 284, Albin Michel, 1953.

scinder dans des réactions $\beta:[(N^{+}+N^{-})+\text{Neutron} \rightarrow N^{-}+e^{-}+P^{+}]$, soit de perdre de l'énergie en gardant sa direction dans un choc avec E.

Le rapport des probabilités d'émission ou d'absorption de deutrino ou de photon par un atome est $W_0/W_\Phi \sim (g^2 m^4/e^2).(k^4/m^4)$.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur la propagation et le rayonnement des ondes électromagnétiques le long d'une ligne diélectrique à caractéristiques variables.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Simon** et **Georges Weill**, présentée par M. Camille Gutton.

Pour étudier des aériens linéaires en diélectrique artificiel de grande longueur, nous partons de l'étude classique de la propagation le long d'un cylindre diélectrique homogène indéfini. Une telle ligne ne rayonne pas. L'énergie se propage à l'intérieur de la ligne comme dans un guide d'ondes. A l'extérieur les ondes sont du type évanescent pour satisfaire aux conditions à l'infini.

L'expérience montre qu'en disposant convenablement des hétérogénéités locales sur la ligne (variations de diamètre par exemple, la ligne rayonne; il est ainsi possible de réaliser des aériens de très grande longueur, à gain et directivité élevés. Nous avons dans une Note précédente (1) donné une formule liant le rayonnement aux variations des caractéristiques de la ligne. Dans cet exposé nous donnons une méthode de calcul différente, déduite de la notion d'harmonique d'espace.

Étudions à partir de perturbations apportées à l'onde se propageant sur une ligne uniforme, l'onde se propageant sur une ligne à irrégularités. Nous nous bornerons à examiner ici le cas d'une structure périodique suivant zz' dans un espace à deux dimensions.

Soit une ligne homogène de constante diélectrique $\varepsilon > 1$. Le facteur de phase d'une onde satisfaisant à $\Delta U + k_0^2 U = 0$ et se propageant sur la ligne zz' est e^{-jkz} avec $k > k_0$ (k_0, nombre d'onde correspondant à une onde plane dans le vide).

Si maintenant les caractéristiques de la ligne varient périodiquement, le facteur de phase varie lui-même périodiquement. L'existence d'un rayonnement est liée à ces variations de phase.

En effet si l'expression de la fonction d'onde est de la forme

$$U = U_0 \, e^{-j[k-\varphi(z)]z}$$

et si on la développe en série de Fourier il apparaît des composantes (harmoniques d'espace) dont la vitesse de phase indique la nature; il s'agit d'ondes

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1379.

évanescentes ou d'ondes planes. Ce n'est qu'à ces dernières que correspond un rayonnement effectif. C'est ce qui apparaît dans des problèmes de raccordement de champs où un tel développement s'introduit.

Examinons le cas particulier d'une ligne de périodicité suivant zz' égale à L. Nous supposerons que ses hétérogénéités affectent la phase d'une onde $U_0 e^{-jkz}$ se propageant sur la ligne non perturbée, d'une modulation de profondeur β, de périodicité L.

L'onde propagée sera donc de la forme

$$U = U_0 e^{-j\left(kz + \beta \sin \frac{2\pi}{L} z\right)}$$

qui se développe en série du type

$$U = U_0 \Sigma a_m e^{-j\left(k + \frac{2\pi}{L} m\right) z}$$

soit

$$U = U_0 \left[J_0(\beta) e^{-jkz} + \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' J_m(\beta) e^{-j\left(m \frac{2\pi}{L} + k\right) z} + \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' (-1)^m J_m(\beta) e^{j\left(m \frac{2\pi}{L} - k\right) z} \right]$$

(le signe Σ' indique qu'il faut exclure $m = 0$ de la sommation; J_m est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre m). Suivant la valeur de β on obtient un spectre d'harmoniques d'espace donné par les figures 1 et 2 pour des valeurs croissantes de β.

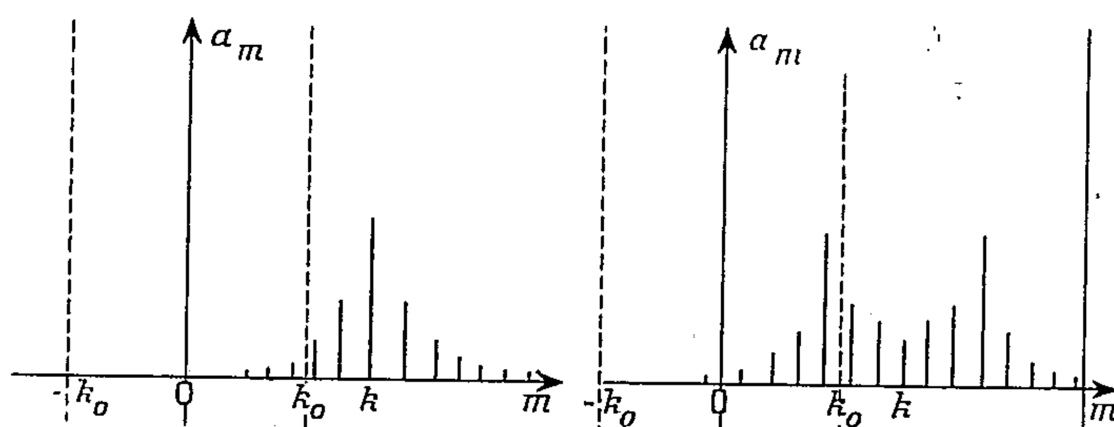


Fig. 1.

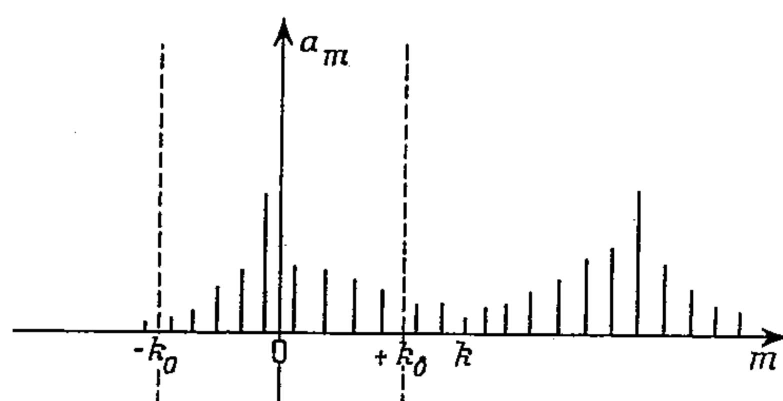


Fig. 2.

Faisons l'hypothèse que sont rayonnés les harmoniques d'espace correspondant aux raies comprises entre $-k_0$ $+k_0$.

On peut alors distinguer pour m, trois intervalles.

m.	$-$. $-k_0$.	0. $+k_0$.	k. $+$.
Énergie	Réfléchie sur la ligne	Rayonnée vers l'arrière et l'avant	Propagée vers l'avant sur la ligne

On voit aisément que l'énergie rayonnée croît :

1° A β fixé lorsque k se rapproche de k_0 ;

2° A k fixé lorsque β croît à partir de zéro tout en restant petit.

De plus les raies sont plus serrées lorsque L croît, β et k étant fixés. Si β est assez petit, lorsque L croît, l'énergie rayonnée diminue. Sur la figure 3, $L_1 > L_2$.

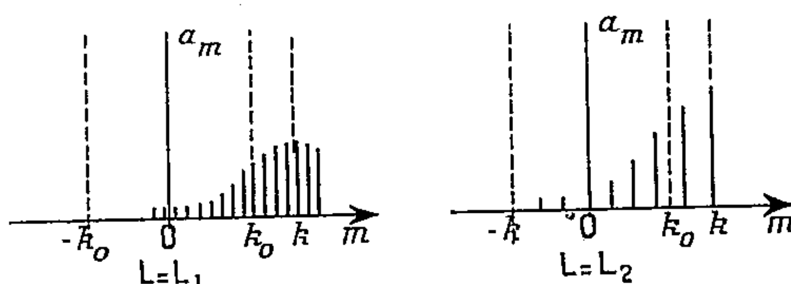


Fig. 3.

Nous avons parlé jusqu'ici de puissance rayonnée sans préciser la portion de ligne interessée. Il paraît raisonnable d'admettre que chaque cellule de longueur L rayonne une quantité d'énergie proportionnelle à l'énergie incidente. Il en résulte un léger affaiblissement exponentiel le long de la ligne qu'un calcul plus développé pourrait prendre en considération.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la réalisation d'un oscillographe cathodique à plusieurs faisceaux.* Note (*) de MM. **Charles Fert**, **Jean Lagasse** et **Jean Ollé**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Principe de construction d'un oscillographe cathodique à plusieurs faisceaux réalisant la coïncidence des spots sur l'écran en l'absence de déflection. Indications sur le montage réalisé.

L'oscillographe multiple a été réalisé sous différentes formes ayant, en général, le même inconvénient : en l'absence de déflection et de balayage, les différents spots ne coïncident pas sur l'écran. Il en résulte un décalage des différents oscillogrammes qui devient gênant lors du dépouillement si le nombre de traces est supérieur à deux.

Il nous a paru intéressant de reprendre le problème en utilisant le principe simple suivant :

Un canon à filament incandescent donne un faisceau divergent à partir d'un « cross over » de faibles dimensions. Un diaphragme, percé de petits

(*) Séance du 21 décembre 1953.

trous également distants de l'axe du faisceau, isole plusieurs pinceaux électroniques. Une lentille magnétique de grande ouverture, forme l'image du « cross over » sur l'écran, et rassemble ainsi les différents pinceaux en un même point de l'écran.

Disposons un prisme électrostatique sur *l'un des pinceaux électroniques.* La déviation introduite par le prisme sur le faisceau correspondant entraîne un déplacement du spot sur l'écran. Un déplacement *commun* à tous les spots peut être provoqué en utilisant un *système déflecteur unique* agissant sur tous les faisceaux.

Ce principe permet d'obtenir un oscillographe à plusieurs faisceaux pour lequel les points de repos des spots coïncident.

Les premiers essais ont été réalisés en utilisant un banc d'optique électronique déjà décrit (¹). Les résultats obtenus nous ont guidé dans la construction d'un oscillographe expérimental à quatre faisceaux. Nous avons pu étudier sur cet appareil les divers problèmes posés par la mise en œuvre matérielle du principe énoncé.

On peut distinguer dans le montage qui a été utilisé :

1° Une optique *commune à tous les faisceaux :* canon à électrons, lentille de projection, champ de balayage.

2° Une optique *particulière à chacun des faisceaux :* diaphragmes de définition, plaques de déviation.

Le canon à électrons, qui peut fonctionner sous une tension de 50 à 60 kV, est étudié pour former un « cross over » aussi petit que possible, les spots étant les « images » de celui-ci. Si les trous isolant les différents faisceaux sont à égale distance de l'axe du système, l'aberration de sphéricité n'intervient pas pour empêcher la coïncidence des différents spots sur l'écran.

L'expérience a montré que le contrôle de la mise au point correcte dans le cas d'un micro-oscillographe à plusieurs faisceaux construit suivant le principe étudié se fait très facilement, puisqu'il s'agit d'amener plusieurs spots en coïncidence et non d'observer leurs variations de diamètre.

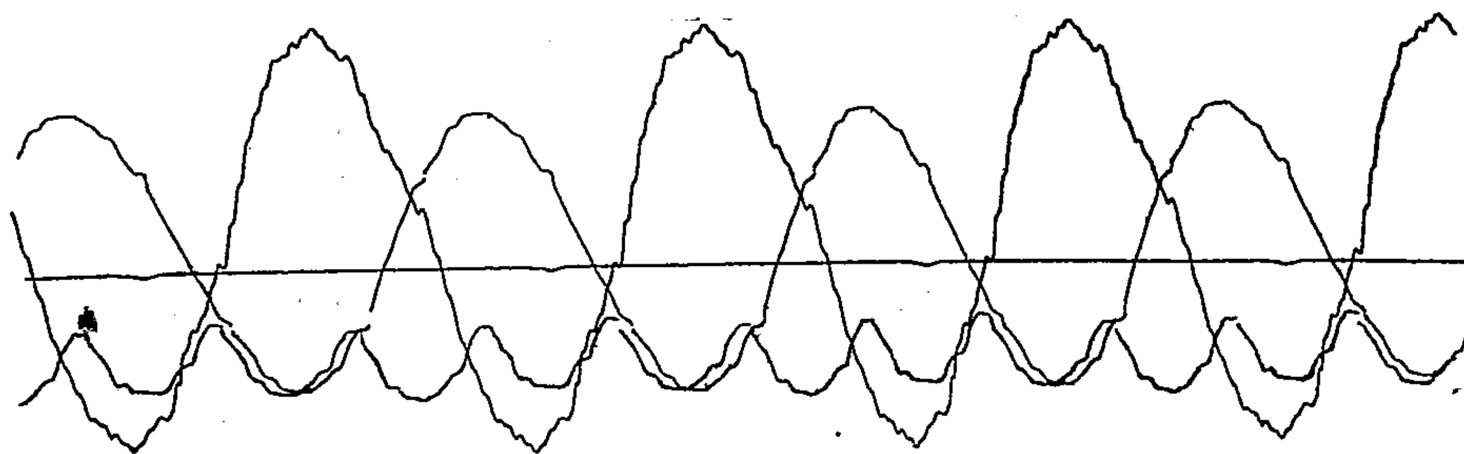
Les systèmes déviateurs particuliers à chaque faisceau se trouvent pratiquement dans les conditions de la déviation dissymétrique à cause du voisinage des écrans électrostatiques qui délimitent les zones d'action de chacun d'eux. L'effet du champ de fuite aux bords des plaques sera réduit en rapprochant suffisamment celles-ci.

La déviation commune fonction du temps (balayage) pose le même problème que la déviation d'un faisceau dont le diamètre est une fraction importante des dimensions du champ déviateur. Une déviation magnétique s'impose dans ces conditions.

La vitesse d'inscription maximum dépend de la sensibilité du film. Il

(¹) CH. FERT, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 64 A.

y a intérêt à utiliser une tension de 50 à 60 V, mais une accélération plus grande n'est pas nécessaire. Nous avons, d'autre part, mis en évidence que pour une finesse relative de la trace et une vitesse maximum données (sur le cliché agrandi) le courant électronique nécessaire pour un spot est inversement proportionnel au carré du rapport d'agrandissement



Enregistrement à 4 traces agrandi 3 fois.

ultérieur. Cette observation montre un nouvel aspect de l'intérêt du micro-oscillogramme, que d'autres raisons imposent déjà pour l'enregistrement des hautes fréquences ou des phénomènes transitoires rapides. Dès maintenant, et sans nous être placés dans les conditions les meilleures, nous avons pu enregistrer les phénomènes correspondant à une vitesse d'inscription de 6 mm/μs mesurée sur un film, qui supportait très aisément un agrandissement ultérieur de 10.

La figure 1 montre un enregistrement obtenu avec l'appareil décrit. Une publication plus détaillée analysera en détail la construction d'un appareil de ce type.

OPTIQUE. — *La diffusion moléculaire de la lumière par les mélanges binaires : vérification expérimentale de la formule d'Einstein sur le mélange sulfure de carbone-acétone.* Note (*) de MM. **Michel Destriau, Robert Lochet** et **Auguste Rousset**, transmise par M. Jean Cabannes.

En adoptant pour la constante de Lord Rayleigh de l'éther la valeur $4{,}02.10^{-6}\,\text{cm}^{-1}$, on a déterminé les intensités diffusées par des mélanges sulfure de carbone-acétone pour différentes concentrations : les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir de la formule d'Einstein convenablement interprétée.

Dans un mélange binaire liquide, à la diffusion moléculaire de la lumière due aux fluctuations de densité s'ajoute celle due aux fluctuations de concentration. Désignons par R_c la constante de Lord Rayleigh relative à l'ensemble de ces deux diffusions cohérentes polarisées; si les molécules sont optiquement

(*) Séance du 21 décembre 1953.

anisotropes, il s'y ajoute une diffusion incohérente, dépolarisée. A partir de la mesure de la constante de Lord Rayleigh totale R et de celle du facteur de dépolarisation ρ_0, on déduit la valeur de R_c par la relation $R_c = R(6-7\rho_0)/6(1+\rho_0)$.

Dans la formule d'Einstein ([1])

$$(1)\qquad R_c = \frac{\pi^2 R_0 T}{2N\lambda^4}\left[\frac{\left(\frac{\Delta n^2}{\Delta k}\right)^2}{m_1 V_2\,\frac{\partial p_2}{\partial k}} + \beta\rho^2\left(\frac{\Delta n^2}{\Delta\rho}\right)^2\right]$$

(R_0, constante des gaz parfaits; T, température absolue; λ, longueur d'onde dans le vide; N, nombre d'Avogadro; n, indice de réfraction; m_1 et m_2, masses des composants 1 et 2 contenues dans 1 cm³ du mélange dont la constitution est définie par le rapport $k = m_2/m_1$; v_2, volume spécifique; p_2, tension partielle de vapeur de 2 dans la vapeur saturante; β, coefficient de compressibilité isotherme; ρ, masse spécifique du mélange. On retrouve le terme dû aux fluctuations de concentration en $(\Delta n^2/\Delta k)^2$ et celui dû aux fluctuations de densité en $(\Delta n^2/\Delta k)^2$.

Une vérification expérimentale de cette formule dans un large intervalle de concentration n'a jamais été faite, les études sur les mélanges binaires se rapportant le plus souvent à l'opalescence critique ([2]) ou à la diffusion anisotrope ([3]); celles plus récentes relatives aux solutions d'électrolytes ([4]) ont mis en évidence des écarts importants entre les valeurs mesurées et les prévisions théoriques.

Cette vérification sera d'autant plus précise que l'intensité diffusée variera rapidement avec la constitution du mélange. Sur la formule (1) on voit qu'il faut adopter un mélange où $\Delta n^2/\Delta k$ sera grand et $\partial p_2/\partial k$ petit. Ces conditions sont réalisées avec le mélange sulfure de carbone-acétone : d'une part, les liquides purs ont des indices très différents; d'autre part, au voisinage de $k = 0,4$ la tension de vapeur de l'acétone p_2 varie peu avec k et l'on peut y prévoir un maximum très important pour R_c.

Les valeurs de p_2 aux différentes concentrations sont extraites du mémoire de Zawidski ([5]); ces mesures ont été faites à la température de 36°; nous les avons ramenées à la température de nos expériences, soit 16°, en supposant que dans cet intervalle de température la chaleur de mélange par mole $\Delta\overline{H}_2$ est constante et égale à celle mesurée à 16° par Schmidt et reportée par Timmermans ([6]) et en intégrant la relation $(d/dT)\ln(p_2/p_2^0) = -(\Delta\overline{H}_2/RT^2)$. ($p_2^0$, tension de vapeur saturante de l'acétone pure à la température T). Les

---

([1]) *Ann. Physik.*, 33, 1910, p. 1275.

([2]) A. ROUSSET, *Ann. Phys.*, 5, 1950, p. 213.

([3]) S. PARTHASARATHY, *Ind. J. Phys.*, 8, 1933, p. 275.

([4]) R. LOCHET, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 14-60.

([5]) *Z. phys. Chem.*, 35, 1900, p. 129.

([6]) *Les solutions concentrées*, Masson, Paris, 1936, p. 264.

valeurs de la compressibilité isotherme β des différents mélanges sont extrapolées à partir des mesures de Ritzel ([7]).

Le calcul de $\Delta n^2/\Delta k$ et $\Delta n^2/\Delta\rho$ a été fait en s'inspirant de la remarque de Rocard ([8]) : qu'il s'agit du rapport de la fluctuation de la constante diélectrique Δn^2 à la fluctuation *locale* Δk ou $\Delta\rho$ de la composition ou de la densité et qu'en conséquence le champ moléculaire doit être supposé constant et qu'il suffit de différencier les relations $n^2 - 1 = A\rho$ et $n^2 - n_2^2 = B c_1$ (A et B, constantes; c_1, concentration du sulfure de carbone; n_2, indice de l'acétone pure).

Les mesures de la constante de Lord Rayleigh ont été faites visuellement en lumière verte; l'éther était pris pour étalon avec la valeur $4{,}02.10^{-6}\,\text{cm}^{-1}$ pour $\lambda = 546\,\text{m}\mu$. Les mesures du facteur de dépolarisation ont été faites photographiquement par la méthode de Cornu.

Dans le tableau ci-dessous nous avons reporté les valeurs calculées et expérimentales de $10^6 R_c$ pour six mélanges différents caractérisés par la fraction molaire N_1 du sulfure de carbone et pour les 2 constituants purs :

$100\,N_1$	100	84,5	81,6	64,3	63	37	10,6	0
$10^6 R_c$ (théor.)	5,54	31,9	32,3	61,1	57,3	26,9	6,59	2,04
$10^6 R_c$ (exp.)	7,30	30,9	29,5	57,6	55,5	25,2	5,91	2,28

Les comparaisons des courbes expérimentale et théorique des variations de R_c avec N_1 montrent que quoique l'intensité diffusée passe de 2 à 60, les abscisses des maxima sont confondues et que les écarts au voisinage du maximum restent dans les limites de l'erreur possible. On doit en conclure que *la formule d'Einstein prévoit bien l'intensité de la diffusion de la lumière par les mélanges binaires si l'on adopte pour valeur de la constante de Lord Rayleigh de l'éther celle mesurée par* de Vaucouleurs ([9]) et qui confirme à 10 % près celle plus ancienne de J. Cabannes ([10]).

SPECTROSCOPIE. — *Modification des spectres d'absorption infrarouge des acides saturés aliphatiques qui accompagnent le passage de l'état liquide à l'état solide.* Note (*) de Mlle **Claudette Rigaux**, transmise par M. Jean Cabannes.

Nous étudions, entre 700 et 1800 cm^{-1}, la variation du spectre d'absorption infrarouge correspondant au changement d'état liquide-solide pour les acides saturés aliphatiques liquides à la température ordinaire : les modifications de l'absorption s'observent surtout pour les bandes correspondant aux vibrations des groupements C — C et CH_2.

([7]) *Z. phys. Chem.*, 60, 1907, p. 163.

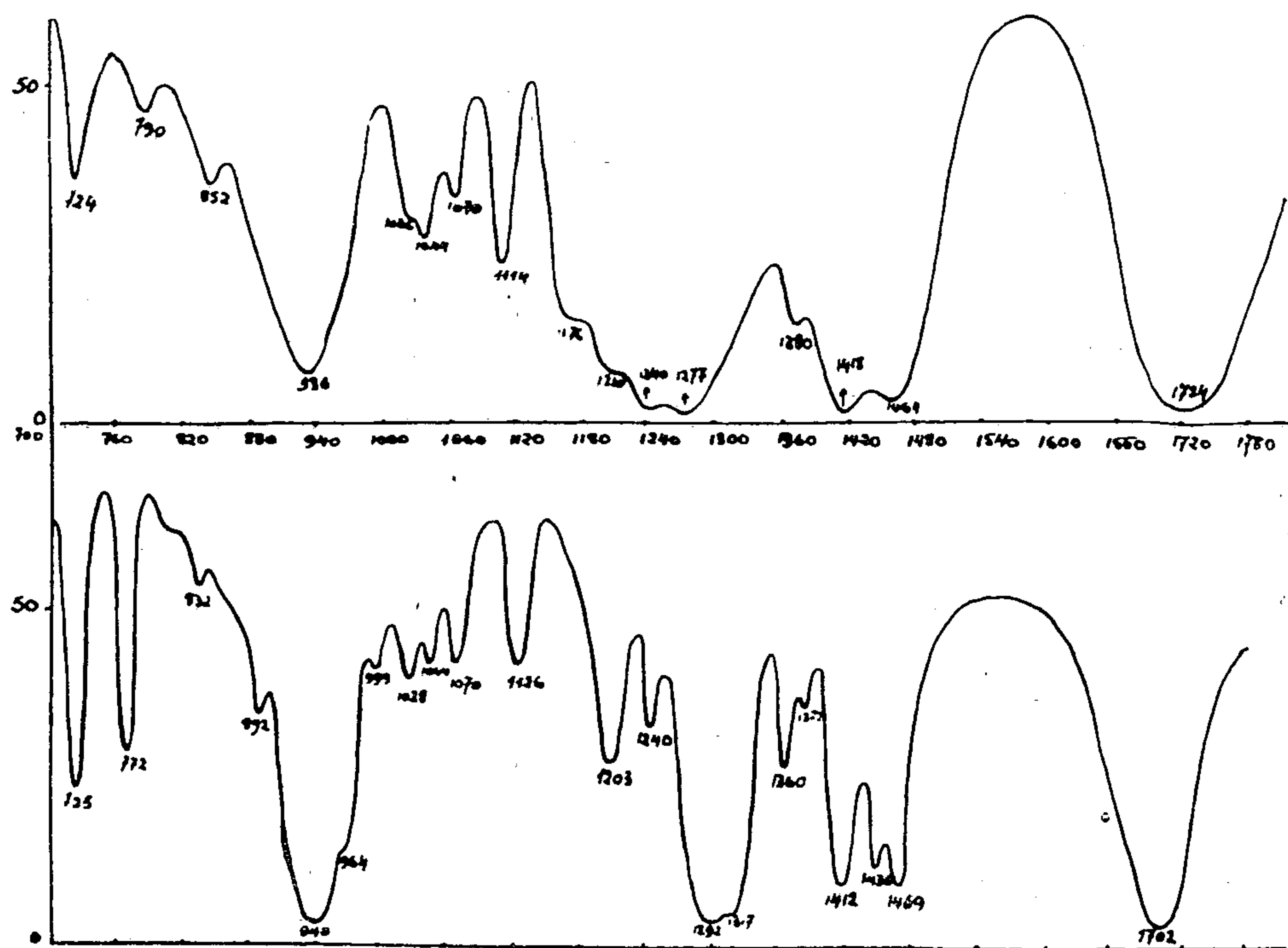
([8]) *J. Phys. Rad.*, 4, 1933, p. 163.

([9]) *Ann. Phys.*, 5, 1950, p. 213.

([10]) *La diffusion moléculaire de la lumière*; les Presses Universitaires, Paris, 1929.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

Jusqu'ici, il n'existe que peu de recherches sur les variations des spectres d'absorption infrarouge qui accompagnent le passage de l'état liquide à l'état solide (quelques dérivés halogénés, paraffines et alcools). Nous avons étudié, entre 700 et 1800 cm^{-1}, les spectres d'absorption des acides saturés aliphatiques à chaîne normale, depuis l'acétique jusqu'au pélargonique, sous les deux états liquide et cristallisé. Un cryostat, s'adaptant sur un spectrographe Perkin-Elmer 12 C (utilisé avec prisme de chlorure de sodium), permettait de porter la cellule à une température fixe comprise entre — 80° et + 20°, et d'enregistrer successivement le spectre du produit liquide et de la couche cristallisée.



Transmission de l'acide caprylique (C_8) sous une épaisseur de 0,006 mm environ. Courbe supérieure : liquide à 20°C. Courbe inférieure : solide à — 20°C. En *abscisses* : nombres d'ondes en cm^{-1}. En *ordonnées* : transmission %.

La variation de la température du liquide, d'une part, et du solide, d'autre part, n'entraîne pas de modifications importantes dans le spectre d'absorption, sinon un affinement des bandes à l'état solide avec le refroidissement. Par contre, le passage par le point de fusion se traduit par une transformation considérable du spectre [1] :

---

[1] Mlle M. Neuilly, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1953, et *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 65.

A l'état liquide, on observe plusieurs zones d'absorption larges et mal résolues, surtout entre 900-1350 cm^{-1}.

A l'état solide, ces zones se décomposent en un certain nombre de bandes, de sorte que le contour du spectre se trouve complètement modifié. Alors que, dans le liquide, à partir d'une chaîne à six atomes de carbone, le passage d'un homologue au suivant ne traduit pas de modifications qualitatives dans le domaine indiqué, à l'état solide, au contraire, le nombre et la position des bandes sont caractéristiques de l'acide envisagé (*fig.*).

Nous pensons que ces modifications correspondent à des différences de structure dans les chaînes hydrocarbonées du liquide et du solide, puisque dans ce domaine spectral se situent les vibrations de valence C—C et de déformation CH_2 planes ou gauches. A l'état liquide, il est vraisemblable que la complexité des spectres résulte de la coexistence de plusieurs configurations, isomères de rotation autour des liaisons C—C, tandis que, dans le cristal, il ne reste probablement plus qu'une seule forme moléculaire. Dès lors, avec la dispersion de notre spectrographe, il n'était pas possible de résoudre, en leurs multiples composantes, les larges bandes d'absorption résultant de la superposition des spectres caractéristiques de chacun des isomères. A l'état solide, le nombre des maximums prévus reste beaucoup plus limité, ce qui permet une meilleure résolution.

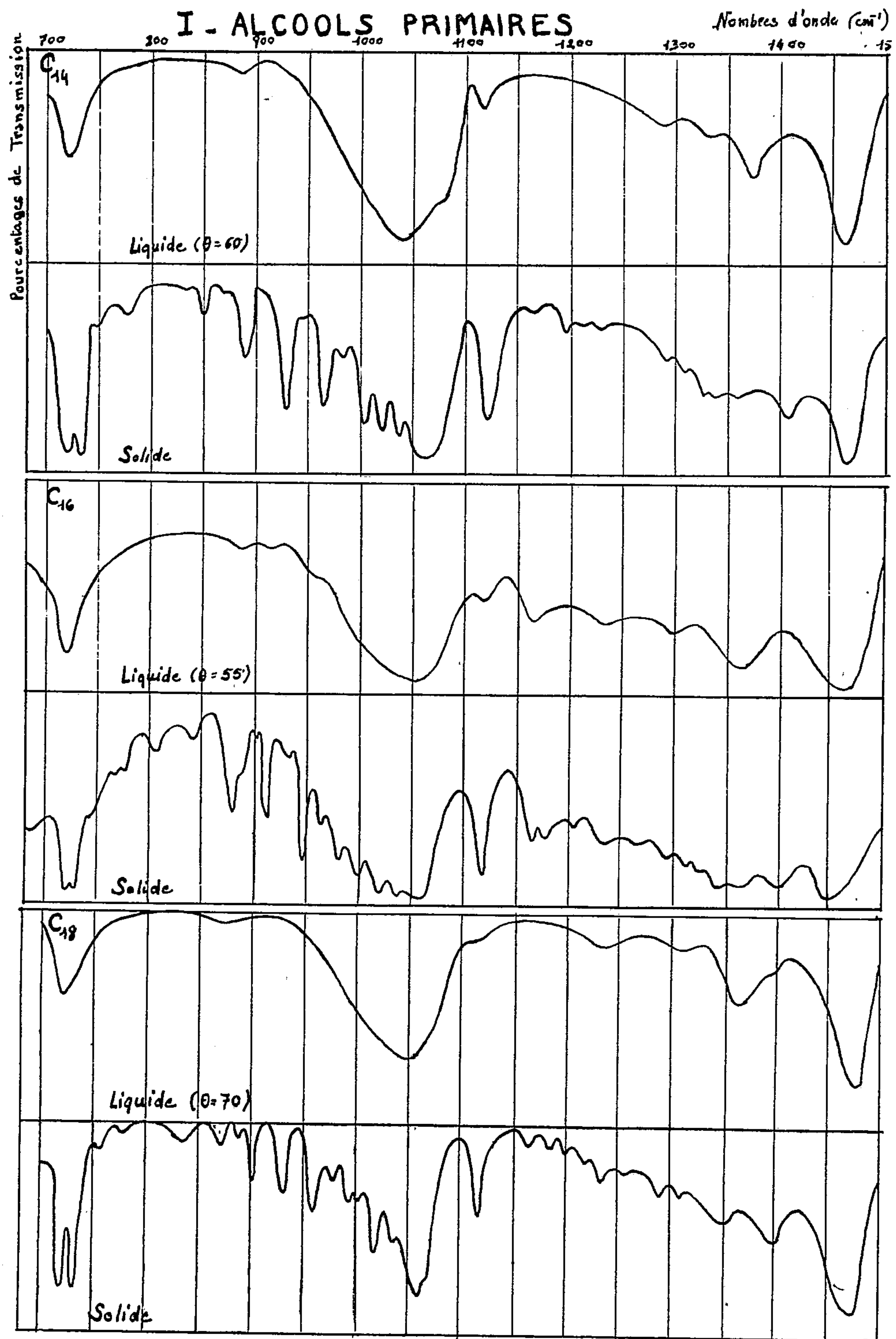
Des interprétations analogues ont été proposées par d'autres auteurs pour expliquer les modifications dans le spectre des paraffines lors du passage du liquide au cristal.

SPECTROSCOPIE. — *Sur la multiplicité des bandes d'absorption infrarouge d'alcools et d'acides aliphatiques provoquée par le passage de l'état solide à l'état liquide.* Note (*) de Mlle **Michèle Neuilly**, transmise par M. Jean Cabannes.

Avec un spectromètre Perkin-Elmer 12 C, muni d'un prisme de chlorure de sodium, nous avons enregistré, entre 700 et 1700 cm^{-1}, les spectres de trois alcools primaires et de cinq acides appartenant, les uns et les autres, à la série aliphatique. Nous utilisions une cuve à parois de chlorure de sodium, d'environ 5/1000e de millimètre d'épaisseur, que nous pouvions chauffer jusqu'à une centaine de degrés, de manière à utiliser la même couche successivement à l'état solide et liquide.

Avec toutes les substances étudiées, nous avons observé, dans ce passage, une augmentation du nombre de bandes d'absorption. A l'état solide, les spectres présentent de nombreuses bandes relativement fines (par exemple, pour l'alcool en C_{18}, nous avons enregistré 29 bandes). Au contraire, à l'état

(*) Séance du 21 décembre 1953.


I - ALCOOLS PRIMAIRES
Nombres d'onde (cm⁻¹)
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
15
Pourcentages de Transmission
C14
Liquide (θ = 60)
Solide
C16
Liquide (θ = 55)
Solide
C18
Liquide (θ = 70)
Solide

liquide, il s'agit de larges régions d'absorption beaucoup moins nombreuses (dans la même région neuf bandes pour l'alcool en C_{18}).

D'une manière générale, le nombre de bandes augmente d'autant plus, dans le passage à l'état solide, que la chaîne carbonée est plus longue, comme l'indiquent les résultats enregistrés pour les acides.

Acides.	Nombre d'atomes C de la chaîne.	Nombre de bandes entre 700 et 1700 cm^{-1} à l'état liquide.	à l'état solide.
Caprique	10	14	20
Laurique	12	16	24
Stéarique	18	12	27
Cérotique	27	9	26

Notre Diplôme d'Études supérieures (Paris, 1952) contient des indications plus détaillées sur ce phénomène et un essai d'interprétation pour l'apparition de ces nouvelles bandes d'absorption à l'état solide, soit en considérant les formes isomères correspondant à des positions différentes de la chaîne, soit en imaginant des groupements polymoléculaires comprenant, à l'état solide, beaucoup plus de molécules qu'à l'état liquide. Le travail de Mlle C. Rigaux, concernant la modification du spectre infrarouge d'acides saturés aliphatiques à chaîne courte, en passant de l'état liquide à l'état solide [1], permet de préciser ces phénomènes.

Un article de R. N. Jones, A. F. Mc Kay et R. G. Sinclair, paru au moment où nous terminions ce travail [2], indique également un accroissement régulier du nombre des bandes d'absorption de composés saturés aliphatiques, à l'état solide, mais il ne concerne que la région 1150-1350 cm^{-1}.

SPECTROSCOPIE. — *Sur les séries de raies d'absorption de lames de* Cu_2O *aux basses températures*. Note (*) de MM. **Serge Nikitine**, **Guy Perny** et **Manuel Sieskind**, présentée par M. Jean Cabannes.

Trois séries de raies d'absorption ont été observées avec des lames minces microcristallines de Cu_2O à la température de l'azote liquide. Deux de ces séries au moins présentent un caractère hydrogénoïde. Il est possible que l'une des séries doive être attribuée au spectre fondamental de l'exciton; les deux autres sont peut-être des « satellites de vibration » du spectre fondamental.

Au cours de nos recherches sur les spectres d'absorption électronique de cristaux aux basses températures, nous avons pris connaissance d'un mémoire

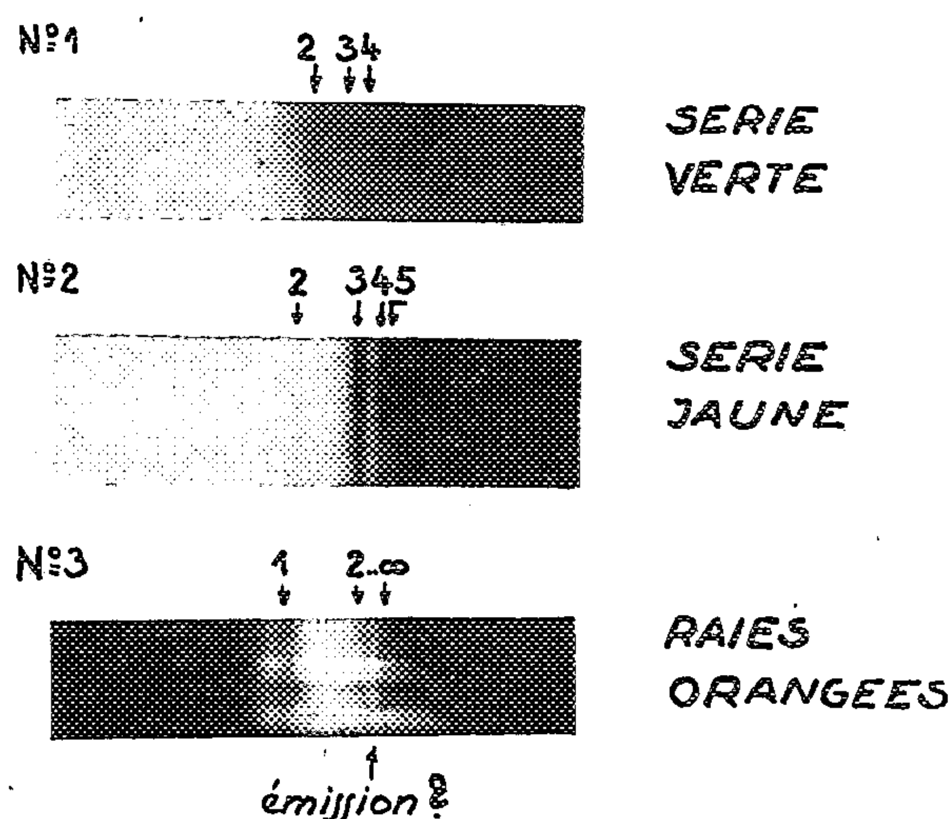
(1) *Diplôme d'Études supérieures*, Paris 1953 et *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 63

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2575.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

remarquable de Gross et Korryeff (1) signalant la découverte expérimentale du spectre de l'exciton dans des cristaux naturels de Cu_2O. Nous nous sommes proposé de reprendre ces expériences avec des lames de Cu_2O synthétique. Nous donnons dans cette Note les premiers résultats obtenus. D'autres seront publiés très prochainement. Nos résultats complètent et confirment les premières expériences de Gross ainsi que des résultats plus récents (2) (3).

Nous avons étudié plusieurs lames de différentes épaisseurs (de 20 à 70 μ). A la température ordinaire l'absorption continue de la cuprite commence par un bord plus ou moins net dans le rouge et se poursuit aux courtes longueurs d'onde. La position de ce bord dépend de l'épaisseur de la lame et de la température de celle-ci. Quand on baisse la température, ce bord se déplace vers les courtes longueurs d'onde. On peut observer alors trois séries de raies d'absorption dont la position dépend de la température. Les résultats ci-dessous sont relatifs à la température de l'azote liquide.



1° *Série verte.* — Quand la lame est très mince le bord de l'absorption continue est dans le vert. Il est bordé d'une série de raies d'absorption assez larges. Nous en avons observé trois (*voir* spectre n° 1) : $\lambda(v)_2 = 5\,495$ Å, $\lambda(v)_3 = 5\,442$ Å, $\lambda(v)_4 = 5\,424$ Å (à 1 Å près). La troisième raie empiète déjà fortement sur le spectre continu et n'a pu être déterminée avec précision. On peut grouper ces raies dans une série hydrogénoïde :

$$\nu(v)_n = 18\,515 - \frac{1270}{n^2}\ \text{cm}^{-1}, \qquad (n = 2, 3, 4),$$

(1) *Doklady U. R. S. S.*, 75, 1952, p. 47.
(2) E. F. Gross et B. P. Zakhartchenia, *Doklady U. R. S. S.*, 90, 1953, p. 745.
(3) Mosakuzu Hayashi et Kiichiro Katsuki, *J. Phys. Soc. Jap.* 7, 1952, p. 599.

en accord satisfaisant avec les résultats de Gross [2]. La première raie de la série [calculé : $\lambda(v)_1 = 5798$ Å] n'a pas été observée.

2° *Série jaune.* — Avec des lames minces on observe une deuxième série de raies faibles et fines dans le jaune, bordant un domaine de faible absorption continue de plus courte longueur d'onde. Pour des lames plus épaisses cette absorption devient si forte qu'elle cache la série verte. Nous avons observé avec une bonne précision les quatre raies suivantes (*voir* spectre n° 2 [4]) : $\lambda(j)_2 = 5\,792$ Å; $\lambda(j)_3 = 5\,756$ Å; $\lambda(j)_4 = 5\,745$ Å; $\lambda(j)_5 = 5\,737$ Å que l'on peut grouper dans la série hydrogénoïde :

$$\nu(j)_n = 17\,459 - \frac{795}{n^2}\,\text{cm}^{-1} \qquad (n = 2, 3, 4, 5, \ldots),$$

également en excellent accord avec Gross [1]. La première raie [calculée : $\lambda(j)_1 = 6\,001$ Å] n'a pas été observée. Au fond continu qui borde cette série se superpose peut être une structure de raies équidistantes. Notons que la raie $\lambda(j)_2$ coïnciderait à peu près avec la raie $\lambda(v)_1$ calculée.

3° *Raies orangées.* — Avec des lames très épaisses on observe un palier d'absorption très net qui, à la température de l'azote liquide, est à $\lambda(\text{R})_\infty = 6\,060$ Å; le bord est contrasté par un « minimum d'absorption » qui présente l'aspect ou qui est une raie d'émission ($\lambda_e \simeq 6\,080$ Å). On observe ensuite une bande large et faible vers 6100 Å et une bande moins large mais plus intense vers 6 275 Å. Il est possible que cette dernière bande soit la première raie d'une nouvelle série. La bande à 6 100 Å pourrait être due à des raies non résolues de la même série. Le bord à 6 060 Å serait la limite de la série, contrastée par la présence de la raie d'émission. Dans ce cas on pourrait, à titre de tentative mais sous toutes réserves, les représenter par la formule

$$\nu(\text{R})_n = 16\,500 - \frac{565}{n^2}\,\text{cm}^{-1} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots),$$

les raies 2, 3, etc. n'étant pas résolues. La raie $\lambda(j)_1$ serait proche du bord de cette série orangée dans le domaine d'absorption continue. Ces raies sont plus intenses à des températures intermédiaires entre la température de l'ébullition de l'azote et la température ambiante.

Les séries de raies observées sont probablement dues à l'exciton. Différentes interprétations de ces spectres ont été suggérées [1], [2], [3]. Mais il n'est pas exclu que l'on soit amené à considérer la série verte comme série fondamentale de l'exciton et les deux autres comme des séries « satellites de vibration » de la première. Nous espérons revenir sur cette interprétation plus en détail très prochainement.

---

(4) La raie $\lambda(j)_2$ paraît beaucoup trop faible sur la reproduction qui est trop contrastée.

EFFET RAMAN. — *Intensités relatives des raies correspondant aux vibrations optiques longitudinales et transversales dans le spectre de diffusion de la blende.* Note (*) de M. **Henri Poulet**, transmise par M. Jean Cabannes.

Les intensités relatives des raies correspondant aux vibrations longitudinales et transversales peuvent s'interpréter en admettant un effet électro-optique linéaire du champ de polarisation.

On sait ([1]) que les oscillations fondamentales triplement dégénérées des cristaux piézoélectriques cubiques peuvent se décomposer en une vibration longitudinale simple et une vibration transversale double, toutes deux actives dans la diffusion de la lumière.

Si la théorie résumée en ([1]) a pu expliquer de façon satisfaisante les valeurs des facteurs de dépolarisation ([2]) et la séparation des fréquences ([3]) des deux raies observées dans le spectre de la blende SZn, elle prévoit le même coefficient $\lambda_F = \varepsilon_F^2$ ([4]) pour les tableaux d'intensité des deux raies, alors que l'expérience montre que la raie $349\,cm^{-1}$ est environ dix fois plus forte que la raie $274\,cm^{-1}$.

Nous chercherons une explication de ce fait dans l'action du champ de polarisation $\vec{E}_0$ créé par les vibrations polaires et en phase avec elles, et qui est déjà à l'origine du dédoublement de la fréquence principale triplemeut dégénérée lorsque la longueur d'onde n'est plus infinie.

Le champ $\vec{E}_0$ a pour valeur $a(4\pi\vec{P})/3$, où $\vec{P}$ désigne la polarisation dipolaire par unité de volume, et a un facteur numérique égal à $+1$ pour les ondes transversales, -2 pour les ondes longitudinales ([5]).

Au lieu d'admettre, comme on le fait habituellement, que les variations de la polarisabilité électronique, origine de la diffusion de Raman, sont dues à des actions interatomiques à courte distance, nous supposons en plus que le champ $\vec{E}_0$ exerce un effet direct sur la polarisabilité. Une telle action est produite par un champ électrostatique dans les cristaux piézoélectriques cubiques et elle se traduit, ainsi que Pockels l'a montré ([6]), par une biréfringence électro-optique. C'est, en somme, un effet Kerr, mais qui est ici du premier ordre.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) L. Couture-Mathieu, J.-P. Mathieu et H. Poulet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1761.

([2]) L. Couture-Mathieu et J.-P. Mathieu, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 371.

([3]) H. Poulet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 373.

([4]) Pour la signification de ces coefficients *voir* : L. Couture et J.-P. Mathieu, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 521.

([5]) H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Oxford, 1949.

([6]) *Göttinger Abhandlungen*, 39, 1893, p. 1.

Si nous admettons que le champ de polarisation $\vec{E}_0$, qui varie au rythme de la fréquence de l'oscillation fondamentale, puisse être regardé comme statique par rapport au champ électromagnétique incident $\vec{\mathcal{E}}$ de fréquence élevée, nous pouvons transposer la théorie de Pockels, en calculant non seulement les variations des indices principaux du cristal, mais aussi les valeurs des variations de polarisabilité qui leur sont liées, en différentiant la formule de Lorentz-Lorenz. Signalons qu'en transposant la théorie de Pockels, nous devrons exprimer les nouveaux coefficients de l'ellipsoïde des indices en fonction du *champ effectif* agissant sur les ions.

A l'aide de ces hypothèses, on trouve que le moment diffusé par la maille élémentaire, dû à l'effet considéré, a l'expression

$$\vec{m} = \frac{1}{4\pi N_0}[\Delta K]\vec{\mathcal{E}},$$

$[\Delta K]$ étant un tenseur représentant les variations de constante diélectrique dont les éléments non nuls ont, dans le trièdre formé par les axes binaires du tétraèdre l'expression suivante :

$$\Delta K_{ij} = -n^4 r \frac{K_s - 1}{K_s + 1} a P_k \qquad (i \neq j \neq k\,;\, i, j, k = x, y, z),$$

r étant la constante électro-optique de la blende pour effet direct, K_s la constante diélectrique statique, N_0 le nombre de paires d'ions par unité de volume. Pour obtenir la diffusion globale, nous devons ajouter ce moment $\vec{m}$ au moment calculé par la théorie ordinaire de l'effet Raman

$$\vec{M} = [T] q \vec{\mathcal{F}} = [T] \frac{n^2 + 2}{3} q \vec{\mathcal{E}},$$

$\vec{\mathcal{F}}$ étant le champ effectif, $\vec{\mathcal{E}}$ le champ moyen, $[T]$ le tenseur de polarisabilité dérivé, dont les coefficients ε représentent les valeurs des dérivées de la polarisabilité moléculaire α par rapport à la coordonnée normale q de la vibration considérée : $\varepsilon = \partial\alpha/\partial q$.

Le calcul, trop long pour être reproduit ici, nous conduit finalement pour le rapport $\sqrt{\lambda_F(\text{long.})/\lambda_F(\text{transv.})}$ à l'expression

$$\frac{\left(\frac{n^2+2}{3}\varepsilon_F + \frac{2}{n^2}A\right)}{\left(\frac{n^2+2}{3}\varepsilon_F - A\right)}, \qquad \text{où} \quad A = \frac{1}{4\pi} n^4 r \frac{K_s - 1}{K_s + 2} \frac{n^2+2}{3} Z e^*,$$

Z étant la valence, e^* la charge effective portée par les ions [3], n l'indice de réfraction.

En l'absence des valeurs de ε_F, nous ne pouvons calculer le rapport des

intensités cherchées; mais inversement, nous pouvons voir si la valeur de ε_F calculée en partant de ce rapport est raisonnable.

Avec $n^2=5,04$; $r=6,4[4\pi/(K_s-1)]10^{-8}$ (7); $K_s=8,3$; $Z=2$; $e^*=0,44e$, on trouve :

$$\varepsilon_F=1,09.10^{-16}\ \text{cm}^2 \quad \text{ou} \quad \varepsilon_F=0,44.10^{-16}\ \text{cm}^2 \quad \text{selon que} \quad \sqrt{\frac{\lambda_F(\text{long.})}{\lambda_F(\text{trans.})}}=\pm\sqrt{10}.$$

Comparons ce résultat aux données expérimentales connues. B. P. Rao (8) a calculé à l'aide de la théorie de Silberstein la polarisabilité dérivée pour la vibration totalement symétrique de CCl_4 et trouve $\partial\alpha/\partial q=1,63.10^{-16}$ cm^2; R. P. Bell et D. A. Long (9) ont obtenu par un calcul de mécanique quantique $\partial\alpha/\partial r=1,49.10^{-16}$ cm^2 pour la polarisabilité dérivée moyenne de la molécule d'hydrogène. Enfin, O. Theimer (10), en comparant les intensités des raies Raman et Brillouin dans le diamant, obtient pour la vibration optique du diamant $\partial\alpha/\partial q=0,64.10^{-16}$ cm^2.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Effet des rayons X sur les photopiles.* Note de M. **Georges Blet** présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons étudié l'effet photoélectrique des rayons X sur une photopile au sélénium. Le nombre de milliampères débités par watt incident est de 0,4 environ, soit mille fois plus faible que pour la lumière visible.

Si nous admettons que l'épaisseur de la couche de sélénium est de l'ordre du micron, la fraction d'énergie absorbée n'est que de 1 % environ : le nombre de milliampères débités par watt absorbé est donc cent fois plus grand que le nombre précédent.

Nous avons pu calculer le rendement quantique pour des photons de diverses énergies : 40 kV, 60 kV et 80 kV.

Les rendements quantiques *apparents* sont de l'ordre de :

10 pour des photons X de 40 kV; 7 pour des photons X de 60 kV; 5 pour des photons X de 80 kV.

En tenant compte de l'absorption différente de la couche de sélénium pour les diverses longueurs d'onde, nous avons mis en évidence que le nombre de milliampères débités par watt absorbé est indépendant de la longueur d'onde.

Tenant compte de l'absorption nous avons déterminé, dans chaque cas, le rendement quantique *vrai* : rapport du nombre d'électrons émis an nombre de photons X absorbés.

---

(7) R. Kara, J.-P. Mathieu et H. Poulet, *J. Phy. Rad.* (sous presse).
(8) *Proc. Indian. Acad. Sc.*, 11, 1940, p. 1.
(9) *Proc. Roy. Soc.*, A, 203, 1950, p. 364.
(10) *Proc. Phys. Soc.*, A, 64, 1951, p. 1012.

Les résultats respectifs sont :

pour 40 kV : 335 ; pour 60 kV : 465 ; pour 80 kV : 510.

Interprétation de ces faits (1). — Nous proposons pour expliquer ce nombre très élevé de photo-électrons, l'hypothèse suivante :

Un photon X d'énergie très élevée est absorbé par un atome en expulsant un électron de très grande vitesse, qui peut être réabsorbé et, par l'intermédiaire soit d'un rayonnement X secondaire, soit d'électrons secondaires de moindre énergie, donner lieu à une sorte de réaction en chaîne libérant un nombre élevé d'électrons de faible énergie. Le niveau très bas des potentiels à l'intérieur d'une photopile permettra de totaliser l'énergie des électrons de très faible vitesse.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Mesure de l'intensité absolue de la diffusion moléculaire de la lumière par un cristal de quartz.* Note (*) de Mlle **Lucienne Taurel** et M. **Jean Chapelle**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons substitué du benzène à du quartz dans les conditions expérimentales de la deuxième série de mesures indiquées dans une Note précédente (1). Pour avoir un liquide de même volume que le cristal et occupant la même position, nous avons utilisé une cuve cubique remplie de benzène. Nous avons immergé dans la partie utile de cette cuve un récipient parallélépipédique en verre contenant du benzène distillé sous vide.

La somme des composantes II, I*i*, *i*I, *ii* exprimées avec la même unité que dans la deuxième série de mesures est, pour le benzène, $B = 432,8 \times 333$. Ce nombre tient compte des corrections dues à de faibles traces de lumière parasite et de fluorescence; il tient également compte de la réflexion de la lumière sur les faces d'entrée et de sortie de la cuve.

Pour le quartz, compte tenu des réflexions sur les faces du cristal, nous trouvons une intensité totale $Q = 785$.

Si l'on néglige la dispersion des indices du quartz et du benzène, les quantités Q et B sont liées aux constantes de Rayleigh R_Q et R_B du quartz et du benzène pour une lumière monochromatique par la relation

$$\frac{Q}{B} = \frac{R_Q}{R_B}\frac{n_B^2}{n_Q^2}$$

où n_Q et n_B représentent les indices du quartz et du benzène.

La précision avec laquelle le rapport R_Q/R_B est mesuré est mieux que le dixième.

(1) Burhop, *The Auger Effect*, Cambridge University Press, 1952.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1510.

Le tableau ci-dessous indique pour différentes valeurs expérimentales de R_B les valeurs correspondantes de R_Q.

	R_B à 20° pour $\lambda = 4358$ Å.	R_Q expérimental.	R_Q théorique.
G. de Vaucouleurs (2)............	$31,8.10^{-6}$	$1,84.10^{-7}$	$1,77.10^{-7}$
M. Harrand (3)..................	$27,8.10^{-6}$	$1,61.10^{-7}$	»

La valeur théorique de la constante de Rayleigh du quartz est, dans la théorie « continue » $R_Q = 1,77.10^{-7}$ dans les conditions précédentes.

On peut donc considérer que l'expérience vérifie correctement les formules théoriques de la diffusion de la lumière par le quartz,

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude par l'effet Raman de l'orientation des ions* CN^- *dans les cristaux cubiques de cyanure de potassium.* Note de M. **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Jean Cabannes.

Il existe un désordre d'orientation, au moins partiel, des ions CN^- dans la phase cubique de CNK, à 30° C.

A la température ordinaire, le cyanure de potassium CNK forme des cristaux cubiques où les centres de gravité des ions CN^- et K^+ ont une répartition dont la symétrie est analogue à celle des ions Cl^- et K^+ dans le chlorure de potassium. Mais les ions CN^- n'ayant pas la symétrie sphérique, on ne peut trouver de groupe infini du système cubique compatible avec la répartition précédente et dans lequel ces ions occupent des positions homologues. On peut alors supposer, ou bien que les ions CN^- tournent autour de leurs centres de gravité, de façon à avoir en moyenne la symétrie sphérique, ou bien qu'ils ont des orientations d'équilibre moyennes où leur axe de révolution coïncide avec un axe ternaire du réseau cubique; quatre orientations sont alors possibles pour chaque ion et il faut qu'elles aient une distribution statistique où toutes sont réalisées avec d'égales probabilités.

L'étude de la diffraction des rayons X n'a pas permis de distinguer entre les deux hypothèses que l'on vient d'exposer (1), (2). Les mesures de chaleur spécifique (3) sont en faveur d'une rotation gênée des ions CN^-, devenant de plus en plus libre à mesure que la température s'élève.

(2) *Ann. Phys.*, 6, 1952, p. 211.

(3) *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 646.

(1) H. J. Verweel et J. M. Bijvoet, *Zeits. f. Kristal.*, 100, 1938, p. 201; J. M. Bijvoet et J. A. Lely, *Rec. Tr. Chim. Pays-Bas*, 59, 1940, p. 908.

(2) L. A. Siegel, *Journ. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 1146.

(3) C. E. Messer et W. T. Ziegler, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2703.

Le spectre Raman des solutions de cyanures alcalins contient une raie, due à la vibration de l'ion CN^-, à 2085 cm^{-1}. Cette raie demeure simple dans le spectre du cristal cubique CNK, à 2076 cm^{-1}. La théorie de l'effet Raman dans les cristaux cubiques ([4]) permet de prévoir que la valeur du facteur de dépolarisation ρ de cette raie peut être très différente pour certaines orientations du cristal, selon que l'axe de révolution des ions CN^- peut avoir une orientation quelconque ou demeure suivant un axe ternaire. En éclairant le cristal par un faisceau de lumière polarisée rectilignement dont la vibration est dans le plan de diffusion et en observant à angle droit de la direction d'éclairement, on prévoit les valeurs suivantes de ρ dans les cas dont la désignation est expliquée précédemment ([4])

Cas d'observation.	1.	2a.	2c.
Axes CN suivant axes 3, ρ..............	1	∞	0
Axes CN d'orientation désordonnée, ρ...	1	1	1

Il est difficile d'obtenir le cyanure de potassium en monocristaux de taille convenable. La médiocrité des spectres obtenus à 30°C n'a pas encore permis de mesures photométriques, sauf dans le cas 1, non crucial, où l'on a trouvé $\rho = 1,07$. Mais on peut affirmer que ρ n'est ni infini, ni nul dans les autres cas et qu'au moins une fraction importante des ions CN^- a une orientation désordonnée à la température des expériences. L'étude de la variation thermique de ρ faite sur des cristaux plus volumineux permettra peut-être de préciser ces résultats.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Fluorescence du fluorène cristallisé*. Note (*)
de M. **Paul Pesteil** et Mme **Louise Pesteil**, transmise par Jean Cabannes.

L'un de nous ([1]) a montré que le spectre de fluorescence du diphényle est principalement constitué par une transition électronique dont le dipole est parallèle à la longueur L de la molécule. L'existence de deux transitions de polarisations différentes dans le cas du naphtalène ([2]) avait été vérifiée par l'étude de l'acénaphtène ([3]) dont le cristal permet une observation favorable des molécules. Nous avons étudié le spectre de fluorescence d'un cristal de fluorène (C_6H_4—C_6H_4, pontés par CH_2) dans l'intention de voir si la

([4]) L. Couture et J.-P. Mathieu, *Ann. de Phys.*, 3, 1948, p. 521.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

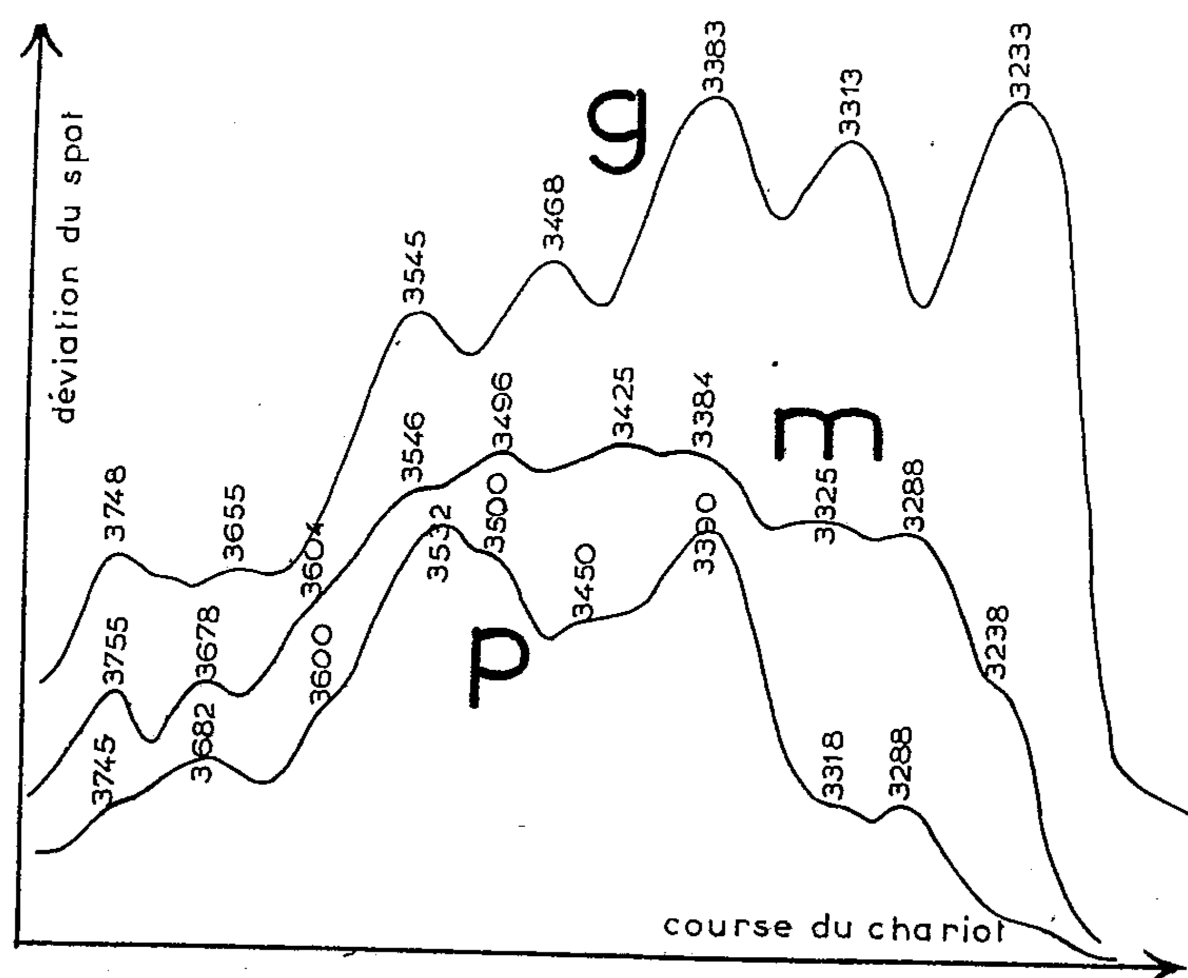
([1]) P. Pesteil, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1384.

([2]) P. Pesteil, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 150.

([3]) P. Pesteil, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 235.

fixation du radical $—CH_2—$ entraîne ou non l'apparition ou l'exaltation de bandes invisibles dans le cas du diphényle et parallèles à la largeur M de la molécule.

Nous avons étudié la polarisation du spectre de fluorescence d'un parallélépipède de fluorène dont les arêtes étaient parallèles aux trois axes de l'ellipsoïde des indices *p*, *m*, *g*. La structure du cristal a été déterminée par Iball ([4]); les molécules, au nombre de quatre dans la maille, ne sont pas planes : les plans des deux noyaux font avec la liaison C—C qui les joint un angle de 20° environ. Si l'on appelle L la direction de cette liaison, M la normale à L dans le plan moyen de la molécule et N la normale au plan (L, M), les résultats de Iball montrent que L fait avec l'axe *g* un angle de 15° et que M fait un angle de 33° avec *m*. En gros, on peut dire que les trois directions L, M, N sont respectivement voisines des axes *g*, *m*, *p* de l'ellipsoïde des indices. Cette disposition est favorable à la séparation de plusieurs spectres de types de symétrie différents.



Nous reproduisons ci-dessus les enregistrements des spectres obtenus au microphotomètre de Challonge. Les courbes *g*, *m* et *p* représentent respectivement les composantes sur *g*, *m* et *p* des spectres de fluorescence de la molécule de fluorène. Ces composantes sont différentes et l'on a la suite suivante : $Ig > Im > Ip$ (I : intensité). Comme dans le cas de l'acénaphtène, le spectre *m* qui correspond à une transition parallèle à M

([4]) *Kristallogr.*, (A), 94, 1936, p. 397.

est plus diffus que le spectre *g* qui provient principalement d'une transition parallèle à L. Cependant, puisque L, M et N ne sont pas exactement parallèles à *g*, *m* et *p*, respectivement, les trois spectres ont certaines bandes en commun. La forme du spectre *p* est curieuse, car, si la bande 3 390 Å a la même origine que la bande 3 383 Å du spectre *g*, on ne voit pas bien pourquoi la bande 3 233 Å n'apparaît pas fortement dans *p*; cela tend à montrer que le spectre *p* est différent des deux autres; le fluorène serait le premier cas connu d'une molécule aromatique simple ayant une transition parallèle à N; il est vrai que la molécule n'est pas plane et que les deux noyaux font entre eux un angle de 40°.

L'interprétation des trois spectres prête à discussion; on peut en effet avoir les possibilités suivantes :

1° Une seule transition électronique permise parallèle à L, qui aurait son origine vers 3 233 Å; elle serait accompagnée, dans le spectre *g*, de vibrations totalement symétriques et dans les spectres *m* et *p* de vibrations dont le produit avec la transition électronique donnerait des transitions de symétries différentes.

2° Trois transitions électroniques, dont les origines se situeraient vers 3 233 Å, 3 288 Å et 3 390 Å; ces trois transitions étant accompagnées de vibrations totalement symétriques.

3° Deux transitions électroniques seulement; l'une, dont le dipole est parallèle à M, aurait son origine à 3 288 Å; elle serait accompagnée de vibrations totalement symétriques. L'autre, dont l'origine serait à 3 332 Å, se combinerait avec des vibrations totalement symétriques pour le spectre *g* et avec des vibrations d'un autre type pour le spectre *p*.

Il est difficile de se prononcer car les bandes sont trop larges pour permettre une détermination précise des fréquences de vibration. Des mesures à 2° K sont en cours; l'étude approfondie, en lumière polarisée, de la structure vibrationnelle indiquera sans ambiguïté la solution à choisir.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure au compteur proportionnel du rapport capture L/capture K de* ^{79}Kr. Note (*) de MM. **Michel Langevin** et **Pierre Radvanyi**, présentée par M. Frédéric Joliot.

On a mesuré le rapport capture L/capture K de ^{79}Kr introduit comme source gazeuse dans un compteur proportionnel rempli de propane. On obtient $\lambda_L/\lambda_K = 0,25 \pm 0,03$. Ce résultat, qui confirme des mesures antérieures faites à la chambre de Wilson, est en désaccord avec les prévisions théoriques.

Une étude de la capture L du krypton 79 faite par l'un de nous (1) à la

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) P. Radvanyi, *Comptes rendus*, 235, 1942, p. 428.

chambre de Wilson avait donné un rapport capture L/capture K $= 0,27 \pm 0,09$ très supérieur à la valeur théorique de 0,10. Devant ce désaccord, il semblait bon de refaire cette mesure en utilisant une autre technique expérimentale. La méthode se prêtant le mieux à une telle expérience paraissait être le compteur proportionnel qui avait déjà été utilisé par Pontecorvo et al. (2) pour la mise en évidence de la capture L_I de ^{37}A.

Nous avons donc construit un compteur proportionnel de 45 cm de long, dont 35 cm de longueur utile, et de 8,4 cm de diamètre pour pouvoir travailler avec une source gazeuse. Pour éliminer l'effet de bout nous avons utilisé des tubes de champ préconisés par Cockroft et Curran (3), et avons employé une construction analogue à la leur pour les extrémités du compteur. Les tubes et le fil sont maintenus centrés par des entretoises de teflon. Le fil est en molybdène de 8/100e de millimètre de diamètre.

Le cylindre extérieur du compteur est porté à une tension négative fournie par une alimentation de haute tension stabilisée à 1/10 000e pouvant donner jusqu'à 5 000 V. Les impulsions du compteur passent dans un amplificateur linéaire non saturable (4) dont les constantes de temps de différentiation et d'intégration sont de 10^{-6} s. Les impulsions sont ensuite comptées dans des bandes d'énergie constantes par un analyseur d'impulsions (5) associé à une échelle de 1 000.

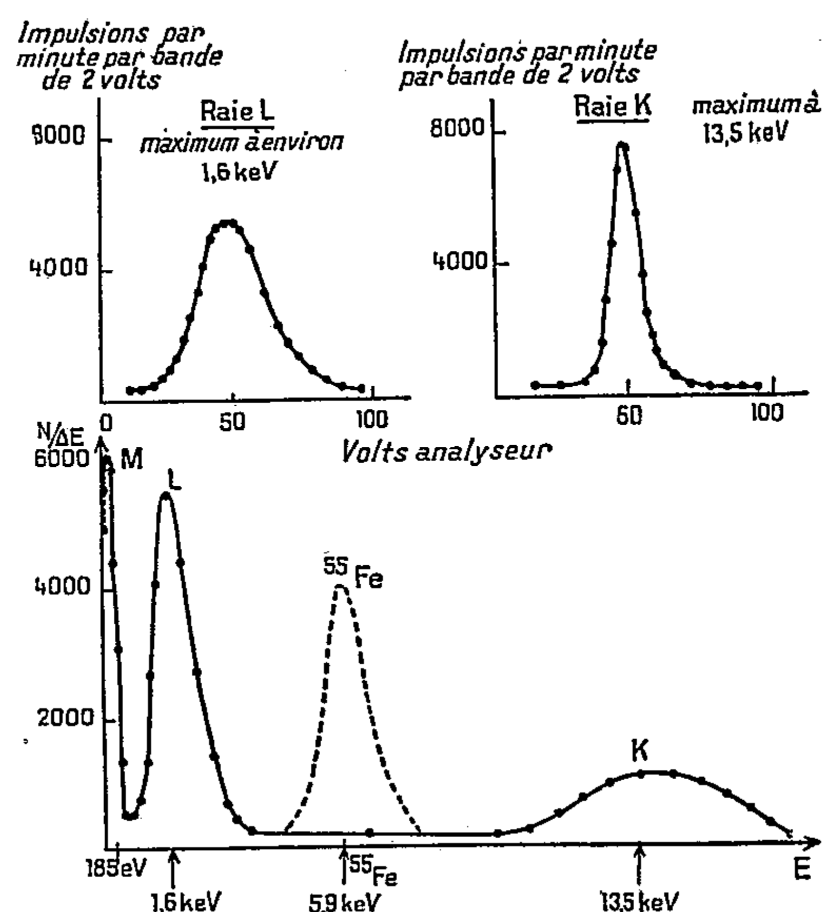
La capture K se manifeste par des électrons Auger et des photons de la série K du brome et tous les processus de réarrangement atomique en cascade. La capture L se manifeste par des électrons Auger L et par des photons L en très faible proportion (environ 3 %) (1) et le réarrangement consécutif. Les raies de conversion présentes sont très faibles (6). Il n'est pas possible, sans travailler à haute pression, d'absorber tous les photons K dans le volume du compteur, même avec un gaz lourd. Mais on peut s'arranger pour que seule une proportion très faible de photons K soit absorbée dans le compteur : nous avons utilisé pour cela un remplissage de propane, gaz dont les atomes constitutifs ont un Z petit, mais ayant une grande densité ce qui réduit l'effet de paroi dû aux électrons.

Dans ces conditions une proportion kR_K des captures K contribue à la raie L, k étant la proportion des photons K_α dans l'ensemble de la série K et R_K étant le rendement de fluorescence correspondant à la couche K. Le reste de la raie L est dû à la capture L. On mesure ainsi la capture L totale et la capture K totale.

(2) B. Pontecorvo, D. H. W. Kirkwood et G. C. Hanna, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 982.
(3) *Rev. Sc. Inst.*, 22, 1951, p. 37.
(4) F. I. Magee, P. R. Bell et W. H. Jordan, *Rev. Sc. Inst.*, 23, 1952, p. 30.
(5) M. Langevin, G. Allard et G. Corbé, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 691.
(6) I. Bergström, *Arkiv för Fysik*, 5, n° 14, 1952, p. 191.

Pour purifier le propane, le compteur est en circuit fermé avec un four à calcium maintenu à 300° environ.

^{79}Kr (34,5 h) était obtenu à partir de bromure de sodium irradié en deutons puis dissous sous vide ([7]). Un courant de propane entraînait ^{79}Kr dans le compteur. Nous avons utilisé une pression de propane de 66,4 cmHg, ce qui nécessite une tension sur le compteur de 4230 V.



Raies L et K de ^{79}Kr (34,5 h) et raie étalon de ^{55}Fe rapportées à la même échelle. (La raie K doit être en majeure partie simple, d'énergie 13,5 keV. La raie L doit être la somme de 3 raies : L_I (1,8 keV) L_{II} (1,6 keV) et L_{III} (1,55 keV). Les photons K_α de Mn émis par la source de ^{55}Fe ont une énergie de 5,9 keV).

Les raies K et L obtenues ont une résolution convenable pour une source gazeuse et se détachent considérablement l'une de l'autre ainsi que du fond continu (dû surtout aux β^+). Le bruit de fond est très petit : il semble que l'on puisse descendre en énergie jusqu'à la raie $M_{II,III}$(185 eV). La surface des raies K et L décroît bien avec la période de ^{79}Kr. Nous les avons étalonnées en énergie avec la raie due aux photons K émis par une source extérieure de ^{55}Fe.

Si N_L et N_K sont les intensités des deux raies on a :

$$\frac{\text{capture L}}{\text{capture K}} = \frac{N_L}{N_K}(1,02)(1 - R_K) - k\,R_K,$$

1,02 est un facteur de correction pour tenir compte de l'absorption de quelques photons K, et de l'échappement de quelques photons L à la pression de propane utilisée. La surface des raies est mesurée par planimétrie.

([7]) P. Radvanyi, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1275.

On obtient :

$$N_L = 33\,000 \text{ impulsions/mn}, \qquad N_K = 19\,850 \text{ impulsions/mn}.$$

Prenant $k = 0,84$ et $R_K = 0,57$ (¹), on a :

$$\frac{\text{capture L}}{\text{capture K}} = 0,25 \pm 0,03.$$

Ce résultat confirme et précise celui obtenu à la chambre de Wilson. Si les valeurs de k et de R_K utilisées sont correctes, il y a là un désaccord sérieux avec la théorie actuelle (⁸) qui donne 0,10 pour ^{79}Kr, émetteur β^+, dont les transitions principales sont permises (⁶), (⁹).

Il n'a pas été possible jusqu'à présent d'expliquer ce désaccord.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Entraînement de* K *par* NO_3Na *cristallisé en solution. Application au dosage radiochimique de* Na *dans* NO_3K. Note (*) de M. **Jules Pauly**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le nitrate de sodium entraîne en cristallisant une quantité de NO_3K proportionnelle à la concentration avec un coefficient de fractionnement : $k = 0,019$. Le dosage radiochimique d'une faible proportion de Na dans NO_3K est mis au point en mettant à profit la différence d'entraînement par NO_3Na des isotopes ^{24}Na et ^{42}K produits par irradiation de l'échantillon initial. La limite du procédé est de 10^{-2} % de NO_3Na.

Dans une Note précédente (¹) nous avons étudié l'entraînement du sodium par NO_3K cristallisé en phase aqueuse : dans les cristaux la teneur en impureté, proportionnelle à la concentration de la solution, est exprimée par

$$e = kR, \tag{1}$$

$k = 2,1 \cdot 10^{-3}$ étant le coefficient de fractionnement.

Nous nous proposons maintenant d'étudier le système opposé : la fixation de l'ion K dans NO_3Na.

L'indicateur radioactif employé, le ^{42}K, de période 12,4 h, est produit par irradiation du potassium naturel à la pile atomique de Châtillon. La cible doit être rigoureusement exempte de sodium, afin d'éviter la formation de ^{24}Na dont l'activité s'ajouterait à celle de ^{42}K. Deux échantillons de sel de potassium pur sont utilisés :

a. NO_3K pour analyse, recristallisé trois fois avec de l'eau bidistillée dans des récipients en silice;

(⁸) M. E. Rose et J. L. Jackson, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1540.

(⁹) P. Radvanyi, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 289.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(¹) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1215.

b. CO_3K_2 de Johnson, Matthey et C_0, produit dont la pureté à été contrôlée par spectroscopie. Après irradiation ce carbonate est transformé en nitrate.

Le nitrate de potassium radioactif est introduit dans une solution saturée de NO_3Na, et les cristaux formés par refroidissement sont dissous progressivement selon le procédé décrit précédemment ([2]). Les courbes de répartition donnant la teneur en NO_3K en fonction de la distance au centre du cristal sont construites. Elles montrent que les deux échantillons de NO_3K pur mentionnés plus haut donnent le même résultat : nous admettons donc que le rayonnement mesuré provient uniquement de ^{42}K. Deux de ces courbes représentées sur la figure 1 indiquent que l'entraînement est identique pour des petits et des gros cristaux (de 0,3 mm et 1 cm respectivement) et qu'il suit la loi (1) avec $k_{NO_3K} = 0,019$. L'activité spécifique du ^{42}K utilisé étant faible, les mesures portent seulement sur des concentrations assez élevées.

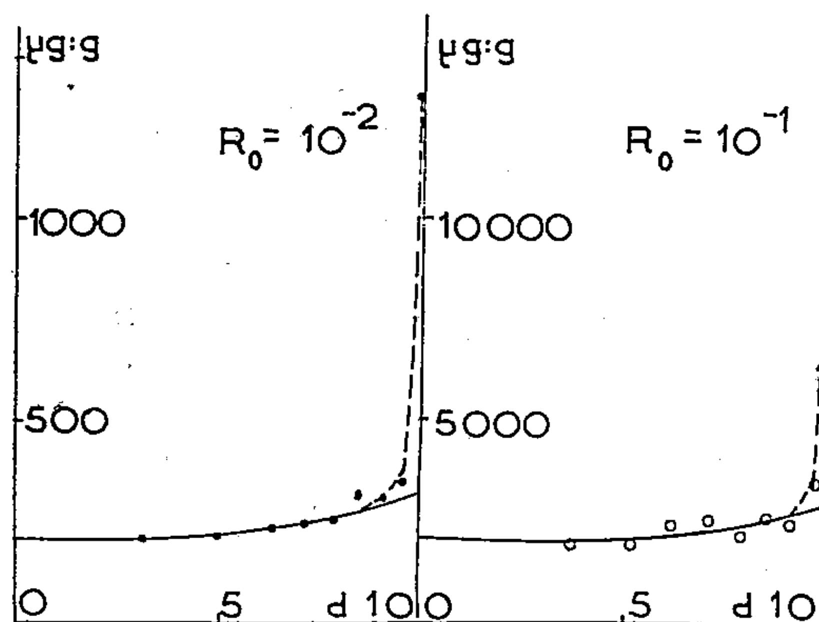


Fig. 1. — Distribution de NO_3K dans les cristaux de NO_3Na.
● petits cristaux, ○ gros cristaux.

Cet entraînement relativement important a déjà été évalué par Retgers ([3]) et attribué à l'existence d'une forme instable de NO_3K, rhomboédrique, de structure voisine de celle de NO_3Na.

Certaines expériences faites avec du NO_3K contenant du sodium comme impureté donnaient un entraînement plus élevé que celui déterminé plus haut. Ce résultat s'explique par la formation pendant l'irradiation, de ^{24}Na qui au cours de la cristallisation est fixé par NO_3Na plus fortement que ^{42}K ($k_{NO_3Na}/k_{NO_3K} \sim 50$). Ce phénomène a permis de mettre au point un procédé d'analyse radiochimique de faibles quantités de Na dans NO_3K.

Des échantillons de NO_3K pur ($m = 350$ mg) additionnés de quantités connues de NO_3Na comprises entre 1,25 et 2,90 mg sont irradiés aux neutrons lents, puis ils sont introduits dans une solution saturée à 30° contenant 35 g

([2]) J. Pauly, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2203.

([3]) *Z. Phys. Chem.*, **4**, 1889, p. 593.

de NO_3Na. Des cristaux sont alors produits par refroidissement; ils sont dissous par couches successives afin de déterminer l'activité spécifique correspondant aux isotopes ^{24}Na et ^{42}K entraînés dans leur partie centrale. Cette

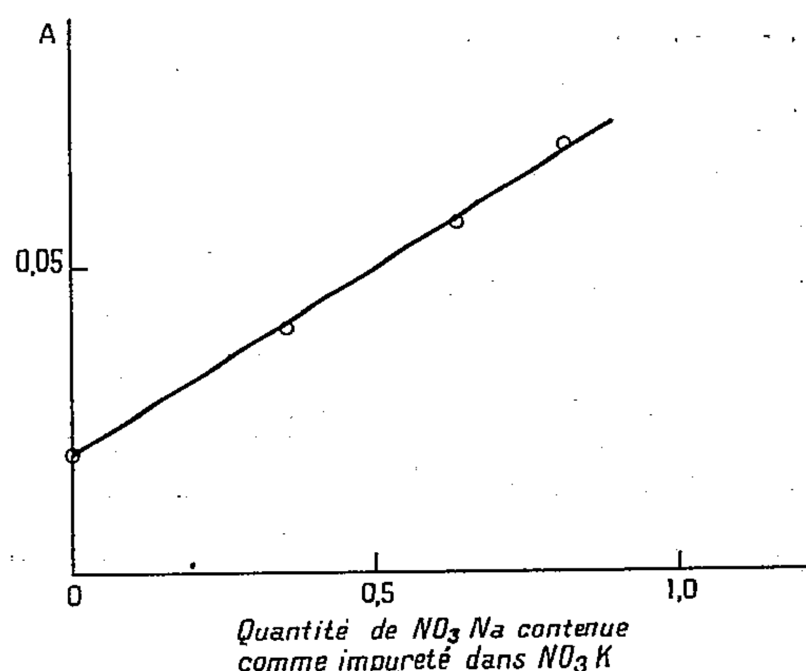


Fig. 2. — Courbe d'étalonnage. A : activité spécifique au centre des cristaux rapportée à l'activité par gramme de NO_3Na de la solution initiale.

mesure permet de construire la courbe d'étalonnage (*fig.* 2) qui est rectiligne. Sur le tableau suivant nous avons indiqué les teneurs en NO_3Na des échantillons à doser et les valeurs obtenues par cette méthode.

A doser.	Trouvé.
0,35 % $NaNO_3$	0,34 % $NaNO_3$
0,63 % »	0,62 % »
0,81 % »	0,83 % »

Ce procédé d'analyse permet d'apprécier une proportion de NO_3Na dans NO_3K égale à 10^{-4}. Au-dessous de cette valeur il ne s'applique plus, car l'entraînement de ^{24}Na est masqué par celui de ^{42}K.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion de* $^{42}K^+$, $^{86}Rb^+$, $^{110}Ag^+$ *dans des cristaux de* ClNa. Note (*) de M. **Marius Chemla**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le coefficient de diffusion de $^{42}K^+$, $^{86}Rb^+$, $^{110}Ag^+$, dans des monocristaux de ClNa a été mesuré à des températures comprises entre 600 et 750° C.

Les droites représentant LogD en fonction de 1/T sont parallèles, aux erreurs d'expérience près, pour tous les cations monovalents et l'énergie d'activation commune est de 1,9 eV.

Dans le cadre d'une étude systématique de la diffusion dans des cristaux de ClNa, nous avons mesuré, au cours d'un travail antérieur ([1]) la vitesse de

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) M. Chemla, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 484.

pénétration dans le réseau de l'ion Cs^+ à différentes températures. Par la suite, l'étude de l'enrichissement isotopique (2) effectuée en collaboration avec M. P. Süe au moyen de ^{22}Na et ^{24}Na, avait montré l'influence de la variation de masse sur le coefficient de diffusion. Nous nous sommes maintenant proposé de faire migrer, dans le chlorure de sodium, des cations monovalents de grosseur différente.

Les cations étudiés sont K^+, Rb^+, Ag^+ suivis à l'aide de leurs isotopes radioactifs ^{42}K, ^{86}Rb et ^{110}Ag de périodes respectives 12,4 h, 19,5 j, 270 j; ceux-ci sont obtenus par irradiation des isotopes naturels avec des neutrons lents; de ce fait, les activités spécifiques sont faibles, et la diffusion n'a pu être étudiée que dans un intervalle restreint de température voisin du point de fusion de ClNa.

Les expériences ont été conduites suivant une technique déjà décrite : les radioéléments, transformés en chlorures, sont déposés en couche mince par sublimation sur des monocristaux de ClNa; puis ils sont soumis à la diffusion pendant des temps variables à différentes températures; leur répartition est ensuite déterminée en découpant les cristaux au microtome et en mesurant l'activité a des tranches; les coefficients de diffusion sont déduits de la droite représentant Log a en fonction du carré x^2 de la distance à la surface. Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés sur le tableau :

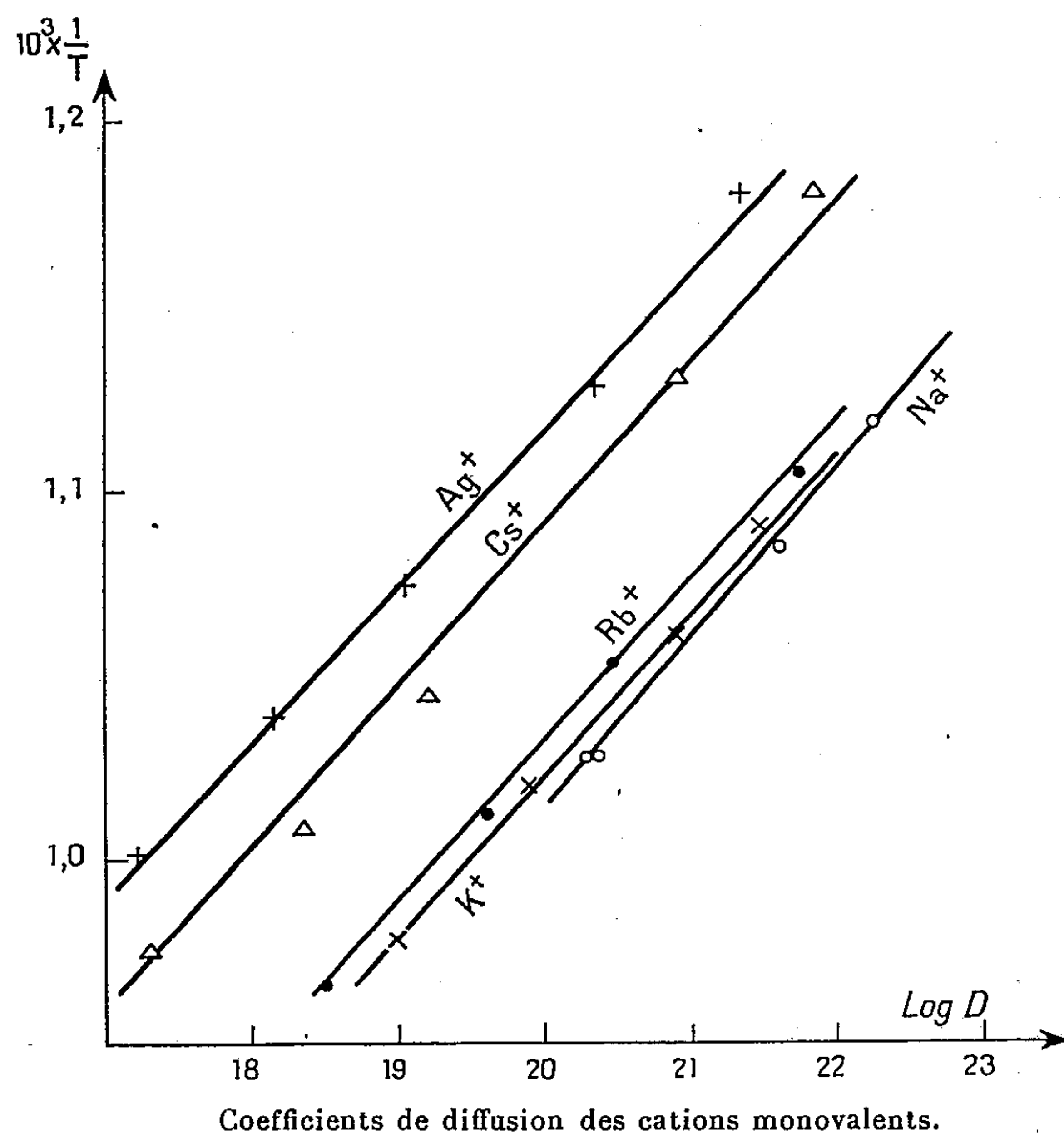
t° C.	D(K⁺) (cm²/s).	t° C.	D(Rb⁺) (cm²/s).	t° C.	D(Ag⁺) (cm²/s)
640........	$4,8.10^{-10}$	632........	$3,6.10^{-10}$	575........	$5,53.10^{-10}$
670........	$8,6.10^{-10}$	677........	$1,3.10^{-9}$	612........	$1,4.10^{-9}$
715........	$2,3.10^{-9}$	715........	$3,1.10^{-9}$	656........	$5,4.10^{-9}$
748........	$5,6.10^{-9}$	762........	$9,2.10^{-9}$	691........	$1,3.10^{-8}$
				726........	$3,2.10^{-8}$

Sur la figure ont été portées les valeurs de Log D pour les ions Na^+ (3), K^+, Rb^+, Cs^+ (1) et Ag^+ en fonction de 1/T. Les droites obtenues sont à peu près parallèles, ce qui donne aux énergies d'activation des valeurs très voisines soit pour les ions précités, 1,80, 1,92, 1,98, 1,85 et 2,0 eV respectivement. Il semble donc que le potentiel de répulsion influe peu sur l'énergie de transfert des ions vers les lacunes.

La figure montre en outre qu'à une température donnée le coefficient de diffusion des ions alcalins Na, K, Rb, Cs, augmente avec la grosseur de l'ion; ce résultat semble être associé à la variation de la fréquence d'oscillation avec le potentiel de répulsion qui croît comme une puissance élevée du rayon ionique (4). Cette interprétation n'est pas valable pour Ag^+ dont le rayon

(2) M. Chemla et P. Süe, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2397.
(3) Mapother, Crooks et Maurer, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1231.
(4) Born et Mayer, *Z. Physik*, 75, 1932, p. 1.

ionique (1,26 Å) est compris entre celui de Na^+ (0,95 Å) et celui de K^+ (1,33 Å); cette anomalie s'expliquerait par l'importance considérable que prend l'énergie de Van der Waals ([5]) par suite de la structure électronique particulière de cet ion.



Coefficients de diffusion des cations monovalents.

Dans des expériences complémentaires, nous avons étudié la migration de K, Rb et Ag sous l'influence d'un champ électrique suivant la méthode décrite précédemment. Les courbes de répartition sont analogues à celles obtenues pour Cs. Les mobilités V ainsi mesurées obéissent à la relation d'Einstein $V/D = e/kT$.

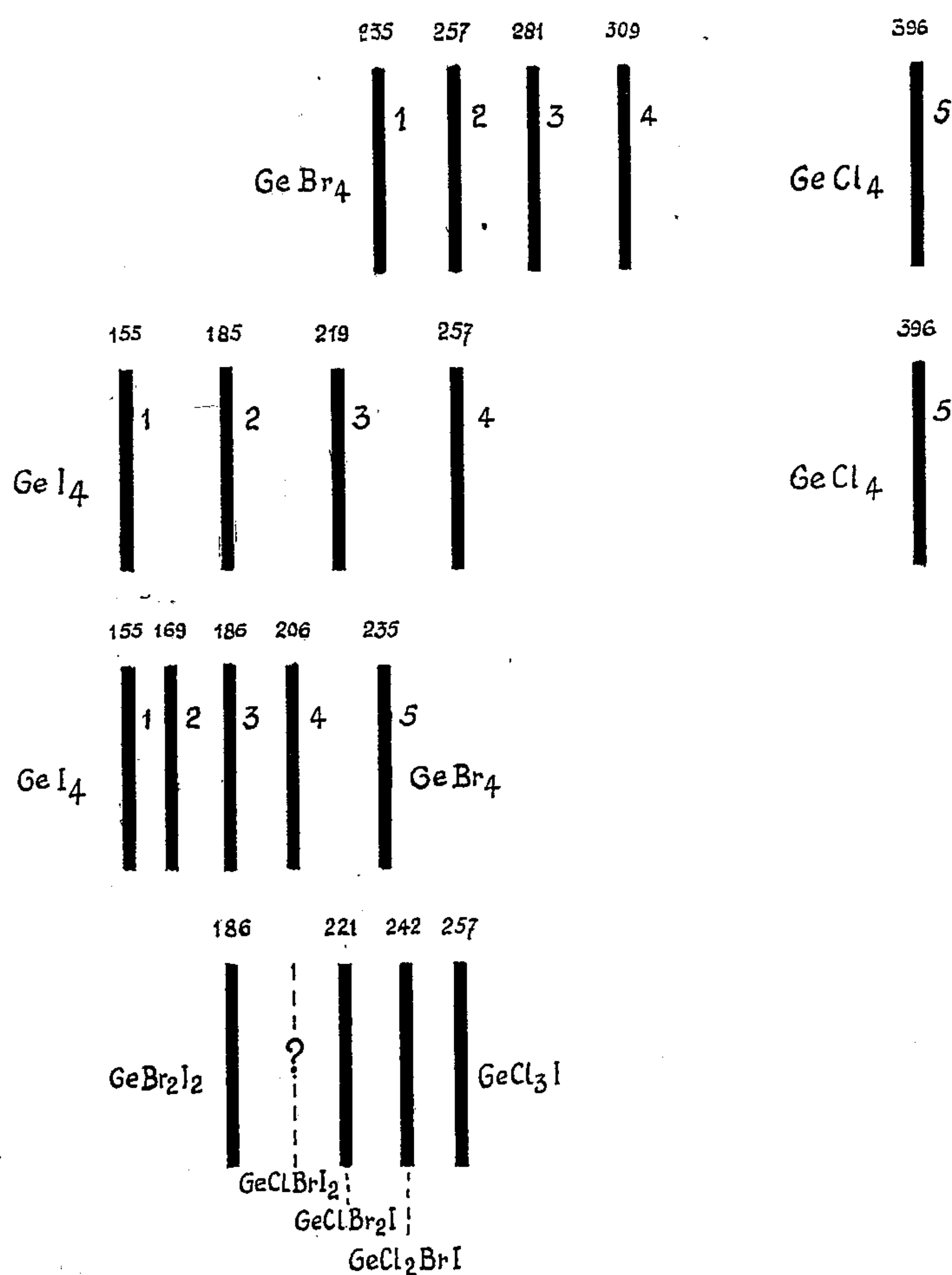
CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence par l'effet Raman de la formation de chlorobromoiodures de germanium lorsqu'on mélange les tétrachlorure, tétrabromure et tétraiodure de germanium.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Delwaulle**, transmise par M. Jean Cabannes.

On a vu qu'en mélangeant deux à deux les tétrachlorure, tétrabromure et tétraiodure de germanium on obtenait par des réactions équilibrées la forma-

([5]) Jost et Nehlep, *Z. Physik. Chem.*, B **32**, 1936, p. 1.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

tion d'halogénures mixtes (¹), (²), (³). Ces molécules ont été mises en évidence par l'étude du spectre Raman des différents mélanges de type $GeX_4 + GeY_4$. Nous avons déterminé la plupart des fréquences des chlorobromures (¹). Celles de $GeCl_3I$ sont δ_{12}, 104; δ_3, 148; δ_{45}, 153; ν_1, 257; ν_4, 408; ν_{23} vers 450 cm^{-1}. Celles de GeI_4 : δ_{12}, 56; δ_{345}, 83; ν_1, 155; ν_{234}, 263. Pour les autres chloroiodures et pour les bromoiodures on ne peut identifier avec certitude que les fréquences ν_1. Ces fréquences correspondent à la vibration la plus symétrique de ces molécules, ce sont des raies fines, fortes, et presque complètement polarisées donc très faciles à identifier. Le tableau donne ces fréquences.



Fréquences ν_1 des chlorobromures, des chloroiodures, bromoiodures et des chlorobromoiodures de germanium en cm^{-1}.

(¹) M.-L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1229.

(²) M.-L. DELWAULLE, M.-B. BUISSET et M. DELHAYE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5768.

(³) M.-L. DELWAULLE, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 20, 1953, p. 562.

J'ai maintenant entrepris l'étude du liquide obtenu en mélangeant $GeCl_4$, $GeBr_4$ et GeI_4 dans le but d'identifier, à côté des chlorobromures, chloroiodures et bromoiodures qui prennent évidemment naissance, la présence de chlorobromoiodures. L'examen du tableau nous montre que la raie ν_1 se rapproche de l'excitatrice quand on remplace un halogène par un autre plus lourd. Les trois chlorobromoiodures : $GeClBrI_2$, $GeClBr_2I$, $GeCl_2BrI$ doivent avoir leur fréquence ν_1 comprises entre celle de $GeBr_2I_2$ (186) et celle de $GeCl_3I$ (257). Dans cette région il n'y aura aucune des fréquences de déformation δ des molécules présentes dans le mélange car ces fréquences se situent entre 56(δ_{12} de GeI_4) et 172(δ_{345} de $GeCl_4$). Il n'y aura pas non plus de fréquences de valence autres que ν_1 car elles se situent entre 263(ν_{234} de GeI_4) et 453(ν_{234} de $GeCl_4$).

Les résultats obtenus sont les suivants. Quand les mélanges contiennent un excès de $GeCl_4$ on repère une raie nouvelle assez forte, fine et très polarisée à 242 cm^{-1} elle caractérise certainement $GeCl_2BrI$ puisqu'elle est située entre 257(ν_1 de $GeCl_3I$) et 219(ν_1 de $GeCl_2I_2$). Dans les mélanges riches en $GeBr_4$ une raie assez forte fine et trés polarisée 221 cm^{-1} doit être attribuée à $GeClBr_2I$. Elle pourrait ne pas se séparer de 219, (ν_1 de $GeCl_2I_2$) mais avec un excès suffisant de $GeBr_4$ il ne doit pas subsister de $GeCl_2I_2$ dans le mélange. Les mélanges très riches en GeI_4 sont plus difficiles à étudier : ils sont moins fusibles, plus colorés et les fréquences Raman sont plus près les unes des autres. $GeClBrI_2$ devrait se caractériser par une fréquence ν_1 comprise entre 186 (ν_1 de $GeBr_2I_2$) et 219 (ν_1 de $GeCl_2I_2$). Je pense que cette fréquence est trop voisine de 206 (ν_1 de $GeBr_3I$) pour qu'on puisse l'identifier avec certitude.

L'analyse complète des mélanges préparés à partir des trois halogénures est difficile. On note en particulier la coïncidence des fréquences ν_1 de $GeClBr_3$ et de $GeCl_3I$ ainsi que celles de $GeBr_2I_2$ et de $GeClI_3$. On peut cependant être sûr de la formation des deux chlorobromoiodures $GeCl_2BrI$ et $GeClBr_2I$, le troisième $GeClBrI_2$ doit se former aussi mais sa fréquence ν_1 ne se distingue pas de celle de $GeBr_3I$ (*voir* le tableau).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'adsorption des gaz sur le phénomène d'adhésion dans le frittage des poudres métalliques.* Note (*) de M. **Joseph Maurer**, présentée par M. Louis Hackspill.

On peut mettre en évidence une variation de l'adhésion des grains, au premier stade du frittage d'une poudre métallique, en relation avec l'atmosphère gazeuse en présence. Cet effet est lié à l'adsorption des gaz à la surface du réseau cristallin superficiel.

Nos études antérieures sur la stabilité du réseau cristallin superficiel

(*) Séance du 21 décembre 1953.

du solide, en fonction des gaz adsorbés (¹), nous ont engagé à étudier cette influence des gaz sur la formation de liaisons entre les grains d'une poudre, au cours du phénomène de frittage.

Dans les premières manifestations du frittage, au stade de l'adhésion (²), l'accroissement d'amplitude de vibration des atomes, causé par l'élévation de température, entraîne des interactions de champs de force, dont résulte, après refroidissement, une certaine cohésion de la masse. Pour limiter l'étude au simple effet d'adhésion, l'examen ne pouvait porter que sur des poudres non comprimées et chauffées à une température relativement basse.

Pour pouvoir saisir, d'une façon précise, un accroissement même faible des propriétés mécaniques, nous avons mesuré la charge nécessaire pour enfoncer une aiguille, à une profondeur constante, au centre d'un cylindre de poudre, ayant subi ces différents traitements thermiques. La précision des mesures était de l'ordre de 2 %.

Nous avons utilisé, pour cette étude, une poudre de cuivre, passant au tamis de 300, provenant de la réduction de l'oxyde. Immédiatement avant l'utilisation, cette poudre subissait une nouvelle réduction par l'hydrogène très pur à 200°, pendant 30 mn; elle était ensuite dégazée pendant 10 mn dans un vide de $5\ 10^{-6}$ mmHg. Le frittage était effectué pendant 20 mn à une température constante comprise entre 200 et 600° C, dans les différentes atmosphères gazeuses, rigoureusement exemptes d'oxygène et soigneusement desséchées.

Les gaz utilisés sont He, H_2, Ne, N_2, A. Les recuits ont aussi été effectués sous un vide de 5.10^{-6} mmHg. Les résultats obtenus sont résumés dans les courbes ci-après. L'examen de ces courbes conduit aux conclusions suivantes :

1. L'allure générale des courbes est analogue pour les différents gaz; la charge nécessaire pour une pénétration constante, augmente régulièrement avec la cohésion de la masse, en fonction de la température de frittage. (*fig.* 1).

2. L'adhésion entre les grains, c'est-à-dire le nombre de liaisons, varie suivant la nature du gaz en présence (*fig.* 1).

3. Pour *un degré de cohésion donné, la température de frittage est une*

(¹) J. Maurer, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1773; H. Forestier et J. Maurer, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2196; H. Forestier et J. Maurer, *Symposium International sur la Réactivité des solides*, Götheborg, 1952; H. Forestier J. Maurer, J.-P. Kiehl et P. Stadl, *Plansee Proceedings*, 1952, p. 8.

(²) F. Sauerwald, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1922, p. 122-277 et *Kolloïd Z.*, 104, 1943, p. 144-160; G. Tammann, *Z. Angew. Chem.*, 39, 1926, p. 869; G. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 247, 1941, p. 222; W.-E. Kingston. *The Physics of Powder Metallurgy*, p. 1-25. Mc. Graw Hill Book Company, 1951; E. Cremer, *Plansee Proceedings*, 1952, p. 140.

fonction décroissante de la température de liquéfaction du gaz utilisé (*fig.* 2); l'énergie calorifique nécessaire pour atteindre un degré de frittage déterminé est d'autant plus faible que le gaz est plus adsorbé. Nous remarquons cependant une anomalie dans le cas de l'hydrogène. Elle peut-être attribuée à la réduction, par l'hydrogène dissous, d'oxyde occlus dans la masse, ce qui entraîne, d'après Garner (³) et Ransley (⁴) une augmentation de la surface et une désorganisation locale de la structure réticulaire; ces conditions deviennent particulièrement favorables au frittage. Des mesures de conductibilité électrique confirment cette hypothèse.

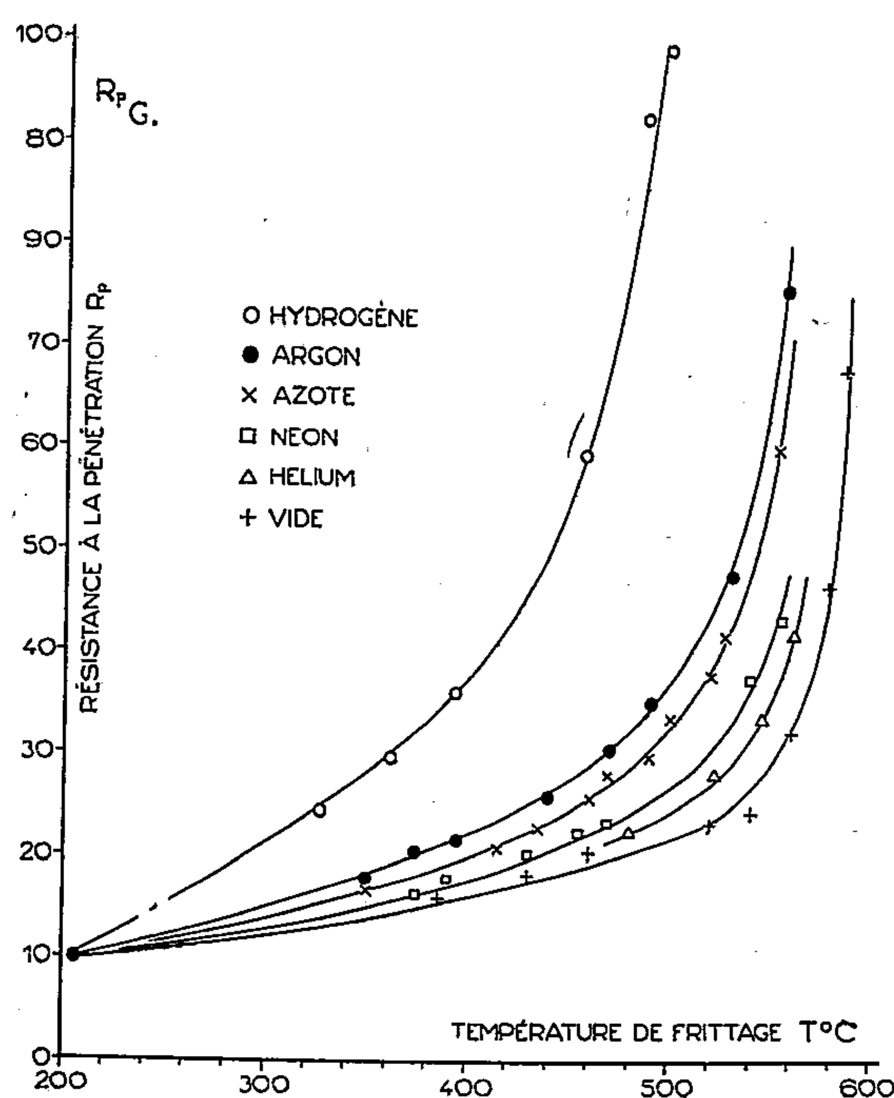


Fig. 1.

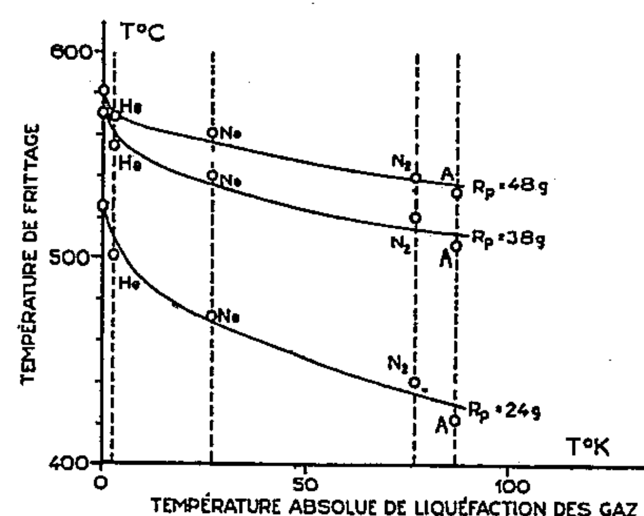


Fig. 2.

En ce qui concerne les recuits effectués dans les autres gaz, l'observation au microscope, les analyses aux rayons X et par diffraction électronique permettent de préciser qu'aucun changement d'ordre structural n'est intervenu dans les poudres traitées, par rapport à la poudre initiale. D'après les mesures picnométriques, le volume réel ne manifeste, en outre, pas de variations. Seul le phénomène de diffusion de surface semble donc intervenir dans les expériences que nous avons effectuées.

Loin de diminuer les aptitudes au frittage, les gaz adsorbés semblent donc favoriser l'adhésion entre grains au premier stade du frittage d'une

(³) Colloque international, *Réactions dans l'état solide*, Paris, 1948.
(⁴) *J. Inst. Metals*, 1939, p. 65.

poudre métallique, en augmentant la mobilité des atomes à la surface du solide.

Ces résultats peuvent être mis en parallèle avec les phénomènes antérieurement mis en évidence (¹); l'effet observé semble bien lié à une variation de stabilité du réseau cristallin superficiel du solide.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la pulvérisation cathodique des solutions électrolytiques.* Note de Mme **Geneviève Darmois**, présentée par M. Eugène Darmois.

M. P. Barret a étudié récemment très en détail (¹) le phénomène qu'il appelle « pulvérisation par l'étincelle anodique ». Une étincelle jaillit dans l'air entre un métal et une solution électrolytique; si la solution est anode, il ne se passe rien de particulier; si le métal au contraire est anode et la solution suffisamment concentrée, le liquide est vaporisé en fines gouttelettes qui ont très sensiblement la composition de la solution. Le mécanisme de cette pulvérisation est encore assez obscur; toutefois M. Barret propose d'admettre qu'une certaine concentration de charges libres négatives se formerait au pied de l'étincelle dans la solution.

Dans la discussion qui a suivi l'exposé de M. Barret, M. E. Darmois a fait remarquer (²) que cette pulvérisation est très analogue à celle de la cathode métallique dans les tubes de Geissler. Le maintien de l'étincelle exige une émission d'électrons par la cathode et, dans les deux cas, cette émission s'accompagne d'une projection de la matière de la cathode. M. Darmois compare la quantité p de solution vaporisée par une charge élémentaire à celle p' qui correspond à un ion Cl^- dans HCl. Pour diverses concentrations de HCl, le tableau suivant donne p, p', le rapport $R = p/p'$ et le quotient R/C.

C (moles l).	p (g électron).	p' (g Cl^-)	R	$\frac{R}{C}$.
0,25	$4,32.10^{-20}$	$0,67\ 10^{-20}$	6,5	26
0,50	7,52 »	0,33 »	22,3	44,6
1	10,4 »	0,17 »	61	61
2	13,92 »	0,086 »	161	80,5
3	15,68 »	0,056 »	268	90
4	16,16 »	0,044 »	364	91

L'augmentation de R avec C montre que le nombre des charges négatives disponibles par Cl^- diminue considérablement. M. Darmois propose d'admettre une formation d'associations de Bjerrum (H^+Cl^-). Je vais montrer que les deux hypothèses de M. Barret et de M. Darmois sont compatibles.

(¹) P. Barret, *Colloque d'Électrochimie du C. N. R. S.*, mai 1952, p. 57; *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air* nº N. T. 48.

(²) E. Darmois, *Colloque d'Électrochimie du C. N. R. S.*, p. 63.

Nous admettrons que les gouttes sont extraites de la solution par impact des ions positifs. Ceux-ci sont des ions d'azote ou d'oxygène dont le rayon est à peu près 1,5 Å; à leur périphérie et en particulier au point d'impact sur la solution le champ est $4,8.10^{-10}/2,25.10^{-16} = 2,1.10^6$ U.E.S. La densité électrique qui correspond à ce champ sur un conducteur est

$$\sigma = 2,1.10^6/4\pi = 1,68.10^5.$$

On peut supposer que les gouttes emporteront une densité σ' au plus égale à σ.

On peut calculer autrement cette densité σ'. La masse des gouttes est sensiblement $(4/3)\pi r^3$; elles sont formées d'une solution de concentration C où la charge des ions Cl^- est $q = 3.10^{11}$ mC U.E.S. Le tableau ci-dessus, établi d'après les données de M. Barret, montre que la « charge effective » est réduite dans le rapport R; elle serait alors $q' = 4\pi 10^{11} r^3$ C/R. Si l'on suppose que cette charge effective est produite par la densité σ', on a

$$4\pi r^2 \sigma' = q', \qquad \text{soit} \quad \sigma' = 10^{11} r \frac{C}{R}.$$

D'après M. Barret, le diamètre moyen des gouttes est à peu près indépendant de C et voisin de 1 μ, soit $r = 0,5.10^{-4}$ cm. Pour HCl la valeur de R/C varie de 26 à 90 d'après le tableau; ces valeurs donnent respectivement $\sigma' = 2.10^5$ et $0,55.10^5$ c'est-à-dire des nombres qui sont tout à fait de l'ordre de σ. La charge des gouttes a été mesurée par M. Barret; on la trouve très faible et positive. Il est vraisemblable que la goutte une fois sortie est neutralisée très rapidement par les ions +; son champ est en effet extrêmement intense.

On peut retrouver l'ordre de grandeur de la densité par un autre procédé. Dans le cas de HCl, les ions négatifs sont des ions Cl^- dont le rayon « à sec » est $a = 1,8$ Å. Serrés les uns contre les autres au maximum dans un arrangement plan, il y en aurait $1/2a^2\sqrt{3}$ par centimètre carré, d'où la charge $4,8.10^{-10}/2(1,8)^2\sqrt{3}.10^{-16} = 4,3.10^5$. La valeur de cette densité est de nouveau du même ordre. L'arrangement n'est pas plan, mais sphérique; entre les ions Cl^- peuvent s'insérer des molécules d'eau, d'où la possibilité d'un σ' un peu inférieur à la valeur précédente.

En résumé l'appel des charges, dans la surface se ferait comme le suppose M. Barret; d'autre part ne pourraient être appelées que les « charges libres » au sens de la théorie de Bjerrum, ce qui n'exclurait pas une augmentation de concentration au pied de l'étincelle. Il reste encore beaucoup de particularités à expliquer, comme par exemple la taille des gouttes. Nous espérons faire avancer un peu la question en comparant, comme l'a proposé M. Darmois, la pulvérisation des solutions avec celle de la cathode dans la décharge de Geissler.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Extension de la méthode du champ moléculaire self-consistent à l'étude des états à couches incomplètes.* Note (*) de M. **Gaston Berthier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les applications de la méthode du champ moléculaire self-consistent se sont limitées jusqu'ici aux molécules formées de couches électroniques complètes. Dans cette théorie la fonction d'onde Ψ d'un tel système est représentée par un déterminant construit à partir de fonctions monoélectroniques ψ_i, composées d'une orbitale φ_i multiplié alternativement par la fonction de spin α ou β. On peut employer sans difficultés la méthode de Fock pour déterminer les orbitales φ_i, car celles-ci vérifiant le même système d'équations linéaires quel que soit le spin, sont toutes orthogonales. Il n'en est pas de même quand on veut garder la même représentation pour les molécules ne possédant pas le même nombre d'électrons de spins α et β : comme les orbitales doublement et simplement occupées sont déterminées par deux systèmes d'équations différents, les deux familles d'orbitales ne sont pas en général orthogonales, si bien que la condition d'orthogonalité imposée aux fonctions ψ_i dans la méthode de Fock n'est plus vérifiée pour toutes les fonctions de même spin (1).

Pour utiliser la méthode du champ self-consistent dans le cas des molécules à couches incomplètes, nous avons été conduit à abandonner cette représentation, qui n'est plus nécessaire ici puisque les deux groupes d'électrons ne sont plus égaux. Les orbitales sont alors déterminées par deux systèmes d'équations différents, selon qu'elles correspondent à un électron de spin α ou β. L'orthogonalité des fonctions ψ_i qui en dérivent, est assurée par les fonctions de spin quand les spins sont opposés, et par les orbitales φ_i quand les spins sont parallèles. Les équations définissant les orbitales *moléculaires* φ_i associées aux électrons de spins α et β s'écrivent respectivement :

$$\left(H+\sum_j J_j-\sum_j^{\alpha} K_j\right)\varphi_i=e_i\varphi_i$$

et

$$\left(H+\sum_j J_j-\sum_j^{\beta} K_j\right)\varphi_i=e_i\varphi_i,$$

la première sommation s'étendant à tous les opérateurs coulombiens J_j formés à l'aide des orbitales φ_j qui figurent dans Ψ, et la seconde aux opérateurs

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) L. Brillouin, *Les champs self-consistents de Hartree et de Fock*, Hermann, Paris, 1934.

d'échange K_j qui correspondent aux orbitales de même spin que φ_i (²).
L'énergie totale du système a pour valeur :

$$E = \frac{1}{2}\sum_i (I_i + e_i),$$

où I_i est la contribution de l'opérateur H provenant des noyaux.

Cette méthode s'applique immédiatement à l'état fondamental des molécules formées de couches incomplètes représentables par un déterminant unique. Un exemple simple est celui des électrons π du radical allyle, qu'on peut étudier séparément à l'aide des approximations utilisées habituellement pour les hydrocarbures non saturés : les orbitales moléculaires sont représentées par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques $2p\pi$, de charge effective $Z = 3{,}18$, dont les coefficients sont déterminés par les équations de Fock (³). Les résultats obtenus avec $C - C = 1{,}35$ Å et $\widehat{CCC} = 120°$ sont indiqués ci-dessous :

Orbitales moléculaires.	e_i(eV)(*).	I_i(eV)(*).	Spin.
$\varphi_1 = 0{,}5732(\chi_1+\chi_3) + 0{,}3251\,\chi_2$	$-2{,}284$	$-19{,}597$	α
$\varphi_2 = 0{,}2014(\chi_1+\chi_3) + 0{,}8510\,\chi_2$	$-1{,}280$	$-21{,}620$	β
$\varphi_3 = 0{,}7237(\chi_1-\chi_3)$	$0{,}602$	$-15{,}190$	α
$\varphi_4 = 0{,}7237(\chi_1-\chi_3)$	$15{,}345$	$-15{,}190$	β
$\varphi_5 = 0{,}4830(\chi_1+\chi_3) - 1{,}0338\,\chi_2$	$17{,}064$	$-14{,}563$	α
$\varphi_6 = 0{,}7219(\chi_1+\chi_3) - 0{,}6709\,\chi_2$	$18{,}402$	$-12{,}541$	β

(*) à W_{2p} près.

Dans l'état fondamental de la molécule, les trois électrons π du radical allyle occupent les trois premiers niveaux du tableau et possèdent une énergie totale $E = 3\,W_{2p} - 29{,}68$ eV. La répartition des charges électriques autour de chaque carbone est la suivante :

$$q_1 = q_3 = 0{,}9854, \qquad q_2 = 1{,}0292,$$

d'où un moment dipolaire de 0,095 D. Les orbitales non occupées φ_4, φ_5 et φ_6 permettent de calculer les différentes transitions électroniques $N \to V$; les deux premières ont pour grandeur $3 \to 5 = 8{,}20$ eV, $2 \to 4 = 8{,}45$ eV. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour l'éthylène, le butadiène ou le fulvène (⁴) ; elles montrent en particulier que le caractère radicalaire de l'allyle ne se traduit pas par un déplacement bathochrome important du spectre, conformément aux indications expérimentales (⁵).

(²) Pour un exposé détaillé de la méthode de Fock, *cf.* P. Gombás, *Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik*, chap. VIII, Birkhäuser. Bâle, 1950.

(³) R. G. Parr et R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 10, 1950, p. 1338; C. C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23, 1951, p. 69.

(⁴) *Cf.* G. Berthier, *J. Chim. phys.* 50, 1953, p. 344.

(⁵) Selon W. Moffitt, *Proc. Roy. Soc. A* 218, 1953, p. 486.

On notera que la méthode précédente s'étend non seulement aux états doublets des radicaux libres, mais encore à tous les états pour lesquels l'hypothèse d'orbitales doublement et simplement occupées entraîne des complications superflues (états excités, etc.).

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la méthode des orbitales moléculaires appliquée à l'étude des liaisons σ (hydrocarbures saturés et leurs dérivés, partie σ des liaisons multiples).* Note (*) de MM. **Camille Sàndorfy** et **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode des orbitales moléculaires a été assez peu appliquée à l'étude des corps saturés et à celle des liaisons σ en général. Hall (1), Lennard Jones (2) et Brown (3) ont utilisé cette méthode pour l'étude des potentiels d'ionisation et des énergies de dissociation des hydrocarbures saturés.

Les différentes techniques qu'ils proposent reviennent à définir les orbitales moléculaires selon $\varphi_j = \sum_i c_{ij}\xi_i$ si ξ_i représente une orbitale « équivalente » ou « médiante ». Cette formulation convient mal au calcul des énergies d'excitation et à la détermination des charges. Il est alors préférable d'écrire

$$\xi_i = k_{iP}\psi_{iP} + k_{iQ}\psi_{iQ}$$

si ψ_{iP} et ψ_{iQ} sont les hybrides provenant des atomes P et Q et formant la liaison i.

Il vient

$$\varphi_j = \sum_i \sum_R s_{iRj}\psi_{iR}$$

si ψ_{iR} est l'hybride de l'atome R servant à former l'orbitale équivalente associée à la $i^{\text{ième}}$ liaison.

Si E représente la somme des énergies associées aux orbitales les grandeurs

$$q_{iR} = \frac{\partial E}{\partial h_{iRiR}} = \sum_i s_{iRj}^2, \qquad p_{iRi'R'} = \frac{\partial E}{\partial h_{iRi'R'}} = \sum s_{iRj}s_{i'R'j}$$

avec

$$h_{iRi'R'} = \int \psi_{iR}\mathcal{H}\psi_{i'R'}\,d\tau$$

généralisent les éléments de charge et d'indice de liaison habituels dans la théorie des électrons π.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) *Proc. Roy. Soc.*, A 205, 1951, p. 541.

(2) Lennard Jones et Hall, *Discussion of the Faraday Soc.*, 10, 1951, p. 18; *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1951, p. 581.

(3) *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2615.

On peut en dériver une charge d'atome :

$$q_{\mathrm{R}} = \sum_i q_{i\mathrm{R}}$$

la somme étant étendue aux différentes liaisons partant de l'atome R. Mais dans le cas des liaisons σ que nous étudions en ce moment il est plus intéressant de définir des charges de liaison

$$q_i = \sum_{\mathrm{R}} q_{i\mathrm{R}}$$

la somme étant étendue aux deux atomes P et Q constituant la liaison i, car les hybrides $\psi_{i\mathrm{P}}$ et $\psi_{i\mathrm{Q}}$ se recouvrent fortement entre les deux noyaux P et Q.

A titre d'exemple nous donnons ci-dessous les résultats du calcul de ces deux types de charge pour une chaîne de liaisons « sigma » CC terminée par un atome quelconque X supposé perturbant le système par effet purement inductif.

Nous avons fait les hypothèses suivantes :

Le terme coulombien du perturbateur est pris égal à $\alpha_c + \beta_{cc}$, α_c étant l'intégrale coulombienne caractérisant un atome de carbone et β_{cc} étant l'intégrale de résonance entre deux hybrides de carbone formant une liaison σ.

Nous introduisons, par ailleurs, une intégrale de résonance : $\beta' = m\beta_{cc}$ entre deux hybrides portées par un même carbone. Nous négligeons les autres intégrales de résonance.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des $q_{i\mathrm{R}}$ et q_i pour différentes valeurs de m et pour différentes chaînes carbonées.

Valeurs de de m	Charges q_{ir}	Charges de liaison
± 2	X 1,684 / 0,818 C 1,052 / 0,446 C	X 2,502 C 1,498 C
± 1	X 1,529 / 0,667 C 1,034 / 0,771 C	X 2,196 C 1,805 C
± 0,25	X 1,453 / 0,562 C 1,003 / 0,982 C	X 2,015 C 1,985 C
0	X 1,447 / 0,553 C 1,000 / 1,000 C	X 2 C 2 C
± 0,25	X 1,456 / 0,560 C 1,003 / 0,982 C 1,000 / 0,999 C	X 2,016 C 1,985 C 1,999 C
+ 0,25	X 1,456 / 0,568 C (1,001 / 0,985 C) (1,001 / 0,985 C)	X 2,027 C (1,986 C) (1,986 C)

On voit que les charges $q_{i\mathrm{R}}$ sont alternantes comme dans une chaîne conjuguée. D'ailleurs on voit clairement qu'une chaîne saturée $\mathrm{X} - (\mathrm{C})_n$ a formel-

lement même équation séculaire qu'une chaîne d'électrons π correspondant à $X{=}(C{\equiv}C)_n$. Mais cette alternance est masquée dès que l'on calcule les charges de liaison q_i. Elle se transforme en une variation monotone et rapidement décroissante au fur et à mesure que l'on s'écarte du perturbateur X supposé ici plus électronégatif que le carbone.

Ces résultats n'ont pas malheureusement d'applications pratiques immédiates car nous n'avons traité que le cas d'un squelette d'hydrocarbure saturé : nous n'avons pas introduit les liaisons CH.

Il est cependant intéressant de noter que l'énergie de première excitation évaluée, pour ce squelette d'après nos résultats théoriques évolue comme la limite des bandes d'absorption déterminée expérimentalement par Klevens et Platt ([4]).

Nous poursuivons actuellement des calculs pour tenir compte des liaisons CH.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Systèmes linéaires séparables.*

Note (*) de M. **René Gouarné**, présentée par M. Louis de Broglie.

Donnons des propriétés préliminaires à l'étude des systèmes séparables S, systèmes de n équations linéaires homogènes à n inconnues de la forme $a_{i1}x_1 + \ldots + a_{in}x_n = 0 \ (1 \leqq i \leqq n)$ dont h équations s'écrivent

$$a_{jk}x_k + \sum_m a_{jm}x_m = 0 \qquad (1)$$

où j et k prennent deux séries de h valeurs, a. b, ..., l et α, β, ..., λ; dans la somme, m prend toutes les valeurs de 1 à n sauf α, ..., λ.

Systèmes séparables. — Soit un système S; sans réduire la généralité admettons un choix d'indices tel que, les séries a, ..., l et α, ..., λ coïncident à l'ordre près avec celle des h premiers entiers. Les variables d'indice inférieur à h sont dites séparées. Par élimination de ces inconnues les relations (1) permettent d'abaisser l'ordre de S. La méthode des orbitales moléculaires ([1]) introduit des systèmes S si l'on donne des indices consécutifs aux atomes indépendants ([2]). S peut être séparable simultanément par rapport à plusieurs groupes de variables. Si toute variable entre dans un groupe et dans un seul, S est complètement séparable par rapport au groupe précédent. Un choix d'indices convenable ramène la matrice des coefficients $\|S\|$ à la forme $\|A_{pq}\|$ avec A_{pq} matrice à p lignes et q colonnes et A_{pp} matrice à un seul élément non nul par ligne et par colonne.

([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 3055.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) Coulson, *Proc. Roy. Soc.*, A. 191, p. 39.

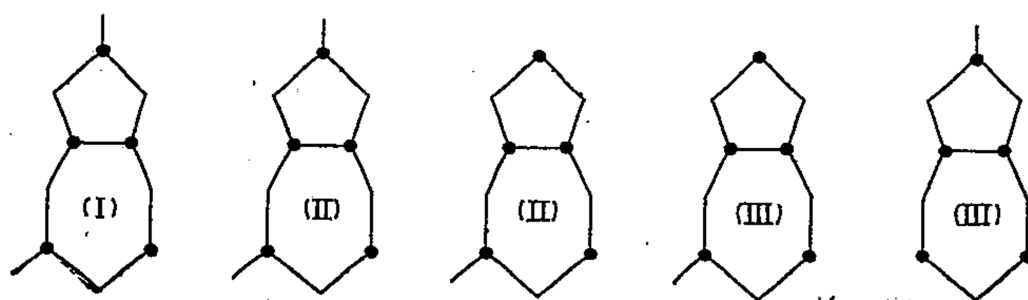
([2]) Gouarné, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 103.

Si $A_{pp} = a_p I_p$ avec A_p scalaire et I_p matrice unité d'ordre p, S est alternant; il est alternant pur si les a_p sont tous égaux [2].

Exemple. — Notons $\rho(P) a_{1a} a_{2b} \ldots a_{nl}$ le terme général du déterminant d'une matrice A d'ordre n, P étant la permutation qui transforme la série des n premiers entiers en la série $a, \ldots, l$ et le symbole $\rho(P)$ prenant les valeurs ± 1 selon la parité de P. Supposons que A ait un seul élément non nul par ligne et par colonne, son déterminant se réduit au produit de ces éléments non nuls, et s'écrit par exemple $\rho(P) a_P$. Soit $P = C_1 C_2 \ldots C_p$ l'écriture cyclique de P. La recherche des vecteurs propres de A conduit à un système S complètement séparable par rapport à p groupe d'inconnues, chacun de ces groupes G_i contenant les mêmes variables que le cycle C_i de même indice ; le polynome caractéristique prend la forme d'un produit de p polynomes $P_i = (-1)^{\alpha_i - 1}(a_{C_i} - \lambda^{\alpha_i})$ où α_i est le nombre d'objets du cycle considéré. Si A est hermitique ces facteurs sont de degré 2.

Remarque. — On généralise le théorème I donné antérieurement [2]. Soit S un système séparable par rapport à h inconnues avec $2h > n$ et tel que $\| S \|$ ait la forme $\left\| \begin{matrix} aP_h & B \\ & C \end{matrix} \right\|$ (a, constante; P_h, matrice de permutation d'ordre h; B, matrice à h lignes et $n-h$ colonnes; C ayant $n-h$ lignes et n colonnes) on montre [comme en [2]] que :

1° *Le polynome caractéristique de* $\| S \|$ *admet a comme zéro avec un ordre de multiplicité au moins égal à* $2h - n$. Le traitement par la méthode des orbitales moléculaires [1] des cinq dérivées (*figure*) illustre cette assertion. Nous supposons quelconques les intégrales d'échange, le recouvrement négligé, les atomes marqués quelconques tandis que les autres ont un même paramètre coulombien α; les atomes du premier groupe étant numérotés de 1 à 5 et les autres de 6 à 13, 12 ou 11 selon qu'il est nécessaire; on conclut du 1° que α est toujours racine de l'équation aux énergies orbitales : avec la multiplicité 3 pour le système I, la multiplicité 2 pour le système II et la multiplicité 1 pour les autres systèmes.



Séparabilité successive. — Par élimination des inconnues séparées à l'aide de (1), S d'ordre n se transforme en un système T d'ordre $n-h$; si T est séparable par rapport à h' inconnues, S est dit successivement séparable par rapport à h, puis h' inconnues. Ainsi un système U d'ordre n, séparable par

rapport à $n-1$ variables est toujours successivement séparable. On a

$$(2)\qquad \text{dét}(U) = |\Delta|\,a_{nn} + \sum_{i=1}^{h}(-1)^{1+i+j}\frac{a_{nj}a_{in}|\Delta|}{a_{ij}} = |\Delta_{nn}|,$$

où $|\Delta|$ est le déterminant des coefficients des inconnues séparées en (1).

Notons Δ_{lm} la matrice obtenue en bordant Δ verticalement par les h premiers termes de la m^ième colonne de $\|S\|$ et horizontalement par les h premiers termes de sa l^ième ligne en inscrivant au croisement a_{lm}; $|\Delta_{lm}|$ a la forme (2).

L'élément d'indice lm ($h < 1 \leq n$ et $h < m \leq n$) de $\|T\|$ est $a_{lm} - \sum_{i=1}^{h} a_{lj}a_{im}/a_{ij}$; il est donc égal à $|\Delta_{lm}|$ si $i+j$ est toujours pair, c'est-à-dire si, dans tout cycle de P, figurent seulement des indices de même parité. [De telles permutations forment, dans le groupe symétrique de degré n, un sous-groupe G d'ordre $(\nu\,!)^2$ ou $\nu\,!(\nu+1)\,!$: il est en effet isomorphe au produit direct S_ν^2 si $n=2\nu$ ou $S_\nu . S_{\nu+1}$ si $n = 2\nu+1$.]

Donc pour qu'un système séparable d'ordre n associé à une permutation de G soit successivement séparable par rapport à h et h' inconnues il faut et il suffit qu'il y ait un seul déterminant Δ_{lm} non nul pour une valeur donnée de l'un des 2 indices comprise entre $h+1$ et $h+h'$ inclusivement.

Lemme. — Soit D la matrice construite sur les éléments des lignes de rang $a, \ldots, l$ et des colonnes $\alpha, \ldots, \lambda$ d'une matrice A quelconque d'ordre n. Si m et μ sont des entiers inférieurs à $n+1$ et extérieurs respectivement aux suites précédentes, nous désignons par $D_{m\mu}$ la matrice obtenue en bordant D verticalement par les éléments de la μ^0 colonne de A contenus dans les lignes de rang $a, \ldots, l$, et horizontalement par les éléments de la $m^{\text{ième}}$ ligne de A contenus dans les colonnes de rang $\alpha, \ldots, \lambda$.

Si les suites précédentes ont chacune h termes on a

$$(3)\qquad D^{n-h-1}\,\text{dét}(A) = \text{dét}(D_{m\mu})$$

où det $(D_{m\mu})$ est le déterminant de la matrice d'ordre $n-h$ dont l'élément d'indices $m\mu$ est $D_{m\mu}$.

D'après (3) si S est successivement séparable par rapport à h et $n-h$ inconnues, on a

$$(4)\qquad \text{dét}\,S = \rho(Q)\Delta_Q,$$

où Q est la permutation correspondant à T qui doit appartenir à G; Δ_Q est le produit des Δ_{lm} non nuls.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude aux rayons* X *des alumines anhydres de transition.* Note de MM. **Robert Tertian**, **Denis Papée** et **Jacques Charrier**, présentée par M. Paul Pascal.

Nos essais ([1]) sur la décomposition thermique des hydrates d'alumine nous ont permis de faire certaines observations sur la genèse des alumines anhydres dites de transition; ces dernières seront désignées ci-après suivant les notations de Stumpf et al. ([2]).

1. La déshydratation progressive et jusqu'à l'équilibre de l'hydrargillite ne conduit pas aux mêmes produits selon qu'elle est effectuée sous un vide poussé ou, au contraire, à la pression atmosphérique :

a. Sous vide. — Entre 170 et 250°, la seule phase visible aux rayons X est la boehmite; cette boehmite ne représente qu'environ 25 % du produit ([1]) et elle est accompagnée d'une fraction beaucoup plus importante d'alumine mal organisée, indécelable aux rayons X. A 400° on constate que la boehmite est décomposée en alumine γ et la fraction mal organisée n'est toujours pas identifiable.

Nous avons poursuivi la calcination au-delà de 400°, mais en revenant à pression atmosphérique. Nous avons trouvé à température élevée (800 — 1000°) un mélange d'alumine δ, qui dérive de γ, et d'alumine θ qui, selon toute vraisemblance, dérive de l'alumine mal organisée.

b. A pression atmosphérique. — Entre 200 et 400°, on observe, à côté de la boehmite, une fraction d'alumine χ. Au-dessus de 400° la boehmite se décompose en alumine γ qui évolue progressivement vers δ (800°); l'alumine χ évolue également vers l'alumine K (800°). Entre 900 et 1000° on aperçoit de plus un peu d'alumine θ qui peut *éventuellement* provenir d'une fraction d'alumine mal organisée formée à température modérée; en outre, les diverses modifications commençent à se transformer en alumine α.

2° L'interprétation précédente est corroborée par des expériences identiques faites sur l'hydrargillite fine (1/10° de micron) dont le cas est plus simple du fait qu'il n'apparaît pratiquement pas de boehmite par déshydratation aux températures modérées :

a. Sous vide. — On observe jusqu'à 400° *uniquement* la phase mal organisée avec un diagramme extrêmement faible et diffus qui ne présente qu'une seule raie mesurable (environ 1,40 Å); pour cette raison, cette phase ne peut être identifiée ni à l'alumine χ — comme il avait été avancé dans une publication antérieure ([1]) — ni à l'alumine η. Si l'on poursuit sa calcination au delà de 400° (pression atmosphérique) on obtient, entre 900 et 1000°, de l'alumine θ.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1565 et 1668; **237**, 1953, p. 897.

([2]) Stumpf, Russell, Newsome et Tucker, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1950, p. 1398.

b. A pression atmosphérique. — Jusqu'à 400°, on observe principalement de l'alumine χ qui évolue vers K par chauffage aux températures élevées (800-1000°). A côté de K, on trouve aussi un peu de θ qui peut éventuellement provenir d'une fraction d'alumine mal organisée non décelable à côté de l'alumine χ.

3° Si l'on part de bayerite ou de boehmite, on n'observe pas de différence importante entre les résultats obtenus sous vide et à la pression atmosphérique. La bayerite donne, dans les deux cas, une faible fraction de boehmite et de l'alumine η qui conduisent respectivement à $\gamma - \delta$ (faible) et à θ (fort) par calcination aux températures élevées. La boehmite se décompose en alumine γ puis δ dont les diagrammes sont relativement intenses et nets; on note un peu de θ aux températures élevées. Nous avons observé de plus, en passant, que le diagramme de γ, nettement distinct de η à 400°, s'en rapproche beaucoup dans une évolution qui se produit vers 600° pour s'en distinguer ensuite à nouveau nettement vers 800° où δ apparaît.

4° Ainsi donc, les produits de décomposition des hydrates d'alumine sont pratiquement toujours des mélanges et il n'est guère possible d'isoler en toute rigueur tellc ou telle modification. Une description des diagrammes des diverses phases exige donc un patient travail de discrimination. Nos résultats d'ensemble montrent néanmoins, en conformité avec d'autres auteurs ([3]), qu'on peut distinguer trois modifications bien cristallisées, δ, θ et K, auxquelles préparent trois modifications mal cristallisées, respectivement γ, η et χ; ces évolutions apparaissent, en première approximation, comme relativement indépendantes. Les autres formes signalées sont des mélanges; en particulier, comme l'ont fait remarquer Brown, Clark et Elliott ([3]), l'alumine K′ ([4]) n'est qu'un mélange de χ, de γ et peut-être d'une autre fraction d'alumine à diagramme très diffus.

5° Il nous a paru utile d'insister sur le rôle joué par la fraction dite mal organisée, formée à température modérée :

a. cette fraction peut être quantitativement très importante, par exemple dans le cas des hydrargillites décomposées sous un vide poussé;

b. elle jouit, dans ce cas, de propriétés actives particulières, notamment celle d'être presque intégralement réhydratable en bayerite par l'eau à 25°, ce qui l'apparente à l'alumine obtenue sous vide au départ de bayerite (1);

c. elle semble présenter une structure particulière qui n'est celle ni de l'alumine χ, ni de l'alumine η; comme η, elle conduit cependant à l'alumine θ par calcination à température élevée. Nous poursuivons l'étude aux rayons X de cette phase.

([3]) STUMPF et al., *loc. cit.*; RUSSELL, *Aluminum Research Laboratories, Technica Paper*, **10**, Pittsburgh, 1953; BROWN, CLARK et ELLIOTT, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 84; ROY, HILL et OSBORN, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1953, p. 819.

([4]) THIBON, CHARRIER et TERTIAN, *Bull. Soc. Chim.*, **18**, 1951, p. 384.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une méthode de « potentiométrie simplifiée » pour le dosage et le microdosage des chlorures.* Note (*) de M. **Pierre Deschamps**, présentée par M. Paul Pascal.

Une méthode de « potentiométrie simplifiée « permettant le dosage des chlorures est décrite. Ce dosage s'effectue simplement en milieu eau-acétone par l'emploi de deux électrodes hétérogènes : argent et or amalgamé. On ajoutera en solution diluée quelques gouttes d'acide sulfurique.

De nombreuses méthodes de « potentiométrie simplifiée » ont été proposées pour le dosage des chlorures ([1]) à ([6]). Ces méthodes sont relativement peu sensibles et l'on est loin d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus avec deux électrodes de platine dans un titrage iodométrique par exemple.

Celle que nous proposons consiste à suivre au cours du titrage en milieu eau-acétone l'intensité de la pile Ag | solution à doser | amalgame d'or : elle est décrite avec plus de détails dans ce qui suit :

Les électrodes sont deux fils de 1 mm de diamètre : la première en argent pur ou platine argenté, la seconde en argent ou en platine dorés par électrolyse puis amalgamés avec du mercure pur.

Le milieu utilisé est le mélange eau-acétone.

Nous avons montré ailleurs ([7]) l'influence heureuse de l'acétone sur l'établissement de l'équilibre solide-liquide, et l'intérêt de son emploi au point de vue analytique soit pour de faibles concentrations de chlorures, soit pour le mélange bromure-chlorure : Kolthoff et Kuroda ([8]) préconisent de même un mélange à 50 % d'acétone dans leur méthode de microdosage.

Nous avons utilisé en milieu concentré des solutions à 25 %. En milieu dilué il y a intérêt à employer des solutions encore plus riches en acétone : 90 % ou même 99 % : on profite ainsi de la diminution correspondante de la solubilité du chlorure d'argent.

Nous ajoutons quelques gouttes d'acide sulfurique à 25 % pour rendre la solution suffisamment conductrice.

Le montage utilisé est extrêmement simple.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) D. R. Clippinger et C. W. Foulck, *Ind. and Eng.* (an. ed.), 11, 1939, p. 216.

([2]) J. T. Stock, *Metallurgia*, 46, 1952, p. 209.

([3]) A. Giunta, *La Chim. et l'Industria*, 33, 1951, p. 695.

([4]) R. B. Dean et R. L. Hawley, *Anal. Chem.*, 19, 1947, p. 841.

([5]) F. Hermann, *J. Cons.*, 17, n° 3, 1951, p. 223.

([6]) J. M. Bather et J. P. Riley, *J. Cons.*, 18, 1953, p. 277.

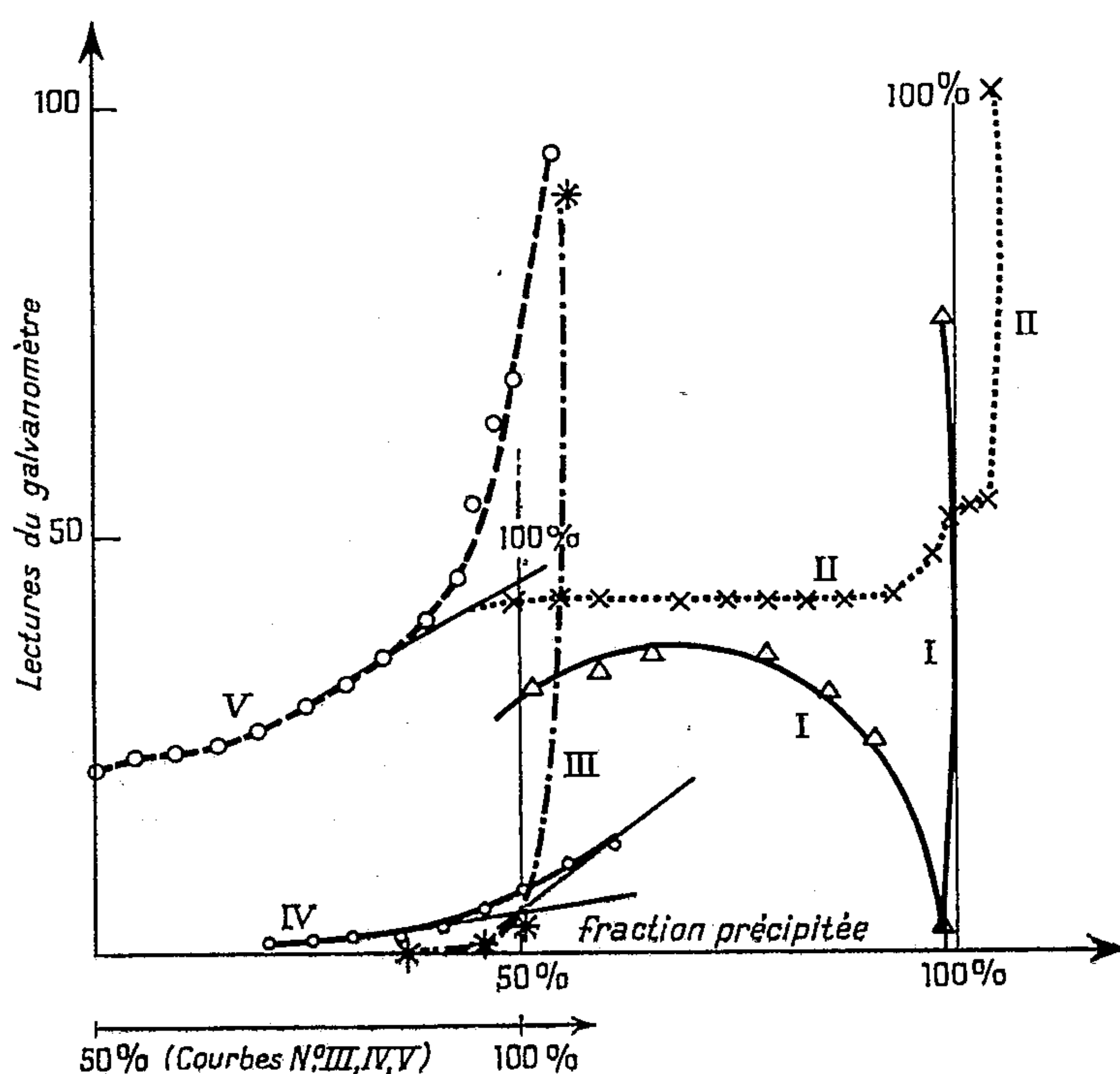
([7]) P. Deschamps, *Chim. Anal.*, 33, II, 1951, p. 304.

([8]) *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 1304.

En solution concentrée il est bon, mais non indispensable d'opposer une force électromotrice d'environ 30 mV : cela sera facilement réalisé avec un élément Leclanché de 1,5 V et deux résistances appropriées, une de quelques milliers d'ohms et une de 200 Ω. Le schéma du montage est alors celui de la méthode dite « dead stop end point » mais ici les deux électrodes ne sont pas identiques.

En solution diluée on fermera directement le circuit sur le galvanomètre et une résistance de 200 Ω.

Dans tous les cas une agitation mécanique est nécessaire.



Courbes de titrage. — I : KBr 10^{-3} par NO_3Ag 10^{-1}, milieu acétonique (25 %); II : KBr 10^{-3} et KCl 10^{-4} par NO_3Ag 10^{-1}, milieu acétonique; III : KCl 10^{-4} par NO_3Ag 10^{-2}, milieu acétonique (90 %); IV : KCl 10^{-4} par NO_3Ag 10^{-2}, milieu acétonique (90 %), 2 gouttes H_2SO_4 à 25 %; V : KCl 10^{-5} par NO_3Ag 10^{-3}, milieu acétonique (98 %) et sulfurique.

Nous allons maintenant donner quelques résultats expérimentaux que traduisent les courbes de l'intensité en fonction du nombre de centimètres cubes de réactif ajoutés. Dans la pratique courante du dosage, en solution relativement concentrée (quand on titre par du nitrate d'argent M/10 par exemple) il n'est cependant pas nécessaire de reporter sur une courbe les lectures du galvanomètre, car un simple coup d'œil sur le spot suffit; mais, en solution diluée ou très diluée, on aura intérêt à tracer la « courbe de titrage » et à prendre comme point final le point de rencontre des tangentes.

Mesures en solution 10^{-2} M *de chlorures*. — Le saut d'intensité pour une goutte de réactif est d'autant plus fort que le nitrate d'argent employé au titrage est plus concentré et par exemple lorsqu'on effectue le titrage avec du nitrate d'argent normal il est nécessaire de réduire la sensibilité du galvanomètre ou d'employer un microampèremètre : 2 mm pour 1 μA suffisent.

Quand on emploie une solution de chlorure pur la courbe de titrage présente un aspect assez particulier : maximum aplati suivi d'une ascension extrêmement rapide (*figure*). Il est à remarquer que les variations de la résistance intérieure sont certainement fort importantes et non négligeables par rapport à la résistance extérieure qui est de l'ordre de 200 Ω.

Dosage en solution 10^{-3} M. *Mélange chlorure-bromure*. — La sensibilité de la méthode est toujours très grande et le « saut d'intensité » considérable. La méthode potentiométrique ordinaire nous paraît préférable quand on veut séparer les chlorures des bromures. Un léger accident apparaît néanmoins sur la courbe correspondant à du bromure 10^{-3} M, en présence de chlorure 10^{-4} M (*figure*). Il est à remarquer qu'en présence de chlorure la courbe d'intensité ne présente pas de maximum (*figure*).

D'autre part, la méthode est aussi bien applicable au bromure seul qu'au chlorure.

Dosage en solution très diluée 10^{-4} M *ou* 10^{-5} M. — La méthode reste parfaitement applicable en opérant en milieu acétonique concentré comme nous l'avons dit plus haut. Il faut employer un galvanomètre sensible (5.10^{-9} A par exemple pour 1 mm). L'intensité présente de petites oscillations à l'addition de chaque goutte de réactif et il est nécessaire d'attendre un peu avant chaque lecture : environ 30 s. La figure donne des courbes de titrage avec ou sans addition d'acide sulfurique : en présence d'acide, la sensibilité est fortement augmentée.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparations simples de l'oxybromure d'uranium tétravalent, du tétrabromure d'uranium et du bromure d'uranyle anhydres. Existence du pentabromure d'uranium*. Note (*) de M. **Jacques Prigent**, présentée par M. Louis Hackspill.

La préparation facile de l'oxybromure $UOBr_3$ à 110°C ([1]) permet de passer directement, dès 300°C, à l'oxybromure $UOBr_2$; l'oxydation du premier à 150°C conduit au bromure d'uranyle UO_2Br_2; l'action du tétrabromure de carbone sur $UOBr_3$, à 175°C, donne le tétrabromure d'uranium. Ces méthodes de préparation sont nettement plus simples que celles proposées avant nous.

Nous avons montré ([1]) l'existence et décrit le procédé d'obtention parti-

---

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) J. Prigent, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 710.

culièrement facile de l'oxybromure d'uranium (V) $UOBr_3$. A partir de ce corps, nous avons pu obtenir d'autres composés bromés de l'uranium déjà préparés avant nous, mais par des méthodes plus compliquées et moins satisfaisantes. Nous opérons dans l'appareil même dans lequel s'est formé l'oxybromure $UOBr_3$ ce qui évite la manipulation à l'air de l'oxybromure et des composés formés, tous plus ou moins hygroscopiques. Ils sont solubles dans l'eau, d'où la possibilité d'utiliser les méthodes d'analyse déjà décrites ([1]).

A. Préparation de l'oxybromure d'uranium (IV) : $UOBr_2$. — La seule méthode de préparation connue ([2]) se fait par l'intermédiaire de l'oxysulfure $U_3O_2S_4$ qu'on obtient à 900° C et que le brome décompose à 600°C en oxybromure $UOBr_2$: les deux tiers seulement de l'uranium sont transformés. La décomposition thermique en atmosphère d'azote de l'oxybromure $UOBr_3$ en oxybromure $UOBr_2$ est déjà totale à 300° C ([1]); elle se fait aussi bien dans un courant d'azote entraînant de la vapeur de brome. Dans ces conditions, nous avons observé un fait important pour les autres préparations : entre la température ordinaire et 600° C, l'oxybromure $UOBr_2$ ne distille pas, ne se décompose pas et ne fixe pas de brome.

B. Préparation du tétrabromure d'uranium. — *a. Action du tétrabromure de carbone sur l'oxybromure* $UOBr_3$. — On prépare l'oxybromure $UOBr_3$ en présence d'un excès de tétrabromure de carbone suivant la méthode décrite ([1]). Si on continue à chauffer le mélange on observe, à partir de 140° C (la température optimum est de 175° C), un nouveau dégagement d'oxyde de carbone. L'analyse montre qu'il se forme du tétrabromure d'uranium, mais la réaction n'est pas totale : la séparation du tétrabromure UBr_4 et de l'oxybromure $UOBr_3$ non transformé, se fait facilement par distillation fractionnée (voir *b.*)

b. Action directe du tétrabromure de carbone sur l'oxyde d'uranium anhydre UO_3 *à* 165° C. — La réaction est vive; on observe encore un rapide dégagement d'oxyde de carbone qui indique la marche de la réaction; celle-ci terminée, on entraîne l'excès de tétrabromure de carbone, comme il a été fait pour la préparation de l'oxybromure $UOBr_3$. On constate analytiquement que le solide formé contient 95 % de tétrabromure UBr_4 et 5 % d'oxybromure $UOBr_3$. On sépare facilement ces deux produits par distillation fractionnée dans l'appareil même qui a servi à la préparation, en chauffant le mélange à 600° C dans un courant d'azote

([2]) J. Powell, Report *CC*-1778, 1944; cité par Katz and E. Rabinowitch, *The chemistry of Uranium*, part I, p. 593, N.N.E.S., Div. VIII, vol. 5.

entraînant de la vapeur de brome : l'oxybromure $UOBr_3$ est décomposé en brome et oxybromure $UOBr_2$ stable dans ces conditions (*voir* A); le tétrabromure d'uranium pur se dépose dans la partie froide de l'appareil sous la forme de cristaux tabulaires bruns foncé (analyse : $Br/U = 4 \pm 0,01$). Cette méthode présente de grands avantages sur celles préconisées avant nous : action du brome sur un mélange de carbone et d'oxyde d'uranium chauffé à 900° C ([3]), ou action du mélange de brome et de sulfure de carbone sur un oxyde d'uranium à 900° C ([4]); on doit faire suivre la réaction d'une distillation à 600° C en présence de brome, car le tétrabromure obtenu contient toujours un peu de tribromure.

C. Préparation du bromure d'uranyle. — Il a été préparé avant nous par action de l'oxygène sur le tétrabromure d'uranium chauffé entre 150 et 160° C; le produit obtenu titre 96 % en bromure d'uranyle ([5]). Notons que cette méthode devient plus accessible, par la simplification que nous avons apportée à l'obtention du tétrabromure d'uranium (*voir* B, *b*).

Nous avons préparé le bromure d'uranyle encore plus simplement par action de l'oxygène sur l'oxybromure $UOBr_3$ chauffé à 150° C. Une faible partie du produit reste insoluble dans l'eau, soit 1,5 % de l'uranium total, sous forme d'oxyde U_3O_8; la partie soluble est constituée par du bromure d'uranyle UO_2Br_2 anhydre avec 1 % d'oxybromure non oxydé. Le corps préparé titre 97,5 % en bromure d'uranyle. Nous n'avons pas pu obtenir du bromure d'uranyle rigoureusement pur.

D'autre part, nous sommes arrivé pour la première fois, croyons-nous, à faire réagir directement le brome sur l'oxyde UO_2 en opérant en tube scellé à 265° C. La réaction, à cette température, n'est pas totale, quoique la tension de vapeur du brome atteigne 60 atm.

D. Mise en évidence du pentabromure d'uranium. — Nous avons pu montrer l'existence du pentabromure d'uranium, composé encore inconnu; nous avons obtenu en effet des mélanges titrant 85 % en UBr_5 et 15 % en $UOBr_3$ par action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde d'uranium UO_3 en tube scellé; cependant la réaction semble gênée dans certains cas par la présence d'anticatalyseurs que nous n'avons pas encore pu identifier.

([3]) Hermann, *Dissertation*, Gottingen, 1861, p. 29.

([4]) R. Rohmer, Mme M. Freymann, R. Freymann, Mlle A. Chevet et P. Hamon, *Bull. Soc. Chim.*, 5-6, 1952, p. 568-603.

([5]) J. Powell and R. W. Nottorf, Report *CC*-1500, 1944, and J. Powell, Report *CC*-1504, 1944.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques réactions entre le peroxyde de sodium et différents oxydes à l'état solide.* Note de Mlle **Micheline Jacquinot**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'auteur suit la marche de ces réactions à l'aide de la thermobalance de Chevenard et identifie, chimiquement et spectrographiquement, les corps formés.

Nous avons entrepris l'étude des réactions à l'état solide entre le peroxyde de sodium Na_2O_2 et les oxydes métalliques suivants : TiO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3, UO_3, MoO_3, WO_3, PbO, PbO_2, CeO_2, Al_2O_3, SnO_2, BeO, MnO_2, ZnO, d'une part et les anhydrides d'acides SiO_2, Sb_2O_3, V_2O_5, d'autre part.

Ces diverses réactions ont été effectuées en chauffage linéairement croissant, à l'aide de la thermobalance à enregistrement graphique ou photographique, suivant les cas, afin de déduire l'évolution chimique du mélange, de la forme des courbes de thermolyse obtenues. On examine ensuite, par spectrographie infrarouge sur poudre le ou les produits formés dont la constitution ne peut pas toujours se déterminer complètement et exactement par l'analyse purement chimique.

Le but pratique de ce travail doit être d'apporter quelques précisions à la chimie analytique de ces divers oxydes, principalement à tout ce qui touche les conditions optima de leur mise en solution (quantité de fondant nécessaire, température et durée de chauffage, etc.).

La remarque fondamentale sur laquelle se base ce sujet, s'appuie sur le fait que la présence d'un oxyde abaisse la température de décomposition du peroxyde de sodium. A l'état de pureté, ce corps perd l'humidité absorbée jusque vers 220-240°, puis, dégage de l'oxygène de 311 à 675° (courbe *a*). Au contraire, en présence d'oxyde de titane, par exemple, la réaction à l'état solide s'amorce dès 250° et se termine à 428° (courbe *b*). Toutefois, il s'agit dans ce cas de l'exemple le plus typique, car certains oxydes se caractérisent par des courbes bien plus complexes que celle-ci, mais, il faut remarquer qu'aucun enregistrement n'a indiqué une température de début de dégagement gazeux supérieure à 311° (tous ces chauffages étant effectués en creuset ouvert et sous la pression atmosphérique).

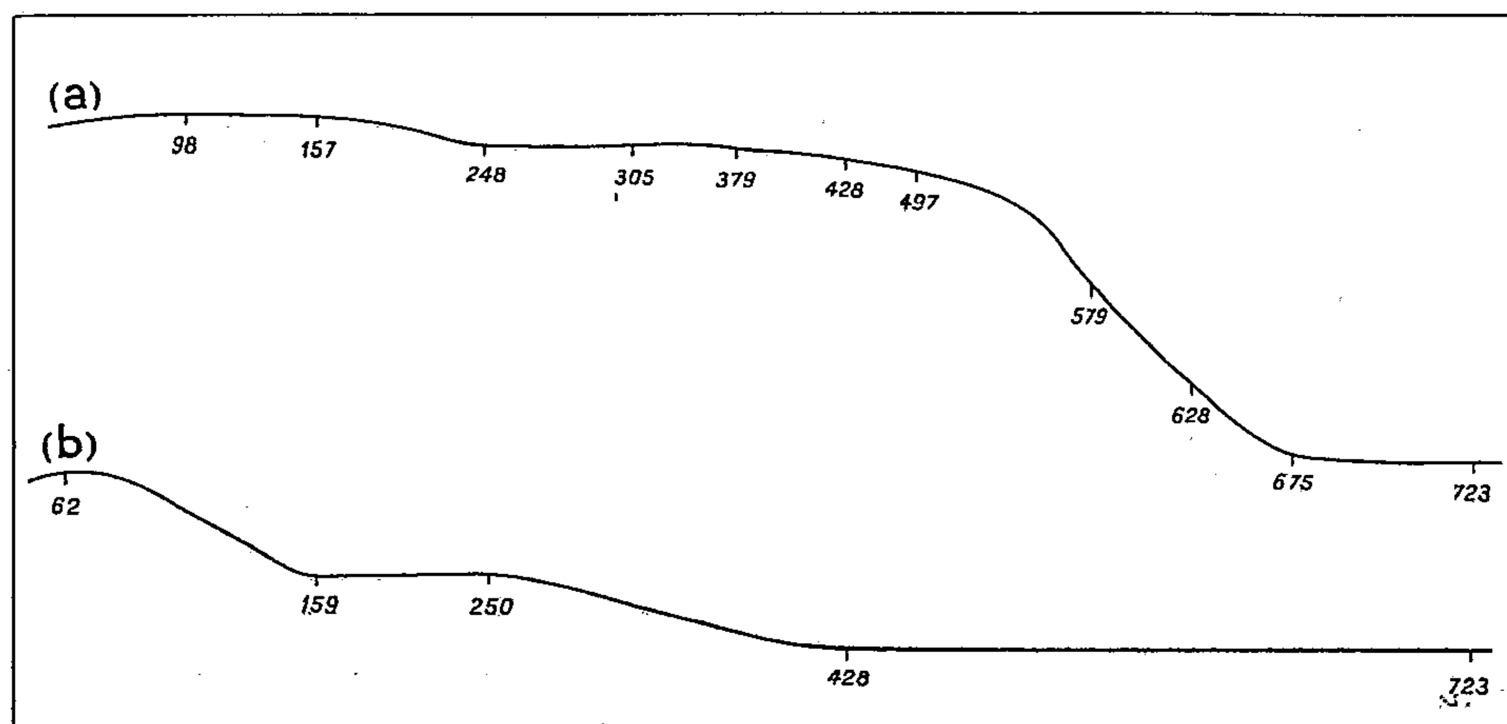
A titre d'exemple d'étude pour cette première communication sur le sujet, voici la conclusion des expériences réalisées entre le peroxyde de sodium et le trioxyde de chrome Cr_2O_3 (préparé par calcination entre 800 et 900° de l'hydroxyde bleu, obtenu lui-même par action de l'ammoniaque sur un sel chromique soluble).

Contrairement à ce qui se passe avec l'oxyde de titane ou la silice, on n'observe pas de dégagement d'oxygène, sauf lorsqu'on utilise un très gros excès de peroxyde. Il est logique d'attendre la production quantitative de chro-

mate de sodium en utilisant le rapport moléculaire $3 Na_2O_2/1 Cr_2O_3$; or, après chauffage, on peut constater qu'il reste toujours un dépôt vert. Pour des concentrations variables de peroxyde, rapportées à une molécule d'oxyde, il est facile de déterminer le rendement de la réaction en dosant gravimétriquement sous forme de chromate de plomb, l'ion chromique formé :

Rapport moléculaire $\frac{Na_2O_2}{Cr_2O_3}$	1,00	2,00	2,99	3,92	4,57
Pourcentage d'oxyde de chrome solubilisé...	41,1	82,7	90,5	93,4	97,4

La courbe que l'on peut tracer à partir de ces nombres montre que l'oxyde de chrome réagit en totalité lorsqu'il se trouve en présence de 6 mol de peroxyde au moins pour une d'oxyde. Ni la température finale de chauffe, ni la quantité globale de mélange (au-dessous de 400 mg) ne semblent intervenir sur la valeur du rendement de la réaction relative à une composition moléculaire donnée.



Lorsque la réaction est sensiblement complète, on peut se demander à quoi sont dus les points verts (oxyde de chrome inattaqué ou chromite formé au cours de l'opération ?) qui souillent le chromate de sodium constituant le produit principal. Pour cela, nous avons enregistré le spectre infrarouge (entre 6 et 15 μ) du produit solide de la réaction à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer, à simple faisceau et équipé avec un prisme de sel gemme. Or, l'oxyde Cr_2O_3 ne donne pas et ne peut donner de maxima d'absorption dans la région précitée ; cependant, à côté du spectre du chromate de sodium Na_2CrO_4 pur et recristallisé, caractérisé par les bandes suivantes :

824 (aF), 861 et 869 (m), 893 et 912 (m), 1070 (aF), 1094 (m), 1122 (f) et 1157 (m),

nous trouvons des bandes fortes pour les nombres d'onde 1013 et 1033 cm^{-1} ; or celles-ci correspondent à celles d'un oxyde $(Cr_2O_3)_n$, plus exactement à un

chromite chromique $Cr_2(Cr_2O_4)_3$, préparé par Cl. Duval suivant une méthode générale d'obtention des chromites, en décomposant le bichromate de potassium par le chlorure chromique anhydre. Bien entendu, il est impossible de préciser, dans l'état actuel des travaux, si cette impureté provient d'une polymérisation du réactif initial ou si, comme cela se passe avec d'autres chromates, elle provient d'une pyrolyse partielle du chromate de sodium.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'insertion d'hydrogène ou d'azote sur la température de transformation allotropique du cobalt.* Note de MM. **André Michel**, **Jean Drain** et **Raymond Bridelle**, présentée par M. Pierre Chevenard.

De nombreuses déterminations de la température de la transformation du cobalt hexagonal compact (α) en cubique à faces centrées (β) ont été faites, mais de grandes divergences apparaissent entre les nombres des différents auteurs (1) à (4). Ainsi, d'après Masumoto (2) cette transformation a lieu au chauffage à $T_c = 477°$ et au refroidissement à $T_r = 403°$ avec une hystérésis de 74 degrés. A la suite d'études récentes (5), (6), on serait conduit à penser que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ serait « martensitique » et aurait lieu par glissement le long des plans III de la forme β. Nous voudrions apporter une contribution d'ordre chimique à la connaissance de cette transformation et mettre en lumière le rôle très important de certains éléments en insertion.

Lors d'une étude du système Fe—Co—C (7), nous avons observé sur du cobalt provenant de la décomposition du carbure Co_2C, des températures de transformations bien différentes de celles données par Masumoto et constaté l'influence très nette de la présence d'hydrogène. Les analyses thermomagnétiques donnent en effet les résultats suivants : sous vide $T_c = 498°$, $T_r = 441°$; en atmosphère d'hydrogène $T_c = 477°$, alors que la transformation inverse ne se signale pas au refroidissement. Nous avons voulu confirmer ces résultats par analyse thermique différentielle dans différentes atmosphères (hydrogène, azote) et sous vide.

On observe que, quatre cycles successifs de chauffage abaissent les température T_c et T_r respectivement jusqu'à 408 et 240° tandis que l'hystérèse $T_c - T_r$

(1) Hull, *Phys. Rev.*, 17, 1921, p. 571.

(2) *Sc. Rep. Toh. Imp. Univ.*, 15, 1926, p. 449.

(3) Hendricks, Jifferson et Schultz, *Z. Kristall.*, 73, 1950, p. 376.

(4) Troino et Tokich, *Metals Technology*, T. P., 2348, 1948.

(5) Burgers, *Physica*, 1, 1934, p. 561.

(6) Edwards et Lipson, *J. Inst. Metals*, 30, 1943, p. 1; *Proc. Roy. Soc. London*, A 180, 1942, p. 268.

(7) Drain et Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [5], 18, 1951, p. 517; Drain, *Thèse*, Lille, 1952, *Ann. Chim.*, 1953.

s'accroît. Ce traitement a provoqué une augmentation des paramètres cristallins du cobalt : en forme α, ils atteignent $a = 2{,}512$ Å ; $c = 4{,}072$ Å et en forme β, $a = 3{,}557$ Å : ces constatations montrent qu'il se produit une insertion d'hydrogène dans le réseau cristallin du cobalt et que cette insertion stabilise la forme β. Des phénomènes analogues se produisent, quoique moins importants, quand le cobalt est chauffé en atmosphère d'azote. Les points T_c et T_r s'abaissent respectivement à 454 et 380°. L'azote comme l'hydrogène en s'insérant dans le cobalt, provoque une variation de paramètre et stabilise la forme β. Sous vide, le cobalt réduit, longuement dégazé par chauffage sous vide à 900°, donne $T_c = 498°$ et $T_r = 447°$, avec une faible hystérèse de 51 degrés. Ces valeurs sont en excellent accord avec les résultats de l'analyse thermomagnétique ($T_c = 498°$, $T_r = 441°$).

Nous avons pensé que le phénomène d'insertion était responsable de l'irréversibilité partielle de la transformation $Co_\alpha \rightleftharpoons Co_\beta$. Nous nous sommes affranchis de l'emploi de l'hydrogène comme agent réducteur en traitant, sous vide, l'oxyde de cobalt par le sodium. Les meilleurs résultats ont été obtenus en opérant vers 520° avec un excès de sodium que l'on élimine par distillation sous vide vers 900°. Le cobalt ainsi préparé est constitué, après refroidissement lent jusqu'à la température ordinaire, par 97 % de cobalt α, cette teneur étant déterminée par la méthode préconisée par Sage ([8]). Ses paramètres cristallins sont $a = 2{,}501 \pm 0{,}002$ Å, $c = 4{,}066 \pm 0{,}002$ Å, légèrement inférieurs à ceux qu'admettent les cristallographes ([9]). Un tel échantillon de cobalt, trempé à 800°, ne montre sur son diagramme X aucune raie de la forme α.

Ces résultats mettent en évidence l'influence d'éléments en insertion sur la transformation allotropique du cobalt et sur le domaine de stabilité de la phase β : une extrême pureté du métal apparaît comme indispensable si l'on veut étudier le mécanisme de la transformation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveau procédé de préparation des carbonates internes de propylène diol* 1-2 *et de butylène diol* 2-3. Note (*) de MM. **Pierre Chabrier**, **Henry Najer**, et **René Giudicelli**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une nouvelle méthode de préparation avantageuse des carbonates internes des diols αβ, qu'ils appliquent à l'obtention du carbonate interne de propylène diol-1.2 et du carbonate interne de butylène diol-2.3.

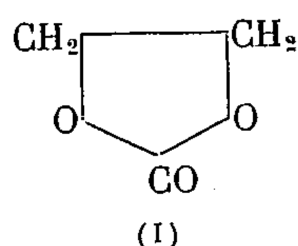
Le carbonate interne de glycol (I) a fait ces dernières années l'objet de

([8]) Sage, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 572.

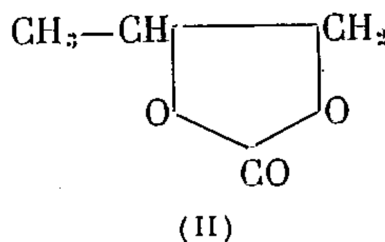
([9]) Wyckoff, *Crustal Structures*, I.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

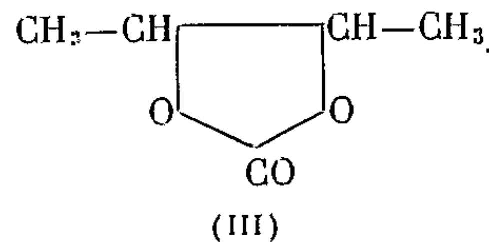
nombreuses études, notamment par P. Piganiol et M. Viard ([1]) et par R. Delaby et collaborateurs ([2]). Par contre, les homologues supérieurs de ce composé le carbonate interne de propylène diol-1.2 (II) et le carbonate interne de butylène diol-2.3 (III), n'ont pas été étudiés jusqu'ici et étaient assez mal connus.



(I)



(II)



(III)

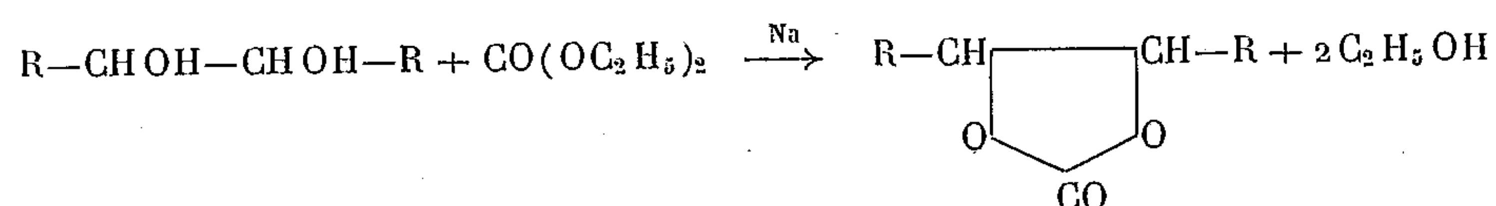
G. Steimmig et M. Wittwer ([3]) préparent le carbonate de propylène (II) par action du bicarbonate de sodium sur la chlorhydrine du propylène diol-1.2. Cette technique, délicate selon les auteurs, conduit à un produit très impur, avec des rendements inférieurs à 30 %. Les caractéristiques physiques indiquées diffèrent d'ailleurs nettement de celles que nous avons observées.

J. Kolfenbach, E. Fulmer, L. Underkofler ([4]) obtinrent le carbonate de butylène (III) par action du phosgène, à 150°, sur le butylène diol-2.3; H. Garner et H. Lucas ([5]) préparent par la même méthode le *d* (+) carbonate interne de butylène diol-2.3, en partant du *d* (—) butylène diol optiquement actif. Cette méthode donne d'assez bons rendements (75 % environ du rendement théorique), mais elle est très délicate et, de ce fait, ne se prête guère à la préparation de quantités importantes des composés (II) et (III).

Nous avons observé que les carbonates (II) et (III) s'obtiennent beaucoup plus facilement par action du carbonate d'éthyle sur un diol-$\alpha\beta$ en présence de sodium, ce dernier catalysant la réaction.

On opère vers 110-130° au bain d'huile; l'alcool éthylique, prenant naissance au cours de la réaction, est éliminé par distillation au fur et à mesure de sa formation.

L'équation suivante traduit la réaction :



([1]) *Chimie et Ind., C. R. du XXIIIe Congrès de Chimie industrielle*, **67**, n° **2** *bis*, 1952, p. 233-242.

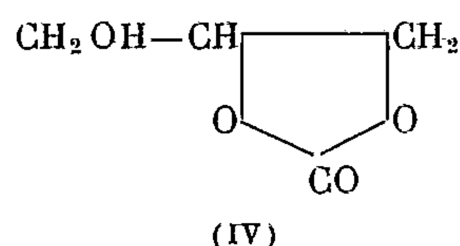
([2]) R. Delaby, P. Chabrier et H. Najer, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2374 et **235**, 1952, p. 376. R. Delaby, R. Damiens et G. D'Huyteza, *Comptes rendus*, **236**, 1952, p. 2076.

([3]) D. R. P. 516.281; E. P. 321.894.

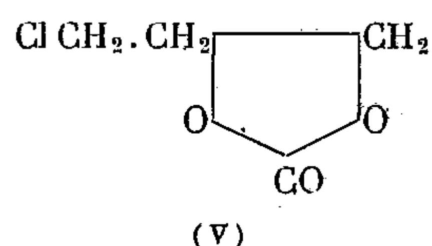
([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1945, p. 502.

([5]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 5497.

Cette technique n'est pas générale; elle ne permet pas, par exemple, d'obtenir les carbonates internes de glycérol (IV) et de chloroglycérol (V) :



(IV)



(V)

Les carbonates de propylène diol-1.2 et de butylène diol-2.3 sont des liquides incolores, inodores, non hygroscopiques. Distillés rapidement à la pression atmosphérique, ils ne se décomposent que faiblement, mais il est préférable de les distiller sous pression réduite. Les acides forts à chaud, les alcalis mêmes à froids saponifient les carbonates en régénérant le diol.

A titre d'exemple nous donnons, ci-dessous, la préparation du carbonate interne de propylène diol-2.3 (II), qui n'avait pas été décrit jusqu'ici à l'état pur.

Technique. — Dans un ballon rodé de 1 l, contenant 228 g (3 mol/g) de propylène diol-1.2 on ajoute un morceau de sodium bien décapé (2 à 3 g). On chauffe légèrement au bain d'huile jusqu'à dissolution complète du sodium.

On ajoute 354 g (3 mol/g) de carbonate d'éthyle et surmonte le ballon d'un coude courbé relié à un réfrigérant descendant. On chauffe le mélange au bain d'huile entre 110-135° (température du bain) : l'alcool éthylique formé distille peu à peu, et après 3 h 30 mn de chauffage on en a recueilli 300 cm³ (quantité théorique 336 cm³). On laisse refroidir; puis le contenu du ballon est dissous dans 300 cm³ de benzène. La solution benzénique est lavée deux fois avec une solution d'acide chlorhydrique à 2 %, puis une fois à l'eau distillée.

Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le benzène est chassé. Le résidu, distillé sous pression réduite, fournit 210 g de carbonate de propylène-1.2, passant à 79-80°/0,08 mm.

Rendement : 69 %.

Propriétés. — Liquide incolore, inodore, $d_{23} = 1,209$, assez soluble dans l'eau (18 g de carbonate soluble dans 100 g d'eau), soluble dans le benzène, l'alcool, l'acétone, l'acétate d'éthyle, etc.

Le carbonate de butylène diol-2.3 est obtenu de façon analogue avec un rendement de 71 %. Il distille à 83°/0,06 mm. C'est un liquide incolore, inodore, $d_{22,5} = 1,136$, peu soluble dans l'eau, mais soluble dans le benzène et l'alcool.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction des flavones en flavanones.* Note (*) de MM. **Jacques Massicot, Charles Mentzer** et **Daniel Pillon**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction des flavones en présence de noir de palladium et de tétraline à l'ébullition permet dans certains cas d'accéder aux flavanones correspondantes.

Au cours des quinze dernières années, divers essais ont été effectués en vue de préparer les flavanones par réduction sélective de la double liaison du cycle oxygéné des flavones. Jusqu'ici les résultats dans ce domaine ont été fort peu encourageants, en raison surtout de la fragilité de l'hétérocycle et de l'action perturbatrice exercée par le groupement carbonylé fixé en position 4 (1), (2), (3), (4).

A notre connaissance, la saturation spécifique de la double liaison en 2,3 a été réussie uniquement dans la transformation de la lutéoline en ériodyctiol par Geissmann et Clinton (5) grâce à l'emploi d'hydrogène en présence de platine d'Adams, et dans la préparation de la taxifoline par action de l'hydrosulfite de sodium sur la quercétine (6). Mais ce sont là des cas isolés n'ayant pas jusqu'ici été généralisés à d'autres dérivés flavoniques. Sachant que certaines hydrogénations normalement très difficiles deviennent possibles en opérant en présence d'un catalyseur et d'un donateur d'hydrogène approprié, nous avons pensé qu'un tel procédé pourrait également rendre des services en chimie hétérocyclique. Dès 1922, des auteurs japonais ont montré que, par chauffage de la coumarine ordinaire avec du tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène et du noir de palladium à 115-120°, il est possible d'accéder à la dihydrocoumarine (7). Nous avons essayé d'appliquer cette méthode à la chrysine; mais en utilisant le mode opératoire préconisé, la réduction n'a pas lieu.

Par contre, en opérant dans les mêmes conditions, mais à la température d'ébullition du tétrahydronaphtalène (200° environ), nous sommes parvenus à hydrogéner la double liaison en 2,3 sélectivement, avec un assez bon rendement. D'une façon analogue, l'isosakuranétine a pu être préparée

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) Mozingo et Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 669-675.

(2) Geissmann et Lischner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3 001.

(3) Picard et Oppenheim, *Helv. Chim. Acta*, 6, 1923, p. 1009.

(4) Karrer, Jen et Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 13, 1930, p. 1308.

(5) *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 697.

(6) Pew, report n° R 1692, Forest Office of United States Dept. of Agriculture, 1947.

(7) Shiro Akabori et Tazo Suzuki, *Chemisches Zentralblatt*, 2, 1922, p. 2 033.

en partant de l'acacétine. Dans deux autres cas cependant, la réduction s'accompagne d'une rupture de l'hétérocycle avec fixation de quatre atomes d'hydrogène au total sur la molécule, au lieu de deux. C'est le cas en particulier du pratol et de la dihydroxy-5.7 diméthoxy-3'.4' flavone qui aboutissent en fin de compte aux dihydro-chalcones correspondantes. Le procédé que nous préconisons ne peut donc pas être considéré pour le moment comme une méthode tout à fait générale de préparation des flavanones en partant des flavones, mais il présente néanmoins un très grand intérêt en vue d'étudier les relations entre la structure de tels hétérocycles et leur fragilité vis à vis des agents d'hydrogénation. Une telle étude fait l'objet de la thèse de l'un de nous [8].

Partie expérimentale. — *Dihydrochrysine* $C_{15}H_{12}O_4$. — Introduire dans un ballon de Wurtz 0,4 g de chrysine, 0,2 g de noir de palladium à 5 % et 20 cm³ de tétraline. Chauffer 2 h au bain métallique vers 210° de façon à maintenir un dégagement régulier d'hydrogène, puis, après refroidissement, filtrer pour séparer le noir de palladium et la chrysine n'ayant pas réagi. Le liquide est alors extrait avec de la soude à 5 %, la solution sodique lavée plusieurs fois à l'éther, puis acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 5 %. Le lendemain, le précipité est essoré, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans l'alcool dilué. On obtient ainsi un produit teinté en jaune fondant à 198°. Rdt 25 %. Après purification au moyen du réactif de Girard, la dihydrochrysine se présente sous forme de cristaux incolores fondant à 201°. Absorption ultraviolette au Beckman : maximum à 290 mμ, minimum à 250 mμ. C % calculé 70,3, trouvé 69,6; H % calculé 4,72, trouvé 4,81. Le spectre est identique à celui de la dihydrochrysine naturelle extraite du cœur de cerisier [9] et le point de fusion du mélange de ces deux échantillons n'est pas abaissé. Il y a lieu de noter que la réduction par le magnésium et l'acide chlorhydrique donne une coloration jaune et non rouge comme l'ont indiqué certains auteurs [10]. La dinitro-2.4-phénylhydrazone de la dihydrochrysine se présente sous forme de cristaux rouges, F 252°.

Isosakuranétine, $C_{16}H_{14}O_5$. — En utilisant le même mode opératoire que précédemment, on obtient par réduction de l'acacétine (dihydroxy-5.7 méthoxy-4' flavone) la flavanone correspondante ou isosakuranétine F 189°. Absorption ultraviolette, maximum à 291 mμ, minimum à 252 mμ. C % calculé 67,12, trouvé 66,8; H % calculé 4,93, trouvé 5,05. La réduction par le magnésium et l'acide chlorhydrique donne une coloration rose-rouge. Dinitro-2.4 phénylhydrazone : fines paillettes pourpres F 242°.

Trihydroxy-2'.4'.6', diméthoxy-3.4 dihydrochalcone, $C_{17}H_{18}O_6$. — La réduction de la dihydroxy-5.7 diméthoxy-3'.4' flavone donne la dihydrochalcone correspondante, F 163° (après purification par le réactif de Girard). Absorption ultraviolette : maximum à 290 mμ, minimum à 250 mμ. C % calculé 64,14, trouvé 64,04; H % calculé 5,7, trouvé 5,81.

Dihydroxy-2'.4' méthoxy-4 dihydrochalcone, $C_{16}H_{16}O_4$. — La réduction du pratol fournit également la dihydrochalcone correspondante qui, recristallisée dans l'alcool aqueux, donne un hydrate $C_{16}H_{16}O_4$, H_2O, F 43°. Le produit anhydre fond à 91°. Absorption ultraviolette : maximum à 280 mμ et 315 mμ, minimum à 300 mμ. Analyse du monohydrate : C % calculé 66,19, trouvé 66,67; H % calculé 6,25, trouvé 6,25.

---

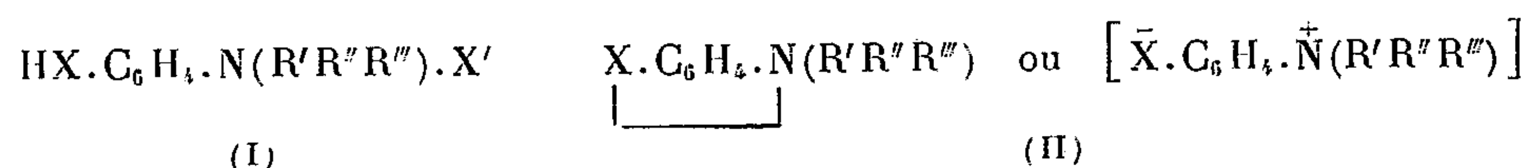
(8) J. MASSICOT, *Thèse Ingénieur-Docteur*, en préparation.

(9) C. MENTZER et H. PACHÉCO, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 957.

(10) SHINODA et SATO, *Chem. Zentralblatt*, II, 1928, p. 1885.

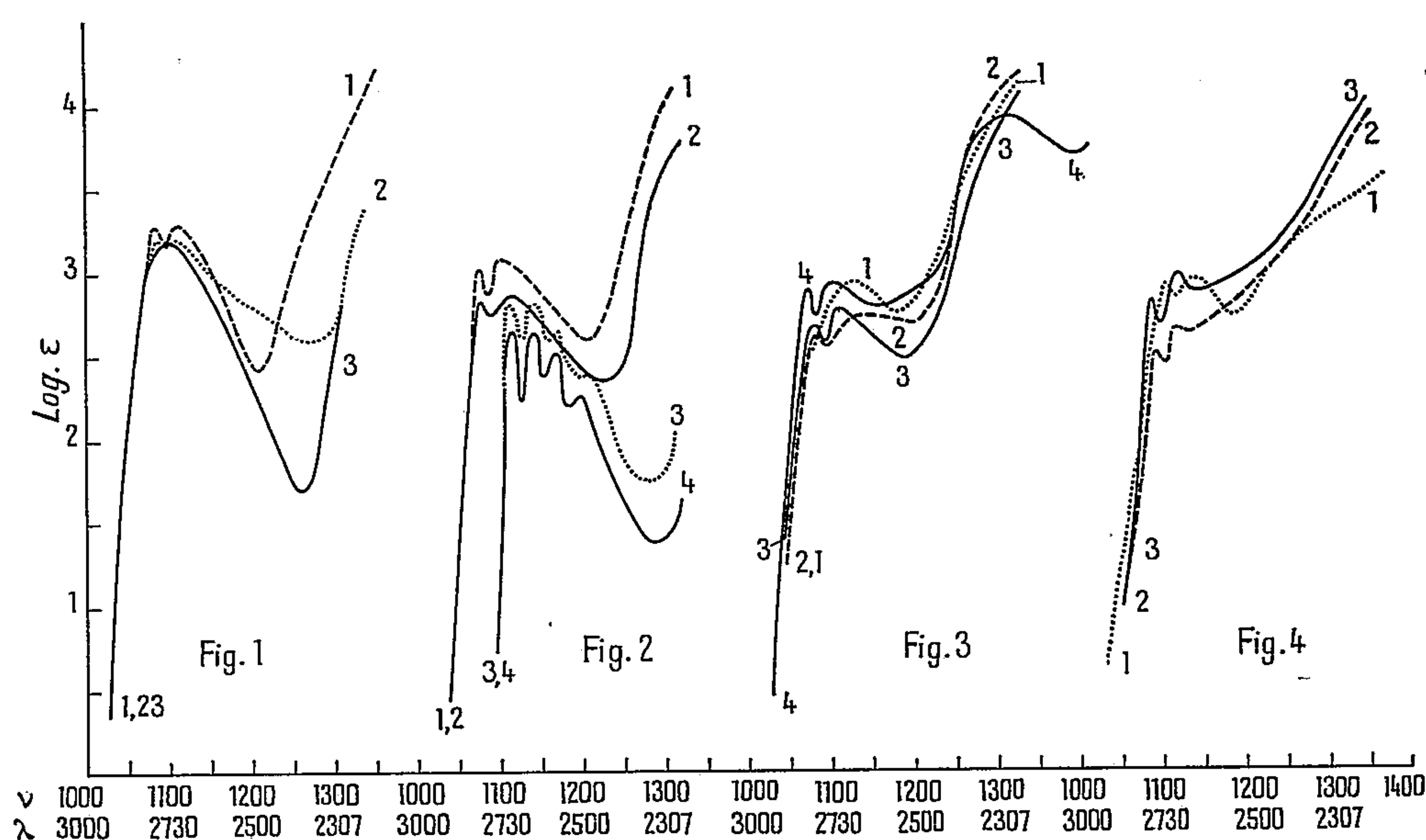
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen des sels d'ammonium et des bétaïnes de quelques arylamines.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant des recherches chimiques et physiques sur les dérivés N-substitués des arylamines ([1]) et des composés apparentés à caractère aromatique (aminoacridines, aminoquinoléines, aminophénazines, etc.), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des sels d'ammonium de forme (I) et des bétaïnes correspondantes (II) [sels internes].



(où $X = O$, CO_2, SO_3; $X' =$ halogène, OH; R', R'', R''' = alcoyles).

La présente Note contient quelques résultats de ces recherches.



Sur la figure 1 sont données les courbes de l'iodure de l'*o*-triméthylammoniumphénol (courbe 1), de la bétaïne correspondante (courbe 2) et du phénol (courbe 3).

La figure 2 contient les courbes de l'iodure de *p*-triméthylammonium-

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 208.

phénol ([2]) (courbe 1), de sa bétaïne (courbe 2), de la bétaïne de l'acide *p*-triméthylammoniumbenzènesulfonique (courbe 3) et de l'acide benzène-sulfonique (courbe 4).

Sur la figure 3 sont tracées les courbes des iodures des acides triméthylammoniumbenzoïques ([3]) : ortho (courbe 1), méta (courbe 2) et para (courbe 3) ainsi que la courbe de l'acide benzoïque (courbe 4).

Sur la figure 4 sont représentées les courbes des bétaïnes des acides triméthylammoniumbenzoïques : ortho (courbe 1), méta (courbe 2) et para (courbe 3).

L'examen de ces courbes montre que les absorptions des sels d'ammonium (I) et (II) sont voisines, du moins en ce qui concerne les bandes A les plus proches du visible, de celles des substances non aminées correspondantes, $C_6H_5.XH$.

La fixation en position *o*, *m* ou *p* sur le $C_6H_5.XH$ d'un groupement $N(CH_3)_3I$, suivie ou non d'interaction avec le XH, ne produit pas des modifications spectrales sensibles, du moins dans les bandes A.

Un phénomène semblable s'observe également pour les absorptions de toutes les substances étudiées de forme (I) et (II).

Il est à noter que les relations spectrales entre les arylamines, les sels d'ammonium (I) et (II) et les substances non aminées correspondantes sont également valables pour les composés de forme $K.NH_2$, $K.N(R'R''R''').X$ et $K.H$ (où K = noyau iso- ou hétérocyclique, ou système conjugué des chromophores), excepté, évidemment, le cas où le changement de valence d'azote s'accompagne des modifications profondes dans la structure de K. Ajoutons que les effets spectraux traduisant le changement de valence d'un azote intra- et extra-nucléaire sont, très souvent, profondément différents; l'effet est batho- ou hypsochrome suivant que l'azote, dont la valence augmente, est intra- ou extra-nucléaire. Ceci permet une discrimination spectrale aisée de la position les sels d'ammonium dans les composés aminohétérocycliques, l'hétérocycle contenant au moins un azote (recherches inédites).

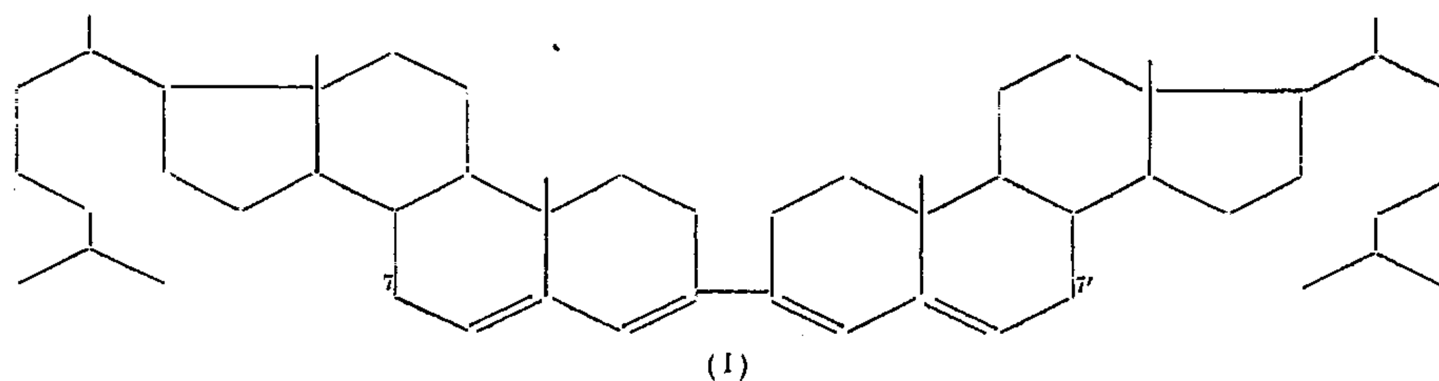
En résumé, les absorptions des sels d'ammonium de forme (I) et (II) sont, du moins en ce qui concerne les bandes A, voisines de celles des composés non aminés correspondants.

([2]) Les absorptions des substances étudiées en solution alcoolique (95 %) et aqueuse sont approximativement identiques, excepté pour les branches ascendantes des bandes B (les plus éloignées du visible) des solutions aqueuses qui se trouvent, souvent, déplacées vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celles de leurs solutions alcooliques. Je ne donne ici que les absorptions de ces substances en solution alcoolique.

([3]) Les iodures des acides triméthylamminobenzoïques (*o*, *m* et *p*) et d'autres amino-acides aromatiques (aminobenzènes sulfoniques, etc.) ont été obtenus par traitement à 110-130° des acides aminés (1 mol) avec ICH_3(3 mol) en présence de KOH(3 mol) et d'alcool méthylique.

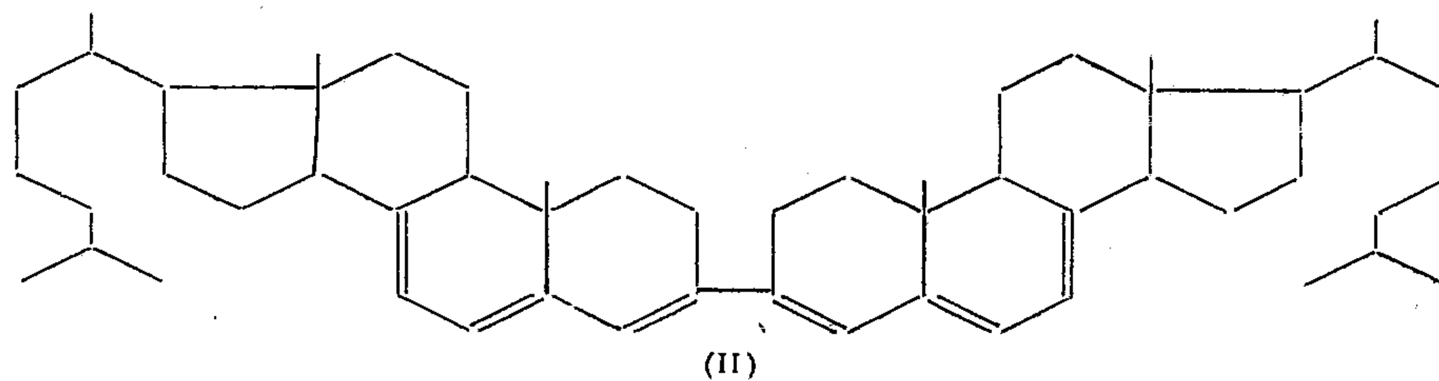
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la N-bromosuccinimide sur le 3.3'-bicholestatétraène-3.5.3'.5'.* Note (*) de M. **Jean Chopin**, présentée par M. Marcel Delépine.

En collaboration avec R. Dulou et Y. Raoul ([1]), nous avons publié l'isolement dans la réaction de Salkowski du cholestérol de deux hydrocarbures $C_{54}H_{86}$. L'un d'eux a été identifié au produit de déshydratation du pinacol de la Δ_4-cholesténone-3, précédemment obtenu par Windaus ([2]) et Butenandt et Poschmann ([3]). Son spectre ultraviolet présentant un maximum d'absorption principal à 312 mμ ($\log \varepsilon = 4,71$) dans $CHCl_3$ correspond à la structure du 3.3'-bicholestatétraène-3.5.3'.5' (I).



(I)

Dans le but de vérifier cette hypothèse de structure, nous avons soumis le corps (I) à l'action de la N-bromosuccinimide. Ce réactif conduisant à la substitution par le brome d'un atome d'hydrogène situé en α d'une double liaison ou d'un système de doubles liaisons conjuguées ([4]), son action sur le corps (I) devait donner naissance au dérivé dibromé en 7 et 7' et par débromhydratation ultérieure de ce dernier, au 3.3'-bicholestahexène-3.5.7.3'.5'.7' (II).


(II)

Par application des règles de Woodward ([5]) suivant lesquelles : 1° l'intro-

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, 18, (5), 1951, p. 616.

([2]) *Ber.*, 39, 1906, p. 518.

([3]) *Ber.*, 73, 1940, p. 893.

([4]) Ziegler et Coll., *Ann. der Chem.*, 551, 1942, p. 80.

([5]) *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 1942, p. 72.

duction d'une double liaison supplémentaire provoque un déplacement du maximum d'absorption dans l'ultraviolet de 30 mμ vers les grandes longueurs d'onde, 2° la présence de substituants sur une double liaison entraîne un effet bathochrome de 5 mμ par substituant, on doit trouver pour le corps (II) un maximum d'absorption situé vers $312 + 2 \times 30 + 4 \times 5 = 392$ mμ.

L'expérience confirme pleinement ces prévisions, puisque nous avons obtenu en traitant une solution benzénique du corps (I) par la quantité théorique de N-bromosuccinimide, un hydrocarbure $C_{54}H_{82}$ sous forme d'aiguilles orangées, fondant en capillaire scellé à 235-236° (corr.), de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{19} = +204°$($CHCl_3$) et présentant un spectre d'absorption dans l'ultraviolet à deux maxima presque égaux situés à 385 et 398 mμ dans $CHCl_3$($\log \varepsilon = 4,52$).

Le dérivé dibromé intermédiaire n'a pu être isolé car il se débromhydrate spontanément au cours de la réaction. Nous avons ainsi obtenu, pour la première fois à notre connaissance, un bicholestahexène de structure bien définie. D'autres bicholestahexènes ont déjà été décrits dans la littérature ([6]), ([7]) depuis quelques années avec un point de fusion de 239-240°, mais le manque de données spectrales ne permet pas de les identifier avec le corps (II). Seul le bicholestahexène, obtenu par Ottke et Bergmann ([8]) par action de la N-bromosuccinimide sur l'acétate de cholestérol, est assez bien défini pour être nettement différencié du corps (II) puisque son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D^{25} = -200°$ et son spectre ultraviolet présente deux maxima principaux d'absorption à 350 et 368 mμ dans l'hexane.

Partie expérimentale. — 353 mg ($4,8.10^{-4}$ mol) de produit de déshydratation du pinacol de la cholesténone sont dissous à chaud dans 50 cm³ de benzène anhydre. On ajoute en une seule fois à la solution chaude 198 mg (11.10^{-4} mol) de N-bromosuccinimide à 99,3 % de pureté. Le réactif passe rapidement en solution avec apparition d'une teinte jaune. Par chauffage, cette teinte vire à l'orangé et il se produit un dégagement d'acide bromhydrique. On ajoute 0,5 cm³ de pyridine et porte au reflux pendant 10 mn. Après refroidissement, on verse sur l'eau, lave à HCl dilué, au bicarbonate et à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 anhydre et concentre sous vide à faible volume. L'addition d'acétone précipite un solide orangé que l'on cristallise quatre fois dans le mélange benzène-acétate d'éthyle. On obtient finalement 105 mg (Rdt 30 %) d'aiguilles orangées F 235-236° (corr.) en capillaire scellé.

Analyse. — $C_{54}H_{82}$, trouvé %, C 88,91; H 11,51; calculé %, C 88,70; H 11,30.

Pouvoir rotatoire. — 2,21 mg de substance dans 2 cm³ de chloroforme $c = 0,11$; $l = 2$ dm, $\alpha = +0°,45$; $[\alpha]_D^{19} = +204°$.

Spectre ultraviolet. — Deux maxima à 385 et 398 mμ dans le chloroforme,

$$E^{1\%}_{1\,cm}\,(385\ m\mu) = 459; \qquad E^{1\%}_{1\,cm}\,(398\ m\mu) = 454; \qquad \log \varepsilon = 4,52.$$

([6]) Hafez, *Nature*, **165**, 1950, p. 401.

([7]) Tsuda et Umezawa, *J. Pharmac. Soc. Japan*, **71**, 1951, p. 273.

([8]) *Nature*, **166**, 1950, p. 997.

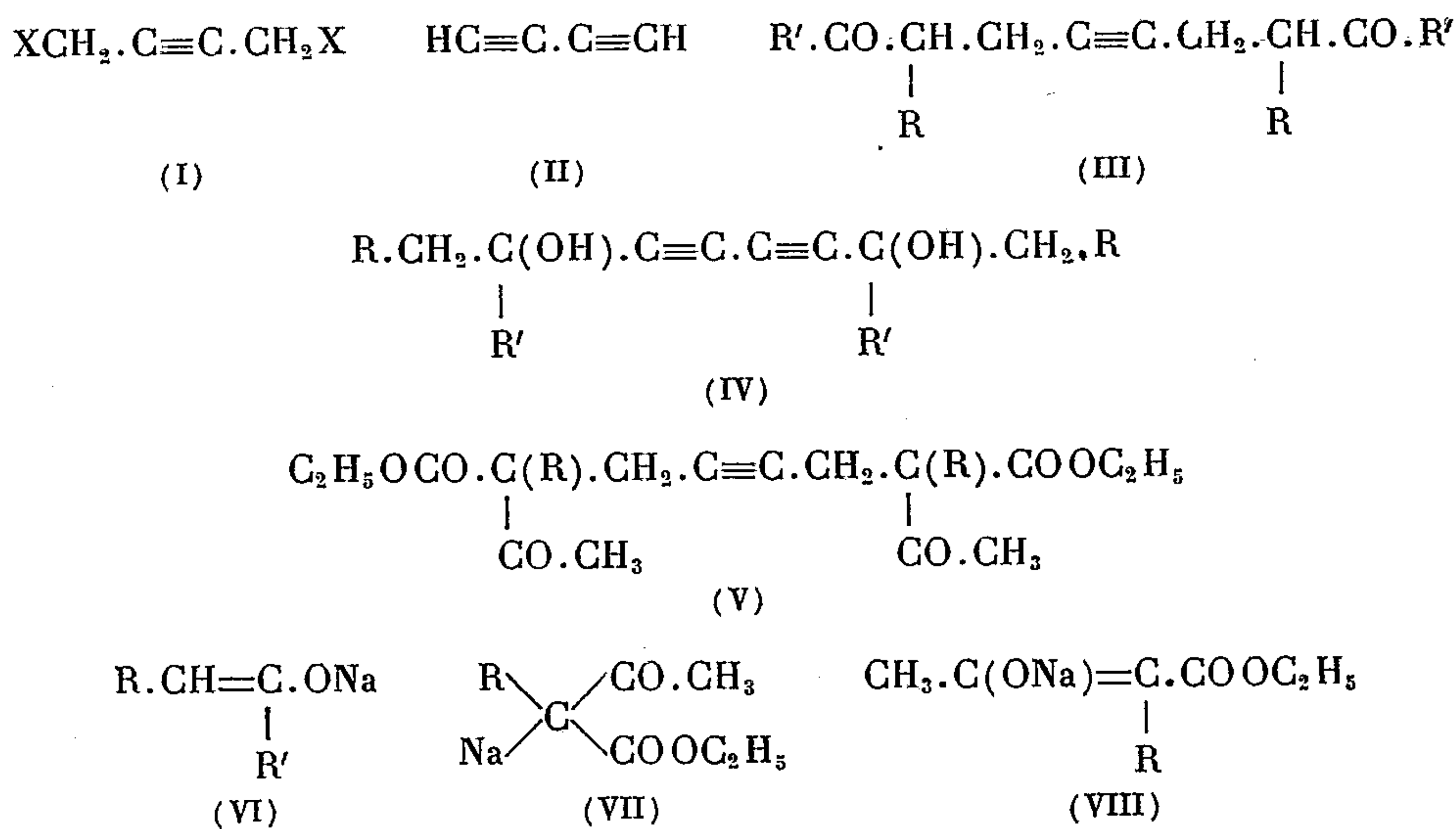
CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation du dichloro-1.4 butyne-2 en synthèse organique*. Note de MM. **Jean Colonge** et **Georges Poilane**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le dichlorobutyne réagit comme un halogénure d'alcoyle sur les esters acétylacétiques sodés; par contre, avec les dérivés sodés des cétones, il est d'abord transformé en diacétylène qui se comporte ensuite comme tous les composés acétyléniques vrais en donnant des glycols diacétyléniques.

Les dihalogéno-1.4 butyne-2 (I) ont déjà été fréquemment utilisés en synthèse; en outre, divers auteurs dont Armitage, Jones et Whiting (1) ont signalé l'action des réactifs alcalins (potasse, amidure de sodium dans l'ammoniac liquide) qui transforment le dichlorobutyne en *butadiyne*-1.3 ou diacétylène (II).

En étudiant l'action du dichlorobutyne sur les cétones sodées, nous avons constaté que l'on obtient, non pas les dicétones acétyléniques attendues (III), mais des ε-*glycols bitertiaires diacétyléniques* (IV).

Par contre, nous avons trouvé que les dérivés sodés des esters acétylacétiques, substitués ou non, réagissent normalement sur le dichlorobutyne en donnant des *dialcoyl*-2.7 *diacétyl*-2.7 *octyne*-4 *dioate d'éthyle* (V); il y a donc, dans ce dernier cas, réaction comparable à celle du dérivé sodé de l'ester malonique décrite par Johnson (2).

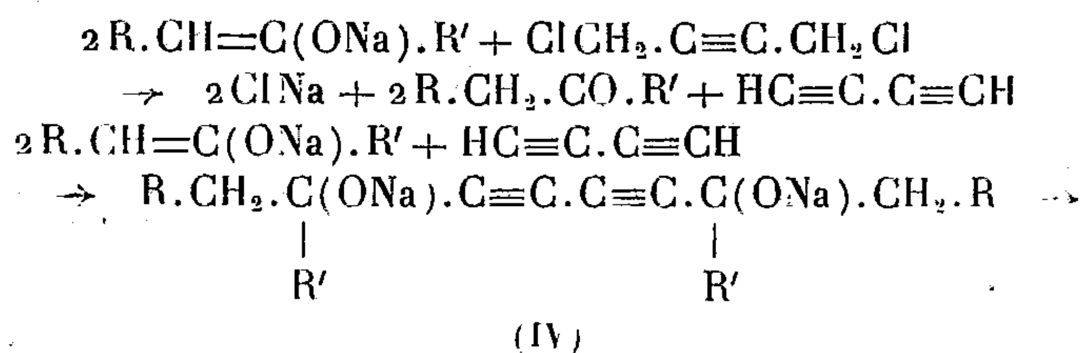


La différence de comportement des deux types de dérivés sodés (cétones et esters acétylacétiques) peut s'expliquer ou bien par la forte alcalinité des cétones

(1) *Chem. Soc.*, 1951, p. 44.
(2) *Chem. Soc.*, 1946, p. 1009.

sodées comparativement à celle des esters β-cétoniques sodés, ou bien par une différence de structure qui serait du type énolate alcalin (VI) pour les cétones et du type composé organosodique (VII) plutôt qu'énolique (VIII) pour les esters acétylacétiques.

L'action du dichlorobutyne sur les cétones sodées peut s'interpréter de la façon suivante :



$$2\,R.CH{=}C(ONa).R' + ClCH_2.C{\equiv}C.CH_2Cl$$
$$\rightarrow\ 2\,ClNa + 2\,R.CH_2.CO.R' + HC{\equiv}C.C{\equiv}CH$$
$$2\,R.CH{=}C(ONa).R' + HC{\equiv}C.C{\equiv}CH$$
$$\rightarrow\ R.CH_2.\underset{R'}{C}(ONa).C{\equiv}C.C{\equiv}C.\underset{R'}{C}(ONa).CH_2.R\ \rightarrow$$
$$(IV)$$

En fait, si l'on veut obtenir de bons rendements en glycols (IV), il est nécessaire d'utiliser 4 moles de cétone sodée par mole de dichlorobutyne conformément aux équations précédentes. Dans ce cas particulier, on évite donc la préparation du diacétylène, composé qui ne peut être manipulé sans danger qu'au-dessous de —25° à cause de sa facile polymérisation accompagnée d'explosion.

Les glycols diacétyléniques (IV), dont certains étaient déjà connus, sont hydrogénés catalytiquement en glycols saturés.

Nous donnons, ci-dessous, quelques composés obtenus; les détails seront publiés dans un Mémoire ultérieur.

Diméthyl-3.8 *décadiyne*-4.6 *diol*-3.8 $C_{12}H_{18}O_2$. — A partir de la méthyléthylcétone; Rdt 67 %. Solide, F 89°, en accord avec Jones (3), I. G. Farben (4) et Armitage (1).

Diméthyl-3.8 *décanediol*-3.8 $C_{12}H_{26}O_2$. — Hydrogénation du précédent. Solide, F 49°.

Diméthyl-4.9 *dodécadiyne*-5.7 *diol*-4.9 $C_{14}H_{22}O_2$. — A partir de la méthylpropylcétone; Rdt 70 %. Solide, F 76°.

Diméthyl-4.9 *dodécanediol*-4.9 $C_{14}H_{30}O_2$. — Hydrogénation du précédent. Solide, F 66°.

Diéthyl-3.8 *décadiyne*-4.6 *diol*-3.8 $C_{14}H_{22}O_2$. — A partir de la diéthylcétone; Rdt 33 %. Solide, F 118°.

Diéthyl-3.8 *décanediol*-3.8 $C_{14}H_{30}O_2$. — Hydrogénation du précédent. Solide, F 71-72°, en accord avec Bouvet (5).

Hexaméthyl-2.2.3.8.9.9 *décadiyne*-4.6 *diol*-3.8 $C_{16}H_{26}O_2$. — A partir de la pinacolone; Rdt 51 %. Solide, F 255°, Armitage (1) donne 251°.

---

(3) *Chem. Soc.*, 1947, p. 1578.

(4) Brevet français, n° 765 469.

(5) *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1915, p. 206.

Hexaméthyl-2.2.3.8.9.9 *décanediol*-3.8 $C_{16}H_{34}O_2$. — Hydrogénation du précédent. Solide, F 136°.

Di-(cyclohexylol-1')-1.4 *butadiyne*-1.3 $C_{16}H_{22}O_2$. — A partir de la cyclohexanone; Rdt 30 %. Solide, F 174°, en accord avec Jones (3), Zalkind (6) et Kuhn (7).

Di-(cyclohexylol-1')-1.4 *butane* $C_{16}H_{30}O_2$. — Hydrogénation du précédent. Solide, F 103°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une propriété singulière des esters acétiques de thiols*. Note de MM. **Raymond Charonnat** et **Iradj Lalezari**, présentée par M. Marcel Delépine.

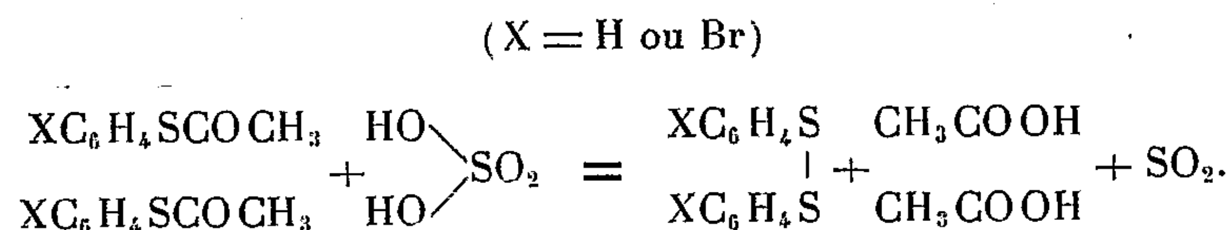
Les esters acétiques de thiols décomposent à froid l'acide sulfurique concentré en libérant quantitativement l'anhydride sulfureux et passant eux-mêmes à l'état d'acide acétique et de disulfures.

Un certain nombre de dérivés acétylés, sur le soufre, des thiols ont été synthétisés pour des buts variés; il ne semble pas qu'on ait observé une propriété singulière de ces produits : leur action sur l'acide sulfurique concentré (nous adopterons ici le terme de thiolacétates ou d'esters-S thioacétiques, les mots acétylthiol et ester thioacétique ayant été employés parfois dans des sens différents). Ces substances se préparent aisément par action plus ou moins prolongée, sur les thiols, d'un excès de chlorure d'acétyle qu'on élimine ensuite par distillation.

A la température ordinaire, le thiolacétate de bromo-2 phényle, au contact de l'acide sulfurique concentré, réagit violemment; on observe une vive effervescence qui est un dégagement d'anhydride sulfureux; le reste acétyle passe à l'état d'acide acétique; le thiol précipite sous forme de disulfure qu'on peut extraire au chloroforme et purifier par recristallisation dans l'alcool éthylique. Le thiolacétate de phényle se comporte de semblable façon.

Les quantités de disulfure, d'acide acétique et de gaz sulfureux que l'on peut recueillir sont à peu près stœchiométriques et correspondent à la réaction

(X = H ou Br)



$$\begin{matrix} XC_6H_4SCOCH_3 \\ + \\ XC_6H_4SCOCH_3 \end{matrix} \begin{matrix} HO \\ \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2 = \begin{matrix} XC_6H_4S \\ | \\ XC_6H_4S \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3COOH \\ \\ CH_3COOH \end{matrix} + SO_2.$$

Rendement pour 1 g ester, 10 ml acide sulfurique, 1 h de contact à 16°.

---

(6) *J. Gen. Chim. Rus.*, 7, 1937, p. 227.

(7) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 71, 1938, p. 1889.

	Ester phénylé (g).		Ester bromophénylé (g).	
	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.
En disulfure.............	0,717	0,680	0,813	0,800
» acide acétique........	0,394	0,398	0,259	0,246
» anhydride sulfureux...	0,210	0,195	0,138	0,128

Un ester acétique de phénol réagit autrement (hydrolyse lente et sulfonation). C'est l'aptitude à former un disulfure qui établit une différence fondamentale entre le composé sulfuré et son analogue oxygéné. On peut aussi considérer le dérivé thiolacétylé comme un donateur de restes acétyles et invoquer la formation facile de radicaux libres XC_6H_4. et CH_3CO.

La réaction ci-dessus est en outre une captation d'hydroxyles et par là se présente comme une réduction de l'acide sulfurique; dans d'autres circonstances le thiolester n'est pas nécessairement réducteur :



$$Cl_2Hg + CH_3COSC_2H_5 \xrightarrow[\text{éther}]{} ClHgSC_2H_5 \quad (^1).$$

L'acide phosphorique concentré, naturellement ne cède pas d'hydroxyles à nos thiolacétates; l'acide arsénique, par contre, à chaud, donne un précipité de disulfure.

Voici la liste des substances étudiées qui produisent cette décomposition de l'acide sulfurique concentré; certaines sont nouvelles.

Esters-S thioacétiques de :

thiophénol ([2]); chloro-2 thiophénol ([3]); bromo-2 thiophénol ([4]), $\acute{E}_{15}$ 145°; n_D^{17} 1,6125; D_9^0 1,4679; méthyl-2 thiophénol ([5]), $\acute{E}_{760}$ 245°; méthoxy-2 thiophénol (le thiophénol obtenu par Takuzo Kimijima ([6]); constantes de l'ester : liquide légèrement jaune, $\acute{E}_{15}$ 145°, S trouvé 17,55, calculé 17,58); méthyl-3 thiophénol ([5]), $\acute{E}_{760}$ 248°; carboxy-2 thiophénol ([7]) (Thioaspirine); fluorothiophénol : liquide incolore, $\acute{E}_{25}$ 110°, S trouvé 18,86, calculé 18,81 ; éthylmercaptan ([2]);

auxquels nous avons ajouté, pour comparaison, l'ester-S propionique du thiophénol, obtenu, selon Taboury ([8]), par action du soufre sur le bromure de phénylmagnésium, suivie de l'action du chlorure de propionyle; le produit est traité par l'eau, extrait par le chloroforme, séché sur chlorure de calcium, puis distillé : liquide incolore, $\acute{E}_{760}$ 238-241°; S trouvé 19,40; calculé 19,27.

---

(1) G. Sachs, *Ber dtsch. chem. Ges*, 54. 1921. p. 1851.
(2) W. Michler, *Lieb. Ann.*. 176, 1875, p. 177.
(3) G. Daccomo, *Annali Chimica Farmacologia*, 14, 1891, p. 1.
(4) I. Lalezari, *Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1953, p. 27.
(5) R. Leuckart, *J. prakt. Chem.* (2), 41, 1880, p. 188.
(6) Takuzo Kimijima, *J. Soc. Chem. ind. Japan*, 45, 1922, p. 399.
(7) O. Hinsberg, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 43, 1910, p. 654.
(8) *Ann. Chim. Phys.*, (8), 15, 1908, p. 24.

Le thiolacétate d'éthyle réagit beaucoup moins vivement avec l'acide sulfurique concentré que les thiolacétates de la série benzénique; parmi ces derniers l'acide acétylthiosalicylique nous a paru le plus actif. L'ester-S propionique du thiophénol a réagi comme l'homologue acétique.

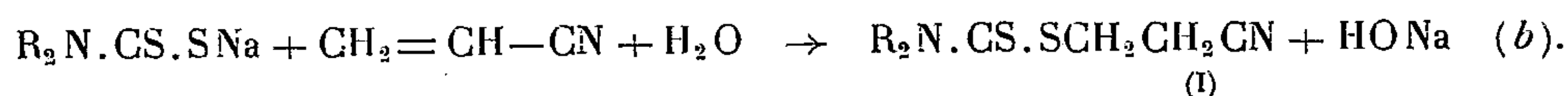
Deux disulfures nouveaux ont été isolés dans l'action de l'acide sulfurique di (méthyl-2 phényl) disulfure $(CH_3C_6H_4S—)_2$, paillettes brillantes, incolores, F_{inst} 37°; S trouvé et calculé 26,01; di (méthoxy-2 phényl) disulfure, $(CH_3OC_6H_4S—)_2$, $F_{inst.}$ 117°; S trouvé 23,21, calculé 23,02.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dithiocarbamates de β-cyanoéthyle et leurs dérivés.* Note de MM. **Raymond Delaby, Robert Damiens** et Mme **Robert Seyden-Penne**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les amines secondaires forment, avec le sulfure de carbone, en présence de soude, les sels des acides dithiocarbamiques [réaction (*a*)]; ces sels réagissent à leur tour avec le nitrile acrylique, à froid et en solution aqueuse, pour donner des dithiocarbamates de β-cyanoéthyle [réaction (*b*)] (I), dont trois termes sont décrits (l'un d'eux insuffisamment purifié) dans un brevet américain (1).



$$R_2NH + CS_2 + HONa \rightarrow R_2N.CS.SNa + H_2O \quad (a)$$

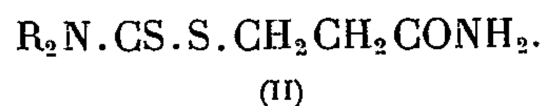


$$R_2N.CS.SNa + CH_2{=}CH{-}CN + H_2O \rightarrow \underset{(I)}{R_2N.CS.SCH_2CH_2CN} + HONa \quad (b).$$

Nous avons cherché, d'une part, à généraliser la réaction (*b*) aux dithiocarbamates alcalins des monoamines secondaires et, d'autre part, à étudier la réactivité du groupement nitrile en β de la fonction ester dithiocarbamique dans les composés (I) vis-à-vis de divers agents acides ou alcalins, de l'hydroxylamine, etc.

Les dithiocarbamates de β-cyanoéthyle (I) que nous avons obtenus sont des composés stables, en général cristallisés, mais à bas point de fusion; insolubles dans l'eau, ils peuvent être aisément recristallisés dans l'éthanol à 95 %.

A. Traités par l'acide sulfurique concentré, à 0°, ils s'hydratent en amides correspondants (II) qui sont précipités par addition d'eau.



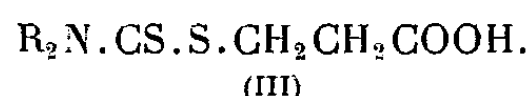
$$\underset{(II)}{R_2N.CS.S.CH_2CH_2CONH_2.}$$

Ces amides sont des composés blancs, recristallisables dans l'eau.

Ces mêmes esters dithiocarbamiques (I) soumis à l'action de l'acide sulfurique dilué au demi en volume, au bain marie bouillant, conduisent aux acides

(1) M. W. Harman, *United States Patent Office*, 2.413.917, 1947.

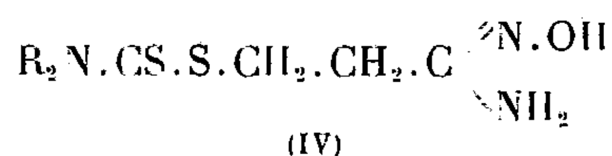
correspondants (III) qui recristallisent facilement de l'eau



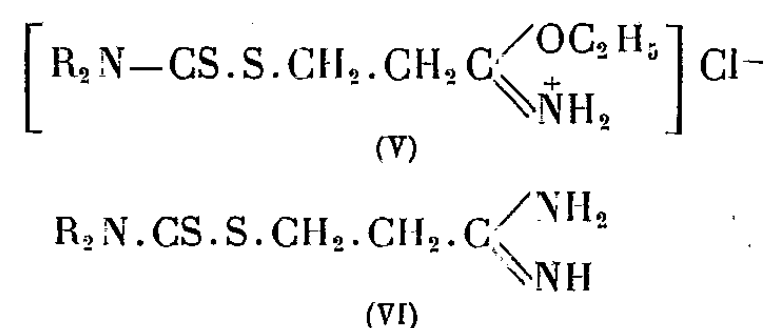
Deux d'entre eux ont déjà été préparés [2]. Les auteurs les ont obtenus par action de la β-propiolactone sur les dithiocarbamates de sodium correspondants.

Les alcalis fixes tels que l'hydroxyde de sodium sont sans action à froid sur les composés (I). A chaud il y a décomposition de la molécule.

B. En solution alcoolique, l'hydroxylamine se fixe sur la triple liaison des dithiocarbamates de β-cyanoéthyle en donnant les amidoximes (IV), composés cristallins, peu stables, verdissant à l'air humide



C. Enfin le passage des nitriles (I) aux amidines (VI) par l'intermédiaire des chlorhydrates d'iminoester (V) selon Pinner se fait aisément



Cependant la purification des chlorhydrates d'amidines obtenus est laborieuse en raison de leurs solubilités identiques à celles du chlorure d'ammonium : il convient de précipiter les amidines soit à l'état d'iodhydrates relativement peu solubles, soit sous forme de picrates insolubles. Les iodhydrates obtenus sont purifiés par recristallisation dans l'eau.

Sont indiqués ci-après les points de fusion de quelques dérivés décrits dans cette Note :

R_2N—	$(CH_3)_2N$—	$(C_2H_5)_2N$—	O⟨ ⟩N—	⟨ ⟩N—
Nitriles (I)..........	37-38°	huileux	86°,5	79°,5 [1]
Amides (II).........	121°	106°	138°,5	116°
Acides (III).........	140°,5 [2]	91°,5 [2]	123°,5	104°
Amidoximes (IV).....	131°	59°	144°	122°
Amidines (VI).......	208° (déc.) (picrate)	189° (déc.) (picrate)	194° (déc.) (picrate)	162°,5 (iodhydrate)

Les particularités d'obtention, les autres constantes et les analyses seront insérées dans une autre publication.

---

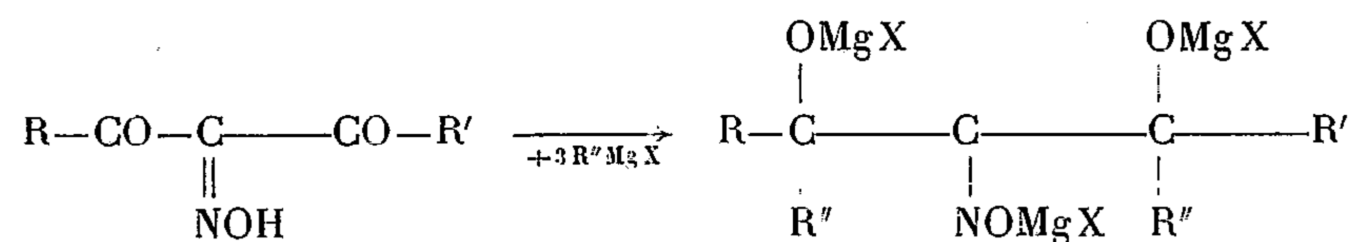
(2) T. Gresham, J. Jansen et F. Shaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1001.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des dérivés organo-magnésiens mixtes sur les isonitroso β-dicétones.* Note de M. **Pierre Fréon**, Mme **Suzanne Samné** et M. **Frank Tatiboüet**, présentée par M. Marcel Delépine.

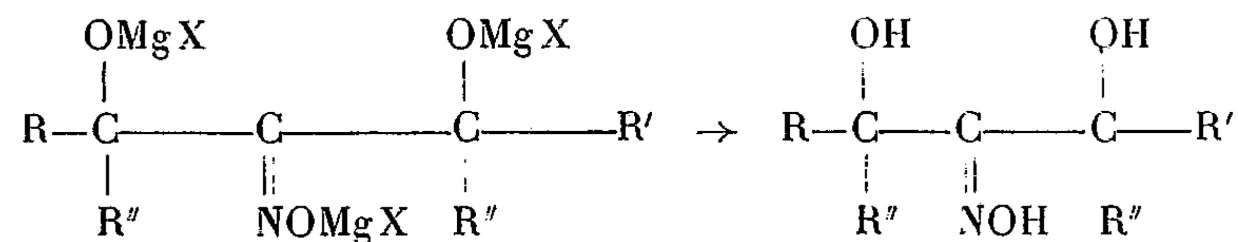
Tandis que la plupart des dicétones réagissent normalement sur les dérivés organo-magnésiens mixtes, en donnant les glycols tertiaires correspondants, les β-dicétones se comportent différemment : on obtient, en effet, ou bien une cétone-alcool tertiaire, l'un des groupements cétone réagissant sous la forme énolique, (1), (2), ou bien une coupure de la molécule, aboutissant à la formation d'une cétone et d'un alcool tertiaire (2). Ceci se produit lorsque l'énolisation est difficile ou impossible par suite de la présence d'un ou deux substituants arylés ou alcoylés sur le groupement CH_2 situé entre les deux groupements cétoniques.

Nous avons étudié l'action des dérivés organomagnésiens mixtes sur les β-dicétones isonitrosées : R—CO—C(=NOH)—CO—R'.

Contrairement à ce qui a été observé jusqu'ici, avec les β-dicétones, substituées ou non, le seul produit isolé dans ce cas a été l'isonitroso-glycol résultant de la réaction normale des dérivés organo-magnésiens sur les deux groupements cétones



Une troisième molécule de dérivé organo-magnésien est détruite par le groupement isonitroso, celui-ci se trouvant toutefois régénéré lors de l'hydrolyse



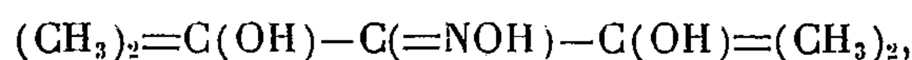
La principale difficulté réside dans l'isolement des isonitroso-glycols obtenus. Ils se présentent, en effet, à l'état brut, sous la forme d'un produit huileux indistillable, duquel la séparation de l'isonitroso-glycol ne se fait facilement que si celui-ci est solide. De plus, la cristallisation est toujours lente, et les rendements en produit brut sont assez variables, selon la pureté du produit directement obtenu. Ils sont rarement supérieurs à 30 %.

(1) Vorländer, Osterburg et Meye, B. 56, 1923, p. 1136.

(2) Kohler, Stone Jr. et S. Fuson, *Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 3181 et 3186.

Nous avons préparé les isonitroso-glycols suivants, non encore isolés à notre connaissance, et que nous pensons utiliser à diverses synthèses :

Diméthyl-2.4, isonitroso-3, pentanediol-2.4 ($C_7H_{15}O_3N$)



obtenu par l'action de l'iodure de méthyl-magnésiun sur l'isonitroso-acétylacétone. Le rendement en produit brut est assez variable : 40 à 70 % selon la pureté du produit. Après recristallisation dans l'alcool à 95°, le produit pur fond à 194-195°, et représente un rendement de 30 à 40 %.

Analyses : C 52,46 % ; H 9,27 % ; N 8,78 %.

Théorie : C 52,17 % ; H 9,32 % ; N 8,69 %.

Diméthyl-3.5, isonitroso-4, heptane diol-3.5 : ($C_9H_{19}O_3N$) :



obtenu par action de l'iodure d'éthyl-magnésium sur l'isonitroso-acétylacétone. Rdt. 30 % ; F 145-146° après cristallisation dans le benzène.

Diphényl-2.4, isonitroso-3, pentane diol-2.4 : ($C_{17}H_{19}O_3N$) :



obtenu par action de bromure de phényl-magnésium sur l'isonitroso-acétylacétone. Rdt 30 % ; F 188°, après cristallisation dans l'alcool à 75°.

Méthyl-2, phényl-4 isonitroso-3, pentane-diol-2.4 : ($C_{12}H_{17}O_3N$) :



obtenu par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'isonitroso-benzoylacétone. Rdt 30 % ; F 164° après cristallisation dans l'alcool absolu.

Triphényl-1.1.3, isonitroso-2, butane diol-1.3 : ($C_{22}H_{21}O_3N$) :



obtenu par action du bromure de phényl-magnésien sur l'isonitroso-benzoylacétone. Rdt 12 % ; F 192°, après cristallisation dans l'alcool à 75°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'hexachlorocyclohexadiène-1.5 one-3, ou pseudohypochlorite de pentachlorophényle; réactivité chimique et constitution.* Note de MM. **Léon Denivelle** et **Roland Fort**, présentée par M. Marcel Delépine.

Si certaines réactions de l'hexachlorocyclohexadiène-1.5 one-3 sont celles que présenterait l'hypochlorite de pentachlorophényle, il en est d'autres qui mettent en évidence sa structure propre, c'est le cas par exemple pour la synthèse diénique.

Nous avons indiqué précédemment ([1]) comment des techniques susceptibles

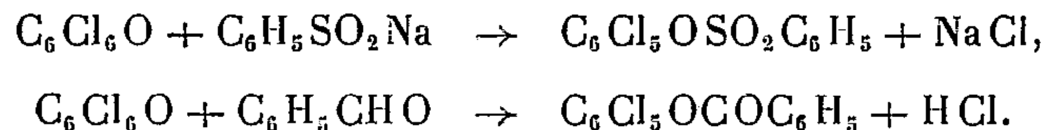
([1]) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1514 et 1658; **237**, 1953, p. 340.

de conduire à des hypochlorites d'aryle donnent naissance en fait à des composés pour lesquels les mesures physiques prouvent une structure de cyclohexadiène-1.5 one-3 et qui possèdent certaines propriétés physiques et chimiques dont l'analogie avec celles d'hypochlorites organiques connus, est frappante.

C'est ainsi par exemple que, par action du chlore sur le pentachlorophénate de sodium on obtient non pas l'hypochlorite de pentachlorophényle, mais l'hexachloro 1.2.4.4'.5.6 cyclohexadiène-1.5 one-3 (F 51°), produit jaune comme les hypochorites d'alcoyle et doué comme eux d'une volatilité supérieure à celle du composé hydroxylé dont il dérive.

Cette hexachlorocyclohexadiène-1.5 one-3 réagit avec l'iodure de potassium en libérant deux atomes d'iode par molécule à la manière d'un hypochlorite porteur d'un atome de chlore actif. Elle exerce une action déshydrogénante sur les alcools primaires, qu'elle transforme en aldéhydes, une action chlorurante sur les phénols, sur les amines aromatiques et sur les hydrocarbures tels que le toluène qu'elle transforme en chlorure de benzyle.

Elle participe par ailleurs à des condensations qui peuvent également prêter à confusion : ainsi, avec le benzène sulfinate de sodium elle conduit quantitativement à du benzène sulfonate de pentachlorophényle et avec la benzaldéhyde, en absence de solvant, au benzoate de pentachlorophényle :



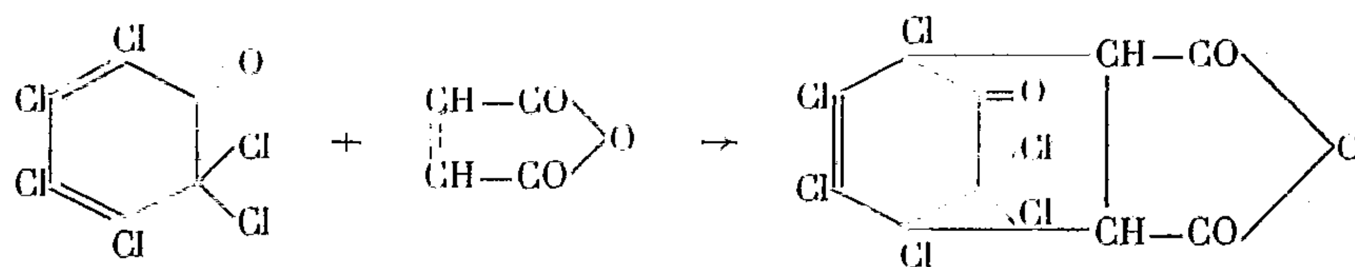
$$C_6Cl_6O + C_6H_5SO_2Na \rightarrow C_6Cl_5OSO_2C_6H_5 + NaCl,$$
$$C_6Cl_6O + C_6H_5CHO \rightarrow C_6Cl_5OCOC_6H_5 + HCl.$$

La structure de l'hexachlorocyclohexadiène-1.5 one-3, (C_6OCl_6), se manifeste cependant dans son comportement vis-à-vis de certains réactifs, dans des conditions bien déterminées. En effet si son pouvoir oxydant est un obstacle aux réactions habituelles des cétones et des orthoquinones, il est possible par contre de mettre en évidence l'existence de deux atomes de chlore mobiles dans sa molécule, en examinant son comportement avec les sels d'argent en milieu de solvant organique.

D'autre part, bien que la synthèse diènique soit réputée comme difficile dans le cas des hexadiènes polychlorés ([2]), il est possible en choisissant un philodiène approprié, à partir du composé C_6OCl_6, d'obtenir un produit d'addition caractéristique des diènes conjugués. C'est ainsi que, par chauffage avec de l'anhydride maléique, pendant trois heures à 80°, nous avons isolé des microcristaux incolores, solubles dans la soude diluée et qui après fractionnement du benzène, fondent à 219°. Leur composition centésimale correspond bien à l'un des stéréoisomères auxquels peut conduire la réaction de

([2]) D. D. COFFMAN et W. H. CAROTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2043.

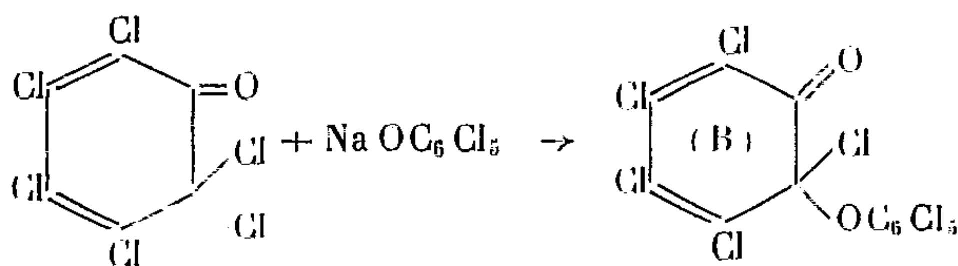
Diels-Alder :



Pour $C_{10}H_2O_4Cl_6$ { Calculé %, C 30,1 ; H 0,5; Cl 53,38; O 16,1 ; Trouvé %, C 30,3; H 0,8; Cl 53,5; O 16,4.

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de ce composé n'est pas spécifique ; il ne présente qu'un seul maximum $\lambda_{max} = 212-215$ mμ ($\varepsilon = 4600$), dû à la double liaison substituée. Son spectre dans l'infrarouge [3] présente à 5,32 μ et à 5,52 μ deux bandes attribuables à l'anhydride cyclique pentagonal.

Enfin, il est des réactions de l'hexachlorocyclohexadiène-1.5 one-3 qui donnent naissance à des composés dont les propriétés pourraient prêter à confusion et qui, cependant, renferment également un cycle hexadiénonique. C'est le cas pour sa réaction avec le pentachlorophénate de sodium anhydre qui conduit en milieu de solvant inerte à un corps de formule globale $(C_6Cl_5O)_2$ fondant à 177°, se comportant dans diverses réactions comme s'il s'agissait du péroxyde de dipentachlorophényle $C_6Cl_5-O-O-C_6Cl_5$ (A). Or, des recherches physiques montrent qu'il s'agit en fait d'une cyclohexadiène-1.5 ones-3



complexe susceptible de subir une isomération en cyclohexadiène-1.4 one-3, analogue à celle que présentent les chlorocyclohexadiène-1.5 ones-3 de poids moléculaire moins élevé [1].

La mesure de la susceptibilité magnétique [4] de cette cyclohexadiène-1.5 one-3 complexe est de -264.10^{-6}, chiffre en bon accord avec le résultat calculé pour la formule (B) suivant la systématique de Pascal, soit $-265,7.10^{-6}$, alors que le même calcul conduirait à $-281,6.10^{-6}$ dans le cas d'un peroxyde diarylique tel que (A). Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge confirment également la structure (B); le spectre ultraviolet en particulier présente la superposition des spectres de l'hexachlorocyclohexadiène-1.5 one-3 et du pentachlorophénol.

---

(3) Étude due à M. J. Favre du Département de physique de l'Institut français du pétrole.

(4) Mesure effectuée par M. J. Hoarau. Laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.

MINÉRALOGIE. — *Réaction, par frittage, du cuivre sur quelques sulfures et sulfosels naturels.* Note (*) de M. **Jean Prouvost**, transmise par M. Charles Mauguin.

En comprimant du cuivre en poudre avec un sulfure pulvérisé, pyrite chalcopyrite, bornite ou covelline, on obtient après chauffage de nouvelles phases, le plus souvent plus riches en cuivre, et pouvant être identifiées à des sulfures et sulfosels naturels.

En incorporant du cuivre à des sulfures par une méthode électrolytique décrite précédemment ([1]) j'avais obtenu des espèces minérales bien définies. Pour étudier ces transformations d'une manière plus générale, j'ai utilisé ensuite la méthode de frittage que plusieurs auteurs avaient appliquée avec succès. Les nouveaux essais ont été réalisés de la façon suivante : le minéral pulvérisé et tamisé (grosseur moyenne des grains 3/10e de millimètre) et la poudre de cuivre électrolytique (grosseur moyenne des grains 20 μ) sont mélangés et comprimés dans un moule en acier sous une pression de 7 000 kg/cm^2 environ, de façon à obtenir un nombre de pastilles suffisant pour les examens ultérieurs. L'examen microscopique montre déjà que, sous ces fortes pressions, la poudre de cuivre s'agglomère et flue autour des grains des minéraux essayés, assurant ainsi avec eux un contact parfait. Ces pastilles sont placées dans un four maintenu à une température de 250° C dans un lent courant d'azote destiné à éviter l'oxydation du cuivre. Après un chauffage variant de 26 à 48 h, les éprouvettes sont examinées au microscope métallographique polarisant. Les nouveaux constituants ainsi mis en évidence sont étudiés aux rayons X par la méthode de Debye et Scherrer, soit en en prélevant directement sous le microscope, soit en les isolant par dissolution du cuivre métallique dans l'acide acétique puis triage du résidu insoluble.

Nous avons étudié les réactions du cuivre avec la pyrite, la chalcopyrite, la bornite et la covelline.

Pyrite. — Les préparations obtenues à partir de ce minéral, montrent que la pyrite n'est pas entièrement transformée après traitement, les morceaux paraissent en quelque sorte corrodés par la chalcopyrite en formation, celle-ci traverse même parfois les fragments et se glisse le long des lignes de moindre résistance. Son identification a été très facile sa couleur son pouvoir réflecteur, son action sur la lumière polarisée, jointe à la différence de dureté nettement visible vis-à-vis de la pyrite permettent de la caractériser. Néanmoins, après broyage de l'échantillon,

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 255; **229**, 1949, p. 519.

nous avons isolé des fragments de cette chalcopyrite et un diagramme de rayons X, fait sur leur poudre montre les raies à 3,03-1,86-1,59 Å ce qui confirme le diagnostic.

Chalcopyrite. — Nous observons la formation de bornite, reconnaissable au microscope grâce à sa couleur et surtout à son isotropie entre nicols croisés. Cette transformation progresse de la périphérie vers le centre des grains, en suivant parfois des directions privilégiées. Elle s'amorce également à partir des fissures. L'examen des sections polies montre en outre l'existence d'un minéral gris-bleu passant parfois insensiblement à la bornite : c'est de la chalcocite.

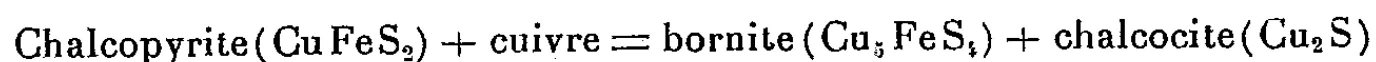
Bornite. — Après le traitement, décrit ci-dessus, la bornite a presque entièrement disparu et nous nous trouvons en présence de plusieurs produits. Parmi ceux-ci, on remarque des plages jaunâtres dont certaines portions accusent nettement les caractère optiques de la chalcopyrite. Ailleurs des îlots blancs bleuâtres sont à rapprocher de la chalcocite. Dans le diagramme de Debye et Scherrer on retrouve les raies de la chalcopyrite et, moins nettes, celles de la chalcocite.

Covelline. — Contrairement aux cas précédents, la transformation a été complète, et il ne subsiste rien du minéral primitif. Les grains ne rappellent plus la structure de la covelline, l'anisotropie a presque entièrement disparu, de même que les teintes vives de polarisation. Nous avons affaire à la chalcocite. Le diagramme de rayons X effectué sur cette chalcocite montre qu'il s'agit de la variété α, orthorhombique. Comme dans les échantillons de l'Arizona, trois raies principales apparaissent dans le spectre à 2,38-1,94-1,86 Å.

Conclusions. — L'ensemble de ces résultats montre que la marche des quatre expériences obéit à une logique simple : En ajoutant du cuivre à la pyrite, nous nous acheminons vers la chalcopyrite. La chaleur de formation de la pyrite étant forte, la transformation est difficile et l'on obtient relativement peu du nouveau corps par rapport à l'ancien.

De même l'addition du cuivre à la chalcopyrite nous conduit nécessairement à la bornite qui est le composé immédiatement plus riche en cuivre, mais en même temps il se forme de la chalcocite.

La réaction :



$$\text{Chalcopyrite}(CuFeS_2) + \text{cuivre} = \text{bornite}(Cu_5FeS_4) + \text{chalcocite}(Cu_2S)$$

n'est pas stœchiométriquement possible étant donné un excès de fer du côté gauche de l'équation. Nous devons donc admettre son départ, son affinité pour le soufre étant moindre que celle du cuivre.

En mettant en présence la bornite et le cuivre, on obtient de la chalcocite par un simple départ de fer, et de la chalcopyrite.

Cette dernière se forme par réaction du fer libéré sur la bornite restée intacte; les expériences en cours tendent à élucider ce point.

Pour ce qui est de la covelline, qu'elle soit traitée par électrolyse ou frittage, nous sommes devant le cas particulier d'un simple phénomène de réduction ([2]) ce qui confirme les expériences de MM. Hocart et Molé ([3]).

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie de l'Antécambrien dans la partie occidentale de l'Adrar des Iforas (Sahara soudanais).* Note de M. **Roman Karpoff**, présentée par M. Charles Jacob.

La moitié occidentale de l'Adrar des Iforas n'a pas encore fait l'objet d'une description stratigraphique détaillée; aussi est-il peut-être opportun de coordonner les nombreuses observations qu'il m'a été donné de recueillir sur le terrain.

Pour les noms de lieu cités, on peut se reporter à mes deux feuilles topographiques Kidal et Tessalit au 1/500 000[e], dessinées par l'Institut Géographique National et parues en 1949.

Suggarien. — Il lui appartient l'ensemble des terrains les plus anciens du Sahara. Cette série apparaît dans tout le centre de l'Adrar sous forme de roches métamorphiques : migmatites, gneiss, amphibolites, quartzites, cipolins, etc. Vers l'Ouest, sa limite avec le Pharusien semble passer près l'Ifindamane, d'Izelilène, de l'Adrar Tin Echeni, de Telakak, puis par l'Adrar Tisset formé par un granite hyperalcalin à riebeckite, intrusif à l'emporte-pièce. D'importantes masses de granite ont tout occupé à partir de 10 km plus au Sud, mais on peut admettre que la limite descendait autrefois près d'Aoukenek, de Tachdaït, puis entre Aguelhoc et Idjounhane, avant de se courber vers le Sud-Est, vers l'amont d'In Choumadjène.

Un autre affleurement suggarien apparaît à l'Ouest contre la vallée du Tilemsi. Au Nord et au Nord-Ouest la limite avec le Pharusien est difficile à préciser étant donné le parallélisme des plis dans ces séries, mais elle pourrait remonter de l'embouchure de l'Oued Elioudj jusqu'au Nord d'In Tanaout, où elle tournerait pour redescendre à 2 km 500, à l'Est du pont sur l'Oued Tarlit, passant vers le Sud à 6 km en amont d'Aguelhoc où j'ai découvert en février 1942 une remarquable discordance angulaire de près de 40° entre les migmatites et les gneiss suggariens d'une part, les roches moins métamorphiques du Pharusien d'autre part. Cette discordance angulaire se poursuit sur la rive droite de l'Oued Rataï, puis s'atténue

([2]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 379-381.

([3]) *Cf.* Molé, *Thèse*, Paris, 1952.

avant d'atteindre la piste Aguelhoc-Gao. Plus au Sud, elle passe à 2 km en amont du radier de l'Oued Tadjmart, puis en aval de la piste dans l'Oued Telrecht et se termine vraisemblablement à la confluence de l'Ibdekkene et du Tilemsi. Dans ce second grand affleurement long de près de 150 km, le Suggarien est représenté par des roches généralement très métamorphiques, banales, à part un remarquable niveau de quartzite à disthène bleu, sur la rive droite de l'Oued Tadjmart le long de la piste.

Pharusien. — Près d'Aguelhoc, le Pharusien débute localement par des quartzites plus ou moins grossiers, ainsi que par des coulées de laves surtout andésitiques accompagnées de tufs et de brèche conglomératique. On y trouve par ailleurs micaschistes, conglomérats, quartzites, amphibolites, cipolins, schistes à cordiérite, etc. Les granites et les granodiorites sont abondants et variés; quant aux dykes de microgranite et de rhyolite, ils forment des essaims sans doute uniques au monde par leur abondance. Les roches basiques sont plutôt rares.

Nigritien. — Le Nigritien est le terme le plus récent de l'Antécambrien du Sahara central (1); il s'apparente à l'Infracambrien défini par P. Pruvost (2). Il n'offre aucune parenté avec le Pharusien, sur lequel il est discordant et dont il renferme les granites sous forme de galets.

Dans l'Adrar occidental, le Nigritien est surtout représenté par de vastes coulées rhyolitiques discordantes sur le Pharusien plissé et sur les granites, ainsi que par les dykes d'émission de ces laves, et par des conglomérats et arkoses parfois très épais, riches en galets de granite et de rhyolite. J'attribue au Nigritien les rhyolites formant les Adrars Oumessa-Izelilène-Immazouélène, les Adrars Tira'rar, In Koufi et Tékerzé ainsi que les rhyolites en coulées au Sud-Ouest de Kidal.

Le Nigritien semble avoir une grande extension géographique; les rhyolites et conglomérats du Précambrien III du Sud marocain décrits par G. Choubert (3) et par M. Alia Medina pour le territoire espagnol (4), les coulées de rhyolite des Eglab relevées par P. Gevin (5), les arkoses et conglomérats de la Série pourprée de l'Ahnet (6) pourraient ainsi dater de la même époque, si l'on tient compte de ressemblances lithologiques et stratigraphiques allant jusqu'à l'identité.

---

(1) R. Karpoff, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 428.

(2) *Bull. Soc. belge de Géol., de Paléontol. et d'Hydrologie*, LX, 1, 1951, p. 43-65.

(3) *C. R.* 19e *Congrès Géol. International*, section 1, Alger 1952.

(4) *C. R.* 19e *Congrès Géol. International*, section 1, Alger 1952.

(5) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1129.

(6) J. Follot, *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1996.

GÉOLOGIE. — *Concordance et discordance du poudingue de Palassou, près d'Orignac (Hautes-Pyrénées).* Note de M. **Pierre Hupé**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Une étude de détail du poudingue de Palassou aux environs d'Orignac, dans la vallée de l'Arret-Devant et celle de l'Arret-Darré, me conduit à préciser sa composition et ses conditions de formation.

a. Coupe de l'Arret-Devant. — Sur la route de Montgaillard à Hitte, il se montre subvertical et s'appuie en concordance sur le Lutétien dont le sommet est représenté par des sables quartzeux. Les éléments roulés du poudingue sont formés à cet endroit de calcaires variés du Crétacé supérieur, auxquels s'ajoutent des éléments de marnes lutétiennes. En se déplaçant vers le Nord, c'est-à-dire en s'élevant dans la formation conglomératique, il apparaît des éléments peu ou pas roulés de schistes chloriteux paléozoïques et des galets de microbrèches à éléments métamorphiques provenant du flysch sénonien. Ce dernier affleure d'ailleurs directement sous le Palassou à 400 m environ au Nord du pont de la route de Hitte, sous la forme de dalles calcaires à patine ocrée, affectées d'un faible pendage. Plus au Nord encore, à l'entrée du ravin de direction Nord-Sud qui monte vers Hitte, il s'ajoute aux éléments provenant du Crétacé supérieur : 1° des fragments d'épisyénites à barkévicite d'âge crétacé, dont certaines, à très gros éléments, rappellent exactement celles qui affleurent plus au Sud entre Gerde et Asté ; 2° de gros blocs d'Urgo-Aptien ; 3° des galets de dolomie noire probablement jurassique ; 4° des éléments de schistes rouges permiens.

b. Coupe de l'Arret-Darré. — Comme dans la coupe précédente, le poudingue de Palassou subvertical s'appuie en concordance sur les sables quartzeux éocènes. Les premiers bancs, qui alternent avec des marnes grises, ne comportent que des éléments empruntés au Lutétien et au Crétacé supérieur. Mais vers le Nord, c'est-à-dire à des niveaux plus élevés, les galets du Lutétien et de Crétacé supérieur finissent par disparaître, tandis que le poudingue s'enrichit rapidement en galets d'Urgo-Aptien bien roulés, dépassant rarement 10 cm. Ceci jusqu'à environ 500 m au Sud du hameau d'Ortignac. Brusquement alors, le conglomérat prend une allure franchement bréchique, les éléments anguleux d'Urgo-Aptien et de Dolomie jurassique atteignent une taille considérable (jusqu'à plusieurs mètres cubes) et il vient s'y adjoindre des fragments de marnes probablement liasiques, de calcaires jaunes du Lias inférieur ou du Trias, et même des éléments de Permien rouge. Un peu plus au Nord enfin, vers le confluent du ravin qui descend d'Ortignac, on voit apparaître sur la rive gauche de l'Arret un vaste affleurement de schistes métamorphiques injectés de pegmatite et de granite, tandis que sur la rive droite s'observe un poudingue à éléments d'Urgo-Aptien bien roulés, probablement séparé par une faille du Cristallophyllien précédent.

Les deux coupes que nous venons de décrire succinctement ont plusieurs caractères communs et peuvent s'interpréter de la façon suivante : 1° au fur et à mesure que l'on s'élève dans la formation conglomératique, les éléments détritiques correspondent dans l'ensemble à des terrains situés de plus en

plus bas dans la série soumise plus au Sud, au même moment, à l'orogénèse éocène et à l'érosion qui en résultait; 2° ces éléments proviennent en général de régions situées à quelques kilomètres au Sud, sensiblement sur la même transversale que la zone de sédimentation conglomératique correspondante. C'est ainsi que les seuls gisements originels possibles pour les brèches à éléments métamorphiques et pour les galets d'épisyénite à gros éléments de la vallée de l'Arret-Devant se trouvent sensiblement sur le méridien de ce ruisseau. Leur non-existence dans le poudingue de l'Arret-Darré reflète leur absence dans les séries en place à l'Est de ce méridien. Autrement dit, les décharges conglomératiques suivaient à peu près la ligne de pente générale de la chaîne en voie de surrection; 3° l'existence d'affleurements du flysch crétacé ou même du socle paléozoïque métamorphique au sein de la formation conglomératique ne peut guère s'interpréter que de deux manières : ou bien on a affaire à des klippes sédimentaires, au sens de P. Lamare, c'est-à-dire à de vastes paquets allochtones, sédimentés à une certaine distance de leur gisement d'origine et en partie démolis sur place pour alimenter une sédimentation bréchique; ou bien il s'agit de pointements anticlinaux formés pendant l'Éocène et ayant subi un décapage syntectonique plus ou moins important avant leur ensevelissement sous la nappe conglomératique.

En fait la première de ces hypothèses ne saurait être retenue, car elle implique l'existence, au maximum à quelques kilomètres au Sud de la région étudiée, d'une série *complète* allant du Crétacé supérieur au Cristallophyllien — avec Permien, Trias, Lias, Dolomie jurassique et Urgo-Aptien — alors que toutes les études récentes y démontrent au contraire la superposition directe du Crétacé sur le socle primaire. Une telle série complète existe bien en bordure de la Zone axiale, mais on est là à 10 ou 15 km du poudingue de Palassou, c'est-à-dire à des distances incompatibles avec le transport de klippes sédimentaires.

Reste la seconde hypothèse qui revient à admettre la présence, au Nord d'Orignac, d'une autre série complète, symétrique septentrionale de la précédente par rapport à l'aire de transgressivité directe du Crétacé sur le Primaire, c'est-à-dire à la zone qui s'étend environ de la latitude de Bagnères-de-Bigorre à celle de Montgaillard.

En résumé, tandis qu'à la bordure Nord de cette dernière zone, le poudingue de Palassou se montre concordant avec le Lutétien, il apparaît au contraire, plus au Nord, discordant sur des terrains plus anciens affectés d'accidents contemporains de la sédimentation conglomératique. Le passage d'un régime à l'autre est particulièrement brutal, puisqu'il se fait sur une distance Nord-Sud de l'ordre de 1 km.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la présence d'un Ptérosaurien gigantesque dans les phosphates de Jordanie.* Note (*) de M. **Camille Arambourg**, présentée par M. Charles Jacob.

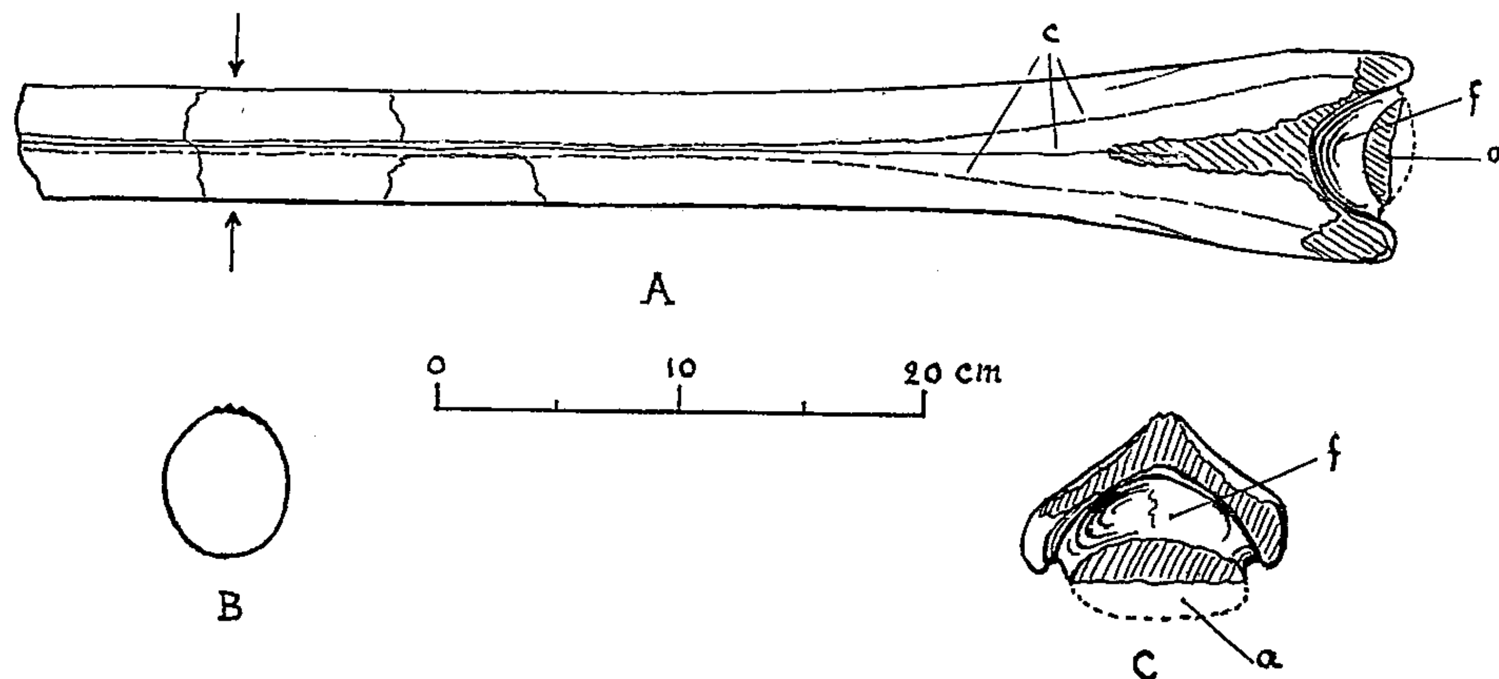
On sait que le Crétacé supérieur de Jordanie et de Palestine renferme dans ses horizons terminaux une zone phosphatée meuble, comparable à certains égards à celle de l'Égypte. Aux environs d'Amman, cette formation est exploitée en raison de sa teneur élevée en phosphate de chaux (jusqu'à 70 %), ce qui a permis de recueillir une faune abondante, caractéristique du Mæstrichtien.

Parmi les Invertébrés les plus typiques je citerai (d'après les déterminations de M. Sornay) : *Libycoceras ismaeli* Zitt. var. et *Didymoceras* sp. ind. Les Vertébrés, abondants, consistent en Poissons parmi lesquels : *Corax Kaupi* Ag., *Scapanorhynchus rapax* (Quaas); *Scapanorhynchus tenuis* Davis, *Lamna biauriculata* Wan., *Lamna serrata* (Ag.), *Ginglymostoma lehneri* Ler., *Enchodus libycus* (Quaas), *Enchodus bursauxi* Aramb., *Enchodus elegans* Dart. et Cas., *Stephanodus libycus* (Dames), *Stratodus apicalis* Cope, ainsi que des Reptiles : *Mosasaurus* (*Leiodon*) cf. *anceps* (Owen), *Mosasaurus beaugei* Aramb., *Platecarpus ptychodon* Aramb., *Globidens ægyptiacus* Zdansky, *Plesiosaurus mauritanicus* Aramb., *Crocodilus* sp., Tortues, etc. Tout cet ensemble est caractéristique des phosphates mæstrichtiens de la Mésogée méridionale et de la côte occidentale d'Afrique et présente, comme je l'ai montré ailleurs, des rapports biogéographiques évidents avec la faune du Crétacé supérieur américain.

Mais le gisement d'Amman renferme, en outre, des ossements qui paraissent appartenir à un Ptérosaurien de très grande taille. Ces ossements sont caractérisés à la fois par leurs dimensions remarquables et par l'extrême minceur de leurs parois osseuses : c'est ainsi, par exemple, que pour une diaphyse longue de 50 cm et large au milieu de 50 mm, l'épaisseur de la paroi osseuse dépasse à peine 2 mm; la cavité de l'os est entièrement remplie de grès phosphaté et ne présente aucune trace de spongiosité ou de trabécules osseux. Cette extrême minceur exclut toute possibilité d'attribution de ces ossements à un Tétrapode marcheur notamment à quelque Cœlurosaurien du groupe des Ornithomimidés dont les os, quoique pneumatisés, ont une autre résistance. De même aucun Oiseau ne présente de structure osseuse aussi légère. Par contre celle-ci correspond exactement à celle des grands Ptérosauriens de la fin du Crétacé tels que *Pteranodon* ou *Nyctosaurus*.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

Parmi les pièces recueillies figure d'ailleurs un fragment qui peut être identifié comme une portion distale de métacarpien V d'un représentant de ce groupe. C'est un os cylindrique, parfaitement symétrique, dont la partie conservée mesure 0,55 m de long; sa section, sensiblement circulaire, de 60 mm de diamètre au point de rupture de l'os, s'élargit vers l'extrémité distale où elle atteint 85 mm de diamètre transversal. En ce point on distingue la trace d'une poulie articulaire transversale sur l'une des faces de l'extrémité



Métacarpien V de Ptérosaurien. — A, face dorsale; B, section; C, face articulaire distale. *a*, poulie; *c*, crêtes; *f*, fosse.

osseuse, tandis que, sur la face opposée, se trouve une fosse profonde immédiatement en arrière de la poulie. Sur la face de l'os faisant suite à cette fosse, on distingue une crête médiane faiblement saillante qui se poursuit jusqu'à l'extrémité brisée de l'os; cette crête est flanquée de deux autres semblables, mais irrégulières qui, d'abord largement écartées dans la partie articulaire, convergent rapidement vers la première qu'elles accompagnent parallèlement dans toute sa longueur. Ces crêtes peuvent être interprétées comme des traces d'insertions aponévrotiques des trois métacarpiens styliformes qui, chez les Ptérosauriens, supportent trois doigts armés de griffes à la face dorsale du métacarpien principal. En accord avec cette interprétation, la cavité distale de cette même face peut être considérée comme fonctionnellement destinée au blocage, dans la position d'extension alaire, de la butée oléocrânienne de la première phalange, car des dispositions analogues ont pu être observées chez les grands Ptérosauriens du Kansas.

Toutefois, on ne saurait tenter d'assimiler le fossile jordanien à aucun des types connus, en raison des dimensions de ses reste qui impliquent une taille très supérieure à celle de *Pteranodon*.

C'est la première fois que des restes de grands Ptérosauriens crétacés sont signalés dans le Bassin de la Mésogée africaine.

PALÉOGÉOGRAPHIE. — *Répartition géographique des berceaux et des refuges.* Note (*) de Mme **Geneviève Bouillet** et M. **André Cailleux**, transmise par M. Emmanuel de Margerie.

La localisation géographique du *berceau* d'une famille d'animaux ou de

(*) Séance du 21 décembre 1953.

plantes, c'est-à-dire du lieu où elle apparaît pour la première fois dans l'histoire géologique, dépend évidemment de circonstances particulières à chaque famille; et de même pour les *refuges*, qui sont les lieux où subsiste finalement une famille éteinte ailleurs. Mais si l'on considère, non plus une seule famille, mais un assez grand nombre, on peut espérer en tirer quelques renseignements plus généraux. C'est ce que nous avons tenté, à titre préliminaire, pour des familles terrestres ou d'eau douce, représentées à l'état fossile (et beaucoup aussi à l'état vivant). Nous avons ainsi noté tous les berceaux et refuges indiqués, d'une part, dans L. Joleaud (1939, *Atlas de Paléobiogéographie*), de l'autre, dans Boule et Piveteau (1935, *les Fossiles*). Les nombres de familles inventoriées se répartissent comme suit :

	Mamm.	Aves.	Rept. terr.	Amph.	Pisc.	Gastero-poda.	Arthro-poda.	Total.
Berceaux	73	23	21	11	5	11	14	158
Refuges	40	5	8	3	2	9	5	72

Au total, les résultats s'ordonnent ainsi (tableau) :

	Pourcentages.			Densités.		
	B.	S.	R.	$\frac{100\,B}{S}$.	$\frac{100\,R}{S}$.	$\frac{100\,R}{B+R}$.
Eurasie	51	41	21	120	50	30
Afrique	8	22	19	40	90	70
Amérique Nord et Centre	28	17	15	160	90	35
Amérique du Sud	8	13	19	60	150	70
Australie + Tasmanie	3	5,7	7	50	120	70
Indonésie (*)	0	1,3	9	0	700	100
Madagascar	0,4	0,4	4,4	100	1100	90
Nouvelle-Zélande	0,2	0,2	2,7	100	1300	95
Antarctique (*)	0,2	0,1	0,4	200	400	65

B, Berceaux; R, Refuges; S, Surfaces observables, glaces exclues.

(*) Valeurs numériques très incertaines, soumises à large révision.

Bien que l'échantillonnage soit très incomplet, et inégal, et malgré les lacunes de nos connaissances en maintes régions, quelques conclusions peuvent êtres formulées, à titre provisoire. La répartition des berceaux et celle des refuges sont très différentes. Par le pourcentage des berceaux, les différents continents se classent dans le même ordre que par leur surface observable à une exception près (l'Afrique, 2e pour la surface, est 3e pour les berceaux). Tout se passe, en première approximation du moins, comme si l'on avait d'autant plus de chances d'observer un berceau, que la surface d'investigation est plus grande.

Pour les refuges le problème est un peu plus complexe; un facteur supplémentaire intervient : l'isolement. La densité des refuges, faible sur les grandes

masses continentales septentrionales proches ou d'un seul tenant (Amérique du Nord, Eurasie, Afrique : 50 à 90), est forte au contraire sur les continents plus isolés et austraux (Amérique du Sud, Australie+Tasmanie : 120 à 150) et plus forte encore sur les terres insulaires (Indonésie, Madagascar, Nouvelle-Zélande, etc., 700 à 1300).

On pourrait objecter que ces inégalités traduisent peut-être seulement l'inégalité de nos connaissances. Mais on peut y répondre en rapportant le nombre des refuges à la somme : refuges + berceaux. On trouve, cette fois encore, des pourcentages faibles pour les deux gros blocs septentrionaux (Eurasie, 30; Amérique du Nord, 35) et forts au contraire pour les terres australes (60 à 100) et même pour l'Afrique (70), probablement parce que la zone saharo-arabique a, au cours de nombreuses périodes, été désertique et a formé barrière entre Eurasie et Afrique Centrale. Au total, on retrouve ici, fixé numériquement, un fait qualitativement connu par ailleurs : plus une terre est lointaine, plus longtemps les familles nouvelles mettent-elles à y parvenir, plus longtemps aussi les familles anciennes, à l'abri de la concurrence, peuvent-elles y persister. Résultat en bon accord avec la notion de dispersion aléatoire (1) et de permanence d'ensemble des continents et océans (2).

Il y aurait là une méthode pour analyser les probabilités de connexions émergées anciennes entre îles ou continents. Il serait intéressant de l'appliquer, non plus, comme ici, à l'ensemble des temps géologiques, mais à une période ancienne limitée (par exemple : le Permien ou le Carbonifère). Des inventaires beaucoup plus étendus et plus précis sont évidemment nécessaires.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le maltose et ses variations dans les tubercules d'*Aconitum napellus *L.* Note (*) de Mme **Suzanne Lascombes** et M. **Jules Carles**, présentée par M. Raoul Combes.

La maltose existe à l'état libre, à côté du saccharose, dans les tubercules de l'*Aconitum napellus* L. Les variations inverses de ces deux glucides accusent un déséquilibre physiologique assez net dès que la plante est cultivée très au-dessus ou très au-dessous de son altitude normale.

La présence du maltose n'avait été constatée jusqu'ici de façon irréfutable que chez trois plantes seulement : *Mercurialis perennis* L. (1), *Umbi-*

(1) G. G. Simpson, *Bull. Am. Mus. Nat. Hist.*, **99**, 1952, p. 163-176; A. Cailleux, *Biogéographie mondiale*, Coll. *Que sais-je?*, 1953.

(2) *Ibid.* et J. Piveteau, *Mammalia*, 5, n° 2, 1941, p. 33-49; G. G. Simpson, *Amer. J. Sci.* **241**, 1943, p. 1-31.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) P. Gillot, *Recherches chimiques et biologiques sur le genre* Mercurialis, *Thèse*, Nancy, 1925.

licus pendulinus D. C. ([2]) et *Bolbostemma paniculatum* Franquet ([3]). Malgré les difficultés de cette mise en évidence, nous l'avons découvert chez l'*Aconitum napellus* où personne ne l'avait signalé, bien que cette plante ait été l'objet de nombreux travaux.

Après avoir stabilisé, dès la fin de la floraison, les tubercules par l'alcool bouillant, d'après la technique de Bourquelot, nous avons analysé les glucides dans le résidu aqueux de la distillation. Ce résidu contient 0,90 % de sucre réducteur. Après action de l'invertase, la quantité de réducteur atteint 2,15 %, d'où l'on peut conclure à la présence de 1,25 % de sucre interverti. Mais le pouvoir rotatoire reste très élevé, laissant soupçonner une hydrolyse incomplète. Après action de l'acide chlorhydrique dilué, le pouvoir réducteur augmente encore et nous obtenons un total de 2,90 % de glucides. Le pouvoir rotatoire de ces glucides étant très dextrogyre, + 20°, peut très bien s'expliquer si nous admettons une forte prédominance du glucose en face du fructose provenant de l'hydrolyse du saccharose. Cet oside nouveau serait donc constitué du seul glucose : d'après le pouvoir rotatoire initial et ses variations au cours de l'hydrolyse, nous avons supposé l'existence du maltose. Soumise à l'action de l'α-glucosidase, apportée sous forme de takadiastase, l'hydrolyse s'est avérée complète, confirmant ainsi notre hypothèse. Traitée par la phénylhydrazine, notre solution a fourni une maltosazone bien caractérisée, précipitant par refroidissement et présentant au microscope de beaux cristaux tabulaires groupés en rosaces, très solubles dans l'alcool méthylique.

	Avant l'hydrolyse.	Après l'invertase.	Après la takadiastase.
Pouvoir rotatoire........	+ 96°,5	+ 58°,5	+ 20°
Sucres réducteurs (%)....	0,90	2,15	2,90

Nous pouvons donc conclure que, pour 2,90 de glucides solubles, nous avons 1,20 de saccharose, aux environs de 1,50 de maltose et une très petite quantité d'oses qu'il est très difficile d'évaluer par la liqueur de Barfoed, étant donné leur faible taux et l'action réductrice non négligeable du maltose.

Le maltose est donc très important chez l'Aconit, puisqu'il arrive à dépasser 50 % des glucides solubles. Cette teneur est d'ailleurs variable, et l'altitude est l'un des facteurs qui influent sur elle. Cueillis dans une de leurs stations normales des Pyrénées, aux environs de 1400 m, un certain nombre de ces tubercules a été repiqué dans les champs d'essais de l'École Nationale Supérieure d'Agronomie de Toulouse, à 150 m d'altitude, tandis que d'autres l'étaient au jardin botanique du Pic du Midi de Bigorre,

([2]) M. BRIDEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 7, 1925, p. 181.
([3]) H. COLIN et R. FRANQUET, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 890.

à 2 850 m d'altitude. Après les avoir récoltés à la fin de leur développement, nous en avons dosé les principaux constituants.

(%) du poids sec...	à 150m.	à 1400m.	à 2850m.
Glucides totaux	45,63	61,30	66,20
Amidon	40	45,65	48,60
Glucides solubles	5,63	15,60	17,60
Oses	0,08	0,33	0,93
Saccharose	4	7,32	6,67
Maltose	1,55	8	10
Protides	13,65	8,05	6,7
Cendres	3,8	4,45	2,6

Un simple coup d'œil sur ces chiffres révèle, en fonction de l'altitude, les variations importantes et complémentaires du maltose et des protides. La diminution des protides avec l'altitude et l'augmentation corrélative des glucides est bien connue depuis les travaux de R. Combes et M. Th. Gertrude (4) : il est curieux de constater que cette augmentation porte essentiellement sur le maltose, à tel point que la somme des protides et du maltose est pratiquement constante.

A 1400 m, les teneurs en saccharose et maltose sont presque égales et représentent 51 et 47 % des glucides solubles. Au Pic du Midi, le maltose dépasse largement le saccharose, 57 % en face de 38 %. A Toulouse en revanche, la teneur en maltose diminue considérablement et ne représente plus que 28 % des glucides solubles pour 69 % de saccharose. L'examen de ces proportions relatives semble témoigner d'un état de déséquilibre physiologique chez la plante que l'on écarte trop de l'altitude où elle croît normalement; elle souligne l'importance que peut prendre le maltose dans le métabolisme végétal.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme glucidique d'une Borraginacée vivace :* Anchusa sempervirens. II. *L'évolution du double équipement glucidique des racines au cours du cycle végétatif.* Note de MM. **Robert Bourdu** et **Marcel Quillet**, présentée par M. Raoul Combes.

L'évolution différentielle du stock des glucosides et fructosides de la racine d'*Anchusa s.* est suivie au cours de l'année. On en tire une première indication sur le rôle physiologique de chacune de ces réserves. L'amidon semble former la réserve de fond; les fructosides seraient comme une sorte de volant glucidique qui suit la teneur en saccharose et les variations de détail du cycle végétatif.

Nous avons fait connaître dans une Note récente la complexité de l'équi-

(4) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 601.

pement glucidique des racines d'*Anchusa sempervirens* [1]. La composition en glucosides et en fructosides subit au cours de l'année une évolution notable mais assez lente qui permet de suivre la disparition ou l'augmentation préférentielle de l'une ou l'autre des deux familles de sucres.

Une telle discrimination semble impliquer pour chacune une signification physiologique différente, et l'on peut espérer en confrontant des études de même genre en tirer une indication intéressante sur les rapports réciproques de ces différents sucres et sur leur fonction propre, du moins chez les Borraginacées.

L'évolution de l'amidon et des dextrines se discerne déjà sur une succession de coupes colorées par l'eau iodo-iodurée. Dès la reprise de la végétation, en février, les petits grains arrondis, fortement colorés en bleu disparaissent progressivement des zones externes de l'écorce et de la moelle où ils formaient une réserve très abondante. Il n'en reste bientôt plus que dans la région profonde de l'écorce et dans les parenchymes périlibériens. Les grains sont évidemment en voie d'hydrolyse mais on ne distingue jamais d'érythrodextrines diffuses dans les cellules.

Dès le mois d'août par contre, sitôt la fin de la fructification, le stock d'amidon se reconstitue rapidement et l'on commence à observer d'une façon qui s'accentue de plus en plus jusqu'en décembre, de nombreux grains entièrement rouges et une teinte diffuse brun rouge dans les cellules avoisinant le liber, localisant ainsi ces érythrodextrines que nous avons pu extraire à l'eau tiède.

La présence de telles dextrines au moment où il y a excès de production glucidique, et d'une façon de plus en plus nette au fur et à mesure que l'activité enzymatique se ralentit, semble bien indiquer qu'il s'agit là d'une substance en voie de polymérisation et non de dégradation.

L'évolution des fructosides peut se suivre par une série de chromatogrammes sur papier. On observe toujours le même nombre de taches, mais le stock subit une hydrolyse profonde à l'époque du maximum d'activité végétative : alors que c'était en effet les glucofructosanes les plus polymérisés qui dominaient pendant la période de repos ce ne sont plus guère que les fructosides à petites molécules qui subsistent au moment de la floraison sans que pour cela la proportion de réducteur soit sensiblement augmentée.

Ces renseignements sont confirmés, complétés et nuancés par l'analyse chimique. Nous l'avons poursuivie tout au long de l'année, chaque fois sur un lot d'une dizaine d'individus tirés d'une même population, groupée spontanément sur un même sol, et dans la même ambiance de lumière et d'humidité, près de Verrières (Seine-et-Oise).

(1) R. Bourdu et M. Quillet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1751.

Durant la croissance et la floraison, le stock glucidique total s'épuise très rapidement jusqu'à tomber à la moitié de sa valeur initiale, pour remonter aussitôt presque à son taux de départ.

En gros, la chute du taux de l'amidon et celle des fructosides sont parallèles, comme d'ailleurs la remontée.

Mais tandis qu'au moment de la floraison, l'amidon atteint son minimum et que les achroodextrines, d'ordinaire toujours présentes en petite quantité, tombent brusquement à zéro, on voit s'amorcer une légère mais nette remontée du saccharose et des fructosides produisant un maximum relatif et temporaire avant la grande remontée d'automne.

Par un phénomène inverse au moment où la partie aérienne de la plante se réduit à une rosette radicale, au moment où l'amidon et les dextrines passent par leur maximum on voit nettement baisser ensemble le taux du saccharose et des fructosides.

Le taux du réducteur varie peu; celui des dextrines également mis à part la chute brusque au moment de la floraison.

Évolution des glucides. (Quantités pour 100 g d'organes secs).

Date.	R.	S.	F.	A.	D($a+e$).	Total.	Observations.
22 janvier...	0,88	6,40	13,43	38,60	–	59,31	Fin du repos.
16 mars....	0,95	5,69	7,08	19,76	1,71 a	35,19	Reprise de la végétation.
7 mai.....	0,58	6,84	8,12	18,50	0	34,04	Floraison.
19 juin....	0,67	5,76	6,00	18,90	1,00 a	32,33	Fin de la floraison.
6 août....	0,50	5,00	10,57	29,00	0,30 a	45,37	Début du repos.
5 octobre..	0,48	4,45	17,60	32,00	0,64 $a+e$	55,17	Repos.
26 »	0,46	2,97	14,75	33,64	0,53 $a+e$	52,35	»
30 novembre	0,40	3,04	13,43	33,27	0,71 $a+e$	50,85	»

R, réducteurs; S, saccharose; F, fructosides; A, amidon; D, dextrines; a, achroodextrines; e, erythrodextrines.

Les glucofructosanes paraissent donc dépendre du taux du saccharose présent dans les racines comme on l'a déjà vu pour les Composées. Ce saccharose résulte évidemment de l'excès du produit de la photosynthèse et de l'hydrolyse de la réserve glucidique sur la consommation : quand la photosynthèse et l'hydrolyse de l'amidon sont toutes les deux très intenses, comme cela se passe à la fin de la croissance de la plante, une légère poussée de fructosides peut apparaître; inversement lorsque l'amidon s'accumule et que la photosynthèse est réduite, le taux du saccharose et des fructosides doit baisser.

Ainsi, en première analyse, les glucofructosanes semblent comme une

sorte de volant glucidique facilement synthétisé, immédiatement hydrolysable, suivant les vicissitudes du cycle végétatif de plus près que l'amidon fortement polymérisé, qui constituerait, au contraire, la grosse réserve stable de la plante.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'action, sur la croissance des cultures de tissu, du liquide séminal d'*Allanblackia parviflora *A. Chev.* Note de M. **Jean Nitsch**, présentée par M. Raoul Combes.

Le liquide séminal d'*Allanblackia parviflora* A. Chev. contient un principe thermostable stimulant significativement la croissance des tissus de Topinambour et de crown-gall de Scorsonère cultivés *in vitro*. La stimulation, de l'ordre de grandeur de celle exercée par le lait de Coco, pourrait être due, au moins partiellement, à la présence, dans le liquide naturel, de certains amino-acides.

Nous avons recherché si le liquide séminal d'*Allanblackia parviflora* A. Chev. ([1]) serait doué, vis-à-vis des cultures de tissus, de propriétés stimulantes comparables à celles du lait de Coco.

Les essais ont été effectués en utilisant une modification de la technique classique de culture des tissus végétaux permettant l'emploi de 5 cm^3 de milieu par tube. Le milieu de base comprenait : les sels minéraux proposés par Heller ([2]), les oligo-éléments de Nitsch ([3]) additionnés de nitrate de cobalt (6.10^{-5}), de glucose (5 %), d'acide indol-3-acétique (10^{-6}), d'hydrolysat de caséine ([4]), (1 cm^3/l) et de gélose (0,8 %). Dans le cas des tissus de crown-gall, l'acide indol-3-acétique a été omis. Le pH du milieu de base et des « laits » de Coco et d'*Allanblackia* a été ajusté à 5,5 avec une solution de potasse. Tous les milieux ont été stérilisés à l'autoclave à 110° C, pendant 15 mn.

Sur ces milieux furent ensemencés, à raison de dix par série, des petits fragments de deux catégories de tissus réagissant particulièrement bien au lait de Coco, à savoir le Topinambour ([5]) et la souche de crown-gall de Scorsonère de Gautheret ([6]). Les explantats, des fragments de poids et de volumes égaux, pesaient 22 mg chacun dans le cas des tissus de Topinambour et 56 mg dans le cas des tissus de Scorsonère. Ces fragments furent déposés à la surface des milieux.

([1]) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1760.

([2]) C'est-à-dire, par litre : KNO_3 (600 mg), NaCl (500 mg), KCl (400 mg), $MgSO_4$, $7H_2O$ (500 mg), KH_2PO_4 (100 mg), $CaCl_2$, $6H_2O$ (50 mg).

([3]) *Amer. J. Bot.*, **38**, 1951, p. 566-577.

([4]) « Vitamin free enzymatic casein hydrolysate » fabriqué par N. B. C., Cleveland, Ohio, U. S. A.

([5]) L. Duhamet, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1353.

([6]) L. Duhamet, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 770.

Au bout de trois semaines environ de culture à 25° C, les explantats ont été pesés. Les résultats, représentés graphiquement sur la figure 1, montrent que le liquide séminal d'*Allanblackia* stimule la croissance comme le fait le lait de Coco.

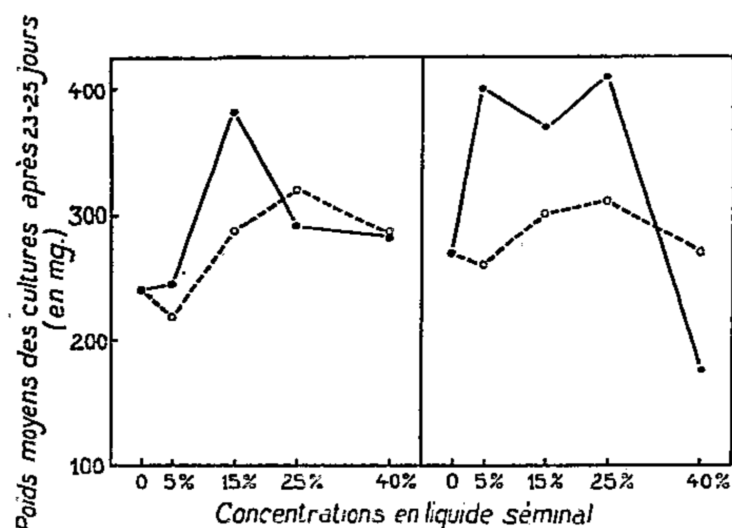


Fig. 1.

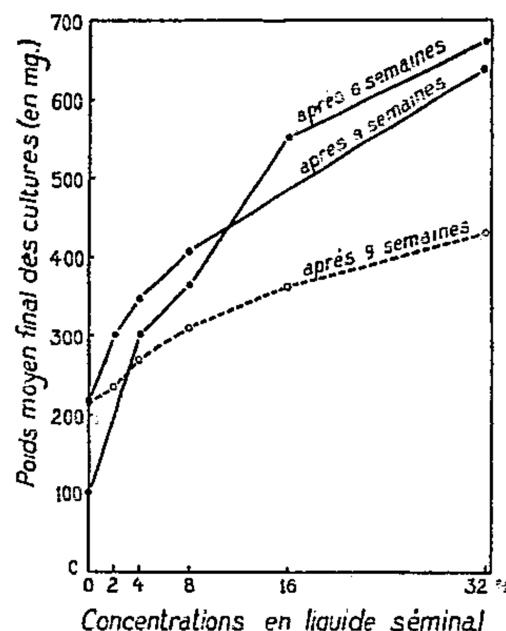


Fig. 2.

Fig. 1. — Action des « laits » de coco (courbe en tirets) et d'*Allanblackia* (courbe en trait plein) sur la croissance du parenchyme vasculaire de topinambour (graphique gauche) et des tissus de crown-gall de scorsonère (graphique droit) cultivés en présence d'hydrolysat de caséine. *En ordonnée :* poids moyen des cultures après 23-25 jours. — *En abscisses :* concentration en liquide actif.

Fig. 2. — Action des « laits » de coco (courbe en tirets) et d'*Allanblackia* (courbe en trait plein) sur la croissance du parenchyme vasculaire de topinambour en l'absence d'hydrolysat de caséine. *En ordonnée :* poids moyen des cultures après six semaines (courbe 1) et neuf semaines (courbe 2). — *En abscisse :* concentrations en liquide actif.

Quelques remarques permettent de préciser cette comparaison :

1° Le principe actif du liquide séminal d'*Allanblackia*, de même que celui du lait de Coco, n'est pas détruit par la chaleur.

2° Comme dans le cas du lait de Coco, ce principe actif est vraisemblablement différent de l'acide indol-3-acétique, car cette auxine ne stimule pas de façon appréciable la croissance des tissus de crown-gall de Scorsonère.

3° Une partie du principe actif des « laits » de Coco et d'*Allanblackia* pourrait être constituée par un mélange d'acides aminés. En effet, l'hydrolysat de caséine à lui seul stimule la croissance des tissus de Topinambour (tableau). D'autre part, en l'absence d'hydrolysat de caséine, l'action des « laits » de Coco et d'*Allanblackia* est encore plus marquée (*fig.* 2).

4° L'ensemble de nos recherches préliminaires montre que le lait d'*Allanblackia* est au moins aussi actif que le lait de Coco, excepté aux fortes concentrations, lorsque le milieu ne renferme pas d'hydrolysat de caséine (*fig.* 2); il semble même que le liquide séminal d'*Allanblackia* soit plus actif que le lait de Coco. De nouvelles recherches permettront de préciser ce point.

*Action de l'hydrolysat de caséine, du lait de Coco et du lait d'*Allanblackia *sur la croissance des tissus de Topinambour*

	Poids initial (mg).	Poids final (mg).	Accroissement (mg).	Accroissement en % du témoin.
Témoin (sans caséine)...........	22	204	182	100
» + caséine...............	»	241 (*)	219	120
Témoin + caséine + lait de Coco (15%).......................	»	317 (**)	295	162
Témoin + caséine + lait d'*Allanblackia* (15%)................	»	384 (**)	362	199

(*) Différence avec le témoin sans caséine significative au niveau 2%.
(**) Différence avec le témoin avec caséine hautement significative. La différence entre les résultats correspondants aux « laits » de Coco et d'*Allanblackia* (lignes 3 et 4) n'est pas significative.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Résistance de* Neurospora tetrasperma *aux fortes doses d'auxine et relation avec l'hypothèse de l'existence des « métabolites antiauxines »*. Note de M. **François Nysterakis**, présentée par M. Raoul Combes.

Même une dose de 100 mg/l d'auxine n'inhibe pas la croissance de *N. tetrasperma*; parfois au contraire, elle l'accélère. *N. tetrasperma* résisterait aux fortes doses d'auxine ou bien du fait qu'il synthétise en excès un métabolite, ou encore parce qu'il ne nécessite pas un métabolite avec lequel l'auxine aurait pu interférer pour l'occupation d'un point récepteur de la cellule.

L'inhibition de la croissance de *Nectria galligena* provoquée par l'auxine est annulée par une dose d'extrait de coton cardé inférieure à celle de l'auxine et l'antagonisme établi serait du type compétitif. La biotine renverse aussi l'inhibition mais sans compétition et rien ne prouve que le métabolite de l'extrait (que j'ai dénommé métabolite antiauxine) soit utilisé pour la synthèse de la biotine. Ces faits m'ont conduit à admettre que le mécanisme de l'action inhibitrice de l'auxine est distinct de celui qui commande son action de promoteur de croissance ([1]).

Une preuve supplémentaire de cette façon de voir serait la démonstration, sur d'autres microorganismes, de la non-inhibition de leur croissance par n'importe quelle dose raisonnable d'auxine et, encore mieux, que dans ce cas, auxine, extrait et biotine agissent sur la croissance dans le même sens. J'ai donc cultivé plusieurs microorganismes dans des milieux contenant (isolément ou en combinaison) des doses croissantes d'auxine, d'extrait, de biotine, et

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 124; 236, 1953, p. 2433 et *Congrès des Sociétés Savantes*, 1953, p. 219-236.

établi que leur résistance aux fortes doses d'auxine varie considérablement. Je n'insisterai ici que sur un cas typique, celui de *N. tetrasperma*, souche Muséum, Paris. Voici les conditions expérimentales et les résultats obtenus se rapportant uniquement à son comportement dans les cas extrêmes avec ou sans auxine.

Série A; milieu de base (T) Knop 1/4 modifié + 10 gouttes de Berthelot + glucose 30 g; extrait (E) sec 10 mg/l; pH non corrigé; 30 cm³ substrat par Erlenmeyer de 150 cm³; stérilisation 120°C, cultures dans étuves obscures à 23°C.

Série B; T — Knop 1/2 sans Berthelot sans fer + glucose 30 g E — 20 cm³/l (décoction à 1/1000 de matière sèche); Biotine (B) 100 γ/l; pH 5,5 pour tous les milieux; 25 cm³ substrat par Erlenmeyer de 150 cm³; stérilisation 105°C; cultures dans chambre obscure à 25°C et humidité 95%.

Série C; T — NO_3K 1 g, PO_4H_2K 1 g, SO_4Mg 0,5 g, $CaCl_2$ 0,1 g, NaCl 0,1 g + glucose 30 g; E — 20 cm³/l; B — 5 γ/l; pH 6,4 partout; 30 cm³ de substrat par Erlenmeyer; de 300 cm³; stérilisation 110°C; cultures id. série B.

Poids secs (mg) *des cultures de* N. Tetrasperma *agées de* 10 *jours*.

		Milieu liquide.				Milieu solide. (+ 13 g de gélose/l).			
Séries.	Auxine (mg/l).	T.	T + E.	T + B.	T + E + B.	T.	T + E.	T + B.	T + E + B.
A....	0	25	146	–	–	–	–	–	–
	100	40	130	–	–	–	–	–	–
B....	0	59	120	115	140	107	108	135	129
	100	100	100	103	100	115	125	138	143
C....	0	145	222	157	245	122	126	127	131
	100	165	233	178	254	126	135	145	140

Les données du tableau montrent que si la composition minérale et même les propriétés physiques du milieu influent sur la croissance de l'organisme, il réagit néanmoins toujours dans le même sens en présence de l'auxine. Contrairement à ce qui se passe avec *N. galligena*, la dose considérable de 100 mg/l d'auxine n'inhibe pas la croissance de *N. tetrasperma* et dans quelques cas, l'accélère fortement. Par ailleurs, cette accélération s'observe surtout dans les milieux peu favorables à la croissance de l'organisme. En tenant compte des acquisitions dans d'autres branches de la biologie, ceci démontre encore que la molécule de l'auxine est dépourvue de la propriété d'inhiber la croissance du système biologique étudié, d'autant plus que d'autres expériences ne m'ont pas permis d'établir que *N. tetrasperma* détruit l'auxine. Il faut retenir aussi que auxine, extrait et biotine ont toujours agi sur la croissance dans le même sens et l'on décèle, accidentellement, une action synergique.

Pour justifier la résistance élevée de *N. tetrasperma* à l'auxine, on peut admettre, soit qu'il synthétise en excès le métabolite antiauxine, soit que cet

organisme ne nécessite pas ce métabolite pour sa croissance. Dans ce dernier cas, les molécules d'auxine en excès ne peuvent interférer avec lui (ou encore avec un autre métabolite essentiel à sa croissance) pour l'occupation d'un même point récepteur de la cellule.

Ces résultats confirment donc notre hypothèse antérieure de la dualité des mécanismes intéressant l'accélération et l'inhibition de la croissance provoquées par des doses différentes d'auxine. Ils offrent des possibilités pour étudier d'une façon poussée l'inégale sensibilité des cellules des végétaux à l'auxine. La solution de ce problème fondamental contribuerait largement à faire mieux comprendre le rôle joué par les auxines sur la croissance et la morphogénèse des végétaux.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des constituants pyrimidiques des acides nucléiques sur la division des cellules végétales.* Note (*) de Mme **Micheline Deysson**, présentée par M. René Souèges.

Les fragmentations chromosomiques d'un type particulier qui sont provoquées par l'uracile dans certaines conditions, ne se retrouvent pas sous l'influence de la thymine ou de la cytosine. Ces deux corps n'exercent qu'une action mitodépressive banale et peu intense; l'addition de thymine à une solution d'uracile n'empêche pas cette dernière d'exercer son effet spécifique.

Dans des publications antérieures ([1]), nous avons étudié l'influence exercée par l'uracile (dihydroxy-2.6-pyrimidine) sur les méristèmes radiculaires de l'*Allium Cepa* L. Des concentrations très faibles peuvent favoriser la croissance des racines par suite d'une action mito-excitatrice; pour des concentrations plus élevées, on assiste d'abord à la disparition de cette action mito-excitatrice, puis à l'apparition d'une action mito-dépressive. Les troubles mitoclasiques que l'on rencontre parfois sont toujours en proportion très faible; par contre, lorsque l'action de l'uracile est prolongée pendant plusieurs jours, on observe un type particulier de fragmentation qui ne porte que sur *un seul* chromosome : le fragment isolé se dédouble à l'anaphase et donne deux micronoyaux qui se répartissent généralement dans les deux cellules-filles. Chez le *Vicia Faba* L., l'uracile provoque également des fragmentations chromosomiques, mais d'un type moins constant; le phénomène le plus fréquent consiste cependant en la formation d'une paire de fragments très courts qui se distinguent nettement des satellites.

Nous avons étendu nos investigations sur les méristèmes radiculaires de l'*Allium Cepa* L. aux deux autres constituants pyrimidiques des acides

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) Mme M. Deysson, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 650 et **236**, 1953, p. 406.

nucléiques : la thymine (méthyl-uracile) et la cytosine (amino 6-hydroxy 2-pyrimidine).

La thymine a été utilisée à des concentrations allant de 0,025 % à la saturation (0,50 % environ). Stimulant légèrement la croissance des racines aux concentrations les plus faibles (0,025 %), cette substance se montre légèrement mitodépressive pour des concentrations plus élevées; à titre d'exemple, nous avons observé des index mitotiques de 64,9 et 61,3 ‰, après 5 jours de traitement par la thymine à 0,25 %, alors que les index des témoins correspondants étaient de 99,4 et 93 ‰; dans ces conditions, les proportions des différents stades mitotiques ne sont pratiquement pas modifiés. D'autre part, bien qu'ayant fait de nombreuses expériences, nous n'avons jamais observé de fragmentations chromosomiques sous l'influence de la thymine, même pas après 17 jours de traitement par une solution à 0,25 % ou 10 jours de traitement par une solution saturée, alors que les cinèses, en nombre réduit, sont toujours normales.

Pour la cytosine, dont nous ne possédions qu'une petite quantité, les expériences ont dû être effectuées sur des racines isolées, pendant 8 jours, avec des concentrations de 0,10, 0,50 et 1 %. A 0,10 %, après 4 jours, la cytosine n'a pas provoqué de variations de l'index mitotique (101 et 96 ‰ contre 99 et 98 chez les témoins), ni modifié les proportions des différents stades de la mitose; dans les mêmes conditions, les concentrations plus élevées exercent une action mitodépressive, mais, dans aucune expérience, nous n'avons observé de formes mitotiques anormales ni de fragmentations chromosomiques.

Nous pouvons donc conclure de ces expériences que, parmi les bases pyrimidiques des acides nucléiques, seul l'uracile est capable, dans certaines conditions, de provoquer le trouble particulier de la caryocinèse que nous avons décrit.

Il nous a paru alors intéressant de rechercher si cette action de l'uracile est influencée par la présence de thymine. Pour cela, un fort bulbe d'Oignon possédant de nombreuses racines de 1 à 2 cm a été sectionné longitudinalement en quatre, de façon à fournir quatre lots de racines semblables; un de ces lots a été laissé sur liquide de Knop au demi, tandis que les trois autres étaient placés respectivement sur des milieux renfermant : l'un de l'uracile à 0,50 %, l'autre de la thymine à 0,25 %, et le troisième un mélange d'uracile et de thymine aux concentrations précédentes; 48 h après le début de l'expérience, on n'observait encore de fragmentations chromosomiques dans aucun lot. Les résultats obtenus huit jours plus tard sont groupés dans le tableau suivant.

On constate que la thymine et l'uracile exercent l'un et l'autre une action mitodépressive et que ces actions s'ajoutent en cas de traitement simultané par les deux corps. D'autre part, les fragmentations chromo-

somiques provoquées par l'uracile, et qui donnent naissance à des micronoyaux surnuméraires, s'observent même en présence de thymine sans que l'intensité de ce phénomène soit alors modifiée.

	Témoin.	Thymine.	Uracile.	Uracile + Thymine.
Allongement moyen des racines (mm).	14,7	11,7	5,4	5,3
Nombre total de mitoses par méristème	>1000	661 et 460	489 et 459	209 et 167
Mitoses en cours montrant des fragmentations	0	0	9 et 5	8 et 3
Cellules possédant un micronoyau surnuméraire	0	0	88 et 65	209 et 62
Cellules possédant deux micronoyaux surnuméraires	0	0	4 et 1	21 et 0

BOTANIQUE. — *Étude cytogénétique de deux céréales haploïdes*. Note (*) de M. **Marc Simonet** et Mlle **Marie-Thérèse Chesneaux**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Deux plantes haploïdes, un *Ægilotricum* et un *Triticum* ont été étudiées. Leur comportement meiotique est caractérisé par une asyndèse presque totale et leur développement végétatif est resté rudimentaire; ils sont en outre stériles. Dans le premier, un œuf anormal, hypoploïde a été viable; dans le second, un gamète ♀ normal s'est développé parthénogénétiquement à la suite d'une fausse hybridation.

Au cours de nos recherches, chez les hybrides intergénériques et interspécifiques de céréales, au Centre de Recherches Agronomiques de Versailles, nous avons découvert deux plantes haploïdes, objet de la présente Note.

En 1949, en analysant chromosomiquement la descendance de notre *Ægilotricum Ventricopheevi* [(*Ægilops ventricosa*, $n = 14$ × *Triticum Timopheevi*, $n = 14$) × *T. Timopheevi*, $n = 14$] (1), nous avons trouvé dans une lignée en voie de fixation (F_4) une plante anormale à $2n = 20$ parmi d'autres à $2n = 39$, 40, 41, 42 et 43. Par la suite, cet individu ne se distinguait de ses congénères que par son faible développement et sa stérilité complète.

Cette année, en examinant plusieurs hybrides interspécifiques (F_1) *T. Timopheevi* ($n = 14$) × *T. persicum* ($n = 14$), nous avons remarqué en cours de végétation une plante chétive; un premier examen caryologique nous a permis de constater qu'elle était haploïde à $2n = 14$ au lieu d'être diploïde à $2n = 28$. A l'épiaison la plante présentait, à l'état rudimentaire toutes les caractéristiques morphologiques du *T. Timopheevi* (♀) sans aucune trace du *T. persicum* (♂); c'était un faux hybride.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1417.

L'analyse méiotique de ces plantes a pu être effectuée, elle est identique : l'absence de conjugaison est presque totale. A la métaphase I de l'*Æ. Ventricopheevi*, sur 25 cellules examinées les 4/5[e] ont un comportement asyndétique absolu. Dans les autres cellules un bivalent est présent. Quant au *T. Timopheevi* haploïde sur 100 cellules étudiées, 70 présentent cette même asyndèse, 27 ont un bivalent, 2 ont deux bivalents et dans une cellule un trivalent a été trouvé; soit respectivement, en moyenne, par cellule, 19,6 et 13,3 univalents, 0,2 et 0,3 bivalents, 0,01 trivalents pour le second, c'est-à-dire 0,4 et 0,6 éléments conjugués pour 0,2 et 0,3 configurations chromosomiques. Les bivalents sont droits, conjugués par un seul point de conjonction à chiasma terminal. Le trivalent est une association en chaîne en forme de V avec deux chiasmata terminaux.

Le comportement des chromosomes aux divisions I et II rappelle celui déjà décrit par l'un de nous chez d'autres céréales à méiose asyndétique ([2]). A la métaphase I, les univalents occupent presque tout le volume de la cellule; lorsque des éléments conjugués ont été formés, nous les trouvons généralement vers le centre de la cellule. A l'anaphase I, dans le cas d'asyndèse totale, les univalents se clivent et la plupart se divisent sur place sans qu'apparaisse un déplacement ultérieur; les éléments les plus rapprochés étant ensuite inclus dans plusieurs masses télophasiques ([1]), ([3]). Lorsque les bivalents se disjoignent, les groupes anaphasiques entraînent avec eux un certain nombre d'univalents tandis que, entre ces mêmes groupes, d'autres univalents peuvent se diviser pour émigrer ensuite vers les pôles que tous n'atteindront d'ailleurs pas. A l'intercinèse, deux cellules-filles, plus rarement trois, sont formées : chacune d'elles contient un noyau, de taille très variable, auquel peuvent s'ajouter quelques micronuclei qui ont pour origine les isolés et les retardataires de la division I. Des « monades » avec un noyau de restitution géant, ont été quelquefois observées; certaines sont accompagnées d'une microcellule vide ou contenant 1 à 3 micronuclei.

A la métaphase II, une plaque équatoriale, presque toujours entourée de micronuclei, est présente dans chacune des cellules-filles intercinétiques ([1]), ([3]); cependant dans plusieurs d'entre elles, les micronuclei existent seuls. Entre les cellules-filles d'une même cellule-mère, le synchronisme n'est pas absolu, par suite du décalage d'une phase. A l'anaphase II, les retardataires sont assez fréquents (1-3) entre les masses anaphasiques dont le nombre peut s'élever à 6. Les tétrades possèdent généralement quatre cellules, mais des cellules surnuméraires ne sont pas rares ([1]), ([2]). On ne trouve pas de véritables « diades », mais à leur place des tétrades

---

([2]) *Ann. Amél. des plantes*, 1952, (2), p. 175.

([3]) *Ann. Epiphyties et phytogénétique*, 3, (1), 1937, p. 23.

avec deux cellules nettement plus volumineuses que les deux autres. Les microspores contiennent jusqu'à deux micronuclei.

Les étamines de ces individus haploïdes sont petites, indéhiscentes, et la stérilité des plantes est totale.

Du point de vue morphologique, nos plantes, semblables aux individus dont elles sont issues, ont un développement et une croissance tout à fait rudimentaires. Quant au comportement méiotique, l'absence presque complète de conjugaison confirme le manque d'affinité chromosomique qui existe, soit entre les génômes AG du *T. Timopheevi*, soit entre ceux de notre hybride *Æ. Ventricopheevi* dont la constitution inédite ($CM^v + AG) + AG$ à l'état diploïde devient $CM^v/2 + AG$ à l'état haploïde, après réduction chromatique. L'origine allosyndétique du *T. Timopheevi* semble aussi manifeste que celle de l'*Æ. Ventricopheevi*, aujourd'hui à $2n = 42$ et à méiose pratiquement stabilisée (F_9).

Parmi les céréales, on connaît déjà des *Hordeum*, des *Secale*, des *Ægilops* et des *Triticum* haploïdes ([3]). Ils sont apparus dans de nombreuses circonstances : entre embryons jumeaux ou bien à la suite de croisements intergénériques, interspécifiques (notre *T. Timopheevi*), intervariétaux ou dans une descendance hybride (notre *Æ. Ventricopheevi*) ou encore à la suite de traitements physiques : température (basse ou élevée), radiations (rayons X ou neutrons), solutions chimiques (colchicine), etc. Ajoutons enfin que pour le *T. Timopheevi* haploïde, c'est un œuf normal à $n = 14$ qui s'est développé parthénogénétiquement, tandis que dans l'*Æ. Ventricopheevi*, c'est un gamète ♀ anormal, hypoploïde à $n = 20$, au lieu de $n = 21$, qui a été fonctionnel.

BOTANIQUE. — *Suppression expérimentale d'une hélice foliaire chez* Impatiens Roylei *Walp.* Note de M. **Jean-Edme Loiseau**, présentée par M. Roger Heim.

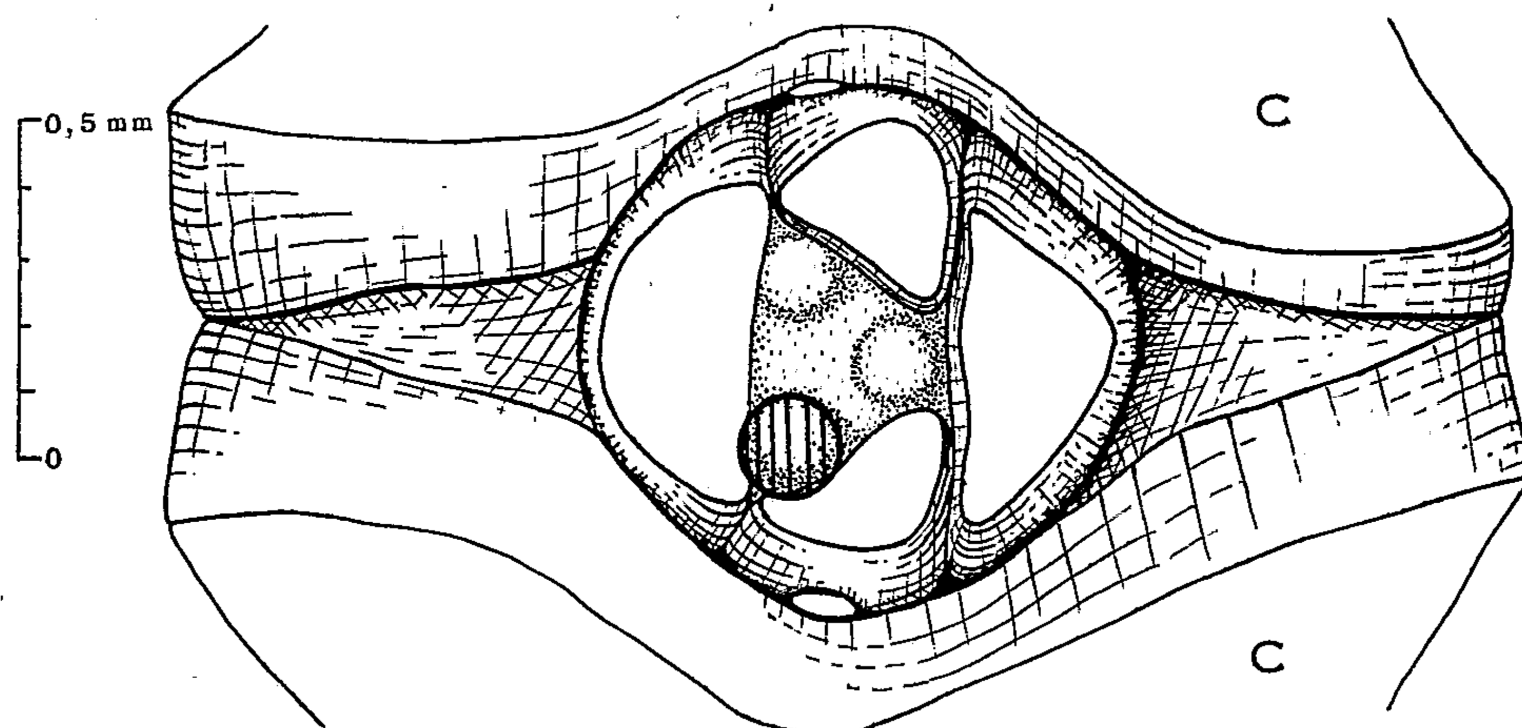
Dans le but de supprimer une hélice foliaire, les apex végétatifs de 97 plantules ont été mutilés au niveau de l'anneau initial. On a obtenu, dans 20 % des cas environ, des tiges qui ne possèdent plus que deux hélices au lieu de trois. Cette expérience constitue une preuve en faveur de l'existence des centres générateurs de feuilles.

La théorie des hélices foliaires multiples de L. Plantefol impose la conception de *centres générateurs de feuilles* — situés dans le sommet végétatif — en nombre égal à celui des hélices présentes sur la tige. L'expérimentation directe, par chirurgie de l'apex, est susceptible d'apporter, dans ce domaine, des éléments d'appréciation catégoriques. Des expériences, réalisées avant les recherches de Plantefol par M. et R. Snow, A. Cuénod, peuvent être interprétées en faveur de la théorie. L. Plan-

tefol (1) annonce avoir réalisé la suppression expérimentale d'une hélice foliaire et constaté parfois des phénomènes ultérieurs de régularisation.

Nous avons également cherché à supprimer un centre générateur de feuilles, par une intervention directe sur le sommet. Nous avons choisi *Impatiens Roylei* Walp. comme matériel d'étude pour deux raisons principales : d'une part, l'apex végétatif de cette espèce supporte bien les traumatismes; d'autre part, toute perturbation apparaît nettement dans sa phyllotaxie verticillée. La tige principale porte en effet, après les deux cotylédons, un groupe de quatre feuilles, puis des verticilles de trois feuilles, et possède alors trois hélices foliaires synchrones.

Technique. — Nous employons des plantules cultivées en pots dont le stade de développement se trouve compris entre l'apparition du premier verticille de trois feuilles et celle du quatrième. Le bourgeon terminal est préalablement disséqué sous une loupe binoculaire au grossissement de 70×. Une piqûre profonde est faite avec une aiguille de verre, à n'importe quel stade du plastochrone, dans un angle du sommet végétatif triangulaire et plat. Si un léger bombement indique l'apparition d'un primordium, la piqûre détruit complètement ce mamelon. Autant que possible, on l'a limitée à l'anneau initial, en évitant d'atteindre le méristème central.



Exemple de piqûre (cercle hachuré) faite sur un très jeune primordium du premier verticille de trois feuilles. Les cotylédons (C), qui demeurent chez les plantes en expérience, ont été sectionnés pour faciliter le dessin. Les surfaces de section sont laissées en blanc.

La figure précise les dimensions de la piqûre. Le comportement des points végétatifs traumatisés est suivi périodiquement sous la loupe binoculaire. *Nous nous assurons qu'aucun bourgeon axillaire ne prend la place du sommet principal.* Sur quelques sujets, nous avons même supprimé les méristèmes

(1) *L'Année Biol.*, 26, 1950, p. 460.

axillaires des plus jeunes primordiums. 97 plantes ont été ainsi traitées au cours de trois séries d'expériences réalisées en avril, juillet 1952 et mars 1953. Chez 15 témoins, nous avons pratiqué la seule dissection du bourgeon terminal.

Résultats. — A. 37 sommets se sont reconstitués immédiatement et n'ont formé que des verticilles ternaires, même au niveau du verticille traumatisé.

B. Chez 39 plantes, le verticille atteint n'a que deux feuilles, mais déjà le verticille suivant en a trois. (Ceci est vrai, en particulier, pour 18 sommets chez lesquels on a détruit un jeune primordium.)

C. Dix-huit sommets ont produit, après le traumatisme, des tiges portant des groupes de deux feuilles; *on ne peut tracer sur ces tiges que deux hélices foliaires.*

D. Un sommet s'est complètement différencié, un autre s'est dissocié. Les témoins sont restés normaux.

Interprétation. — Chez 19 plantes, C, soit un peu moins de 20 % des cas, la mutilation a supprimé une hélice foliaire : *chez ces* 20 %, *on a donc détruit un centre générateur de feuilles. Ce résultat s'inscrit en faveur des conceptions de L. Plantefol.*

Il semble probable que, dans le groupe B (et peut-être aussi dans le groupe A), on a bien détruit un centre générateur, mais des phénomènes de régularisation se sont produits très vite. Il est possible aussi que, dans le groupe A, la piqûre n'ait pas détruit intégralement l'initium correspondant. Ces phénomènes, qui mènent à la reconstitution d'un sommet normal, à partir d'un sommet mutilé, sont à rapprocher de certains cas de régénération animale (2). Le même processus a été décrit, à propos de la division du sommet par des sections longitudinales, en particulier par Ball (3).

La régularisation peut se produire aussi — elle est alors simplement plus tardive — chez les tiges C à deux hélices : sur certaines d'entre elles, une troisième hélice peut se former par la suite; nous envisagerons ce cas dans un prochain Mémoire. Il y a donc des degrés dans la vitesse de régularisation, allant d'une régularisation immédiate à une régularisation tardive ou nulle. Peut-être est-il possible de rendre plus apparente la suppression de centres générateurs en empêchant, ou tout au moins en retardant, la régularisation du sommet, par exemple en agissant sur la nutrition des méristèmes apicaux. C'est ce que de prochaines expériences nous apprendront.

---

(2) ABELOOS, *La régénération et les problèmes de la morphogenèse*, Paris, 1932, p. 59.

(3) *Symposia II, Growth in relation to diffentiation and morphogenesis*, Cambridge, 1948, p. 254.

ALGOLOGIE. — *Sur des fonds à* Peyssonnelia polymorpha (*Zanardini*) *Schmitz de la région de Marseille.* Note de Mme **Hélène Huvé**, présentée par M. Louis Fage.

Des fonds à *Peyssonnelia polymorpha* étaient déjà connus de la région de Naples par les travaux de Funk (1) et de Parenzan (2). A notre connaissance un tel biotope n'avait pas encore été signalé des côtes françaises de Méditerranée. Au cours de recherches, actuellement en cours à la station marine d'Endoume, deux stations ont été repérées à une profondeur variant de 35 à 45 m (3). Dans ces lieux où n'existe aucun courant, les thalles de *P. polymorpha*, contigus et libres de toute attache, forment une seule couche située à la limite de séparation de l'eau de mer et d'une vase très inconsistante, sous-jacente (4) : ils constituent 90 à 95 % de l'élément végétal.

La multiplication par fragmentation des thalles, proposée par Funk, y est très peu probable en raison des conditions biotiques. Le fait que ces *Peyssonnelia* soient pourvues en novembre de nombreux carpospores donne à penser qu'elles s'y multiplient sexuellement. De même, par suite de l'absence totale de substrats éventuels, il ne peut être conçu de fixation initiale, mais un développement direct des carpospores sur la vase.

Contrairement aux exemplaires fixés qui gardent plus ou moins la forme d'une lame aplatie, ceux de ce biotope ont un aspect globuleux dû à un enroulement sur eux-mêmes. La surface externe de cet ensemble est représentée exclusivement par la couche rouge brique du périthalle. Une vase fine, à laquelle se mêlent quelques fibres de Posidonies, comble la cavité ainsi formée. L'aspect extérieur (y compris la répartition des némathécies) étant le même en tous points, il ne nous est pas possible de préciser la surface en contact avec la vase du fond.

Ces thalles calcifiés sont pourvus d'expansions foliacées secondairement acquises au cours de la croissance : celles-ci se répartissent en un certain nombre de groupes (nombre variable suivant les exemplaires), chaque groupe appartenant à un plan de l'espace. Le fait que chaque plan doit correspondre à une position du thalle à une période donnée, nous a conduit à émettre l'hypothèse de « basculements » successifs effectués par l'algue à la surface de la vase. La position d'équilibre des *Peyssonnelia poly-*

---

(1) *Publ. della Staz. Zool. di Napoli*, 7, Supplemento 1927.

(2) *Atti del Pont. Accad. delle Scienze Nuovi Lincei*, 85, 1931-1932.

(3) J. M. Peres et J. Picard, *Arch. de Zool. Expér.*, 1954 (sous presse).

(4) Observation en plongée communiquée par J. Picard.

morpha ($d = 1{,}34$) sur cette vase fluide est déterminée par la situation de leur centre de gravité. Nous attribuons donc ces mouvements au déplacement de ce centre de gravité qui tend à s'élever par suite d'une croisssance limitée aux parties supérieures du thalle. Seules hors de la vase et ainsi placées dans des conditions d'éclairement propres à assurer leur activité photosynthétique, ces portions s'accroissent et émettent des expansions foliacées qui tendent à s'étaler sur le support vaseux. Les interactions qui s'exercent alors entre ces thalles contigus, augmentant de taille, se traduisent par des poussées mutuelles qui favorisent ces mouvements.

Cette hypothèse nous permet d'expliquer, d'une part, la forme globuleuse, caractéristique de ces fonds, que présentent les thalles de *P. polymorpha* et, d'autre part, le fait que leurs portions en contact avec la vase sont pourtant bien vivantes et même fertiles. Il ne nous est pas possible de préciser le rythme de ces basculements qui se reproduisent cependant avec une fréquence suffisante pour permettre à ces parties envasées de retrouver, en temps utile, des conditions écologiques, (notamment d'éclairement) moins défavorables.

Nos observations, poursuivies pendant plusieurs mois, concordent avec celles de Funk à Naples : les fonds à *Peyssonnelia polymorpha* de Marseille présentent une extrême pauvreté de la flore algologique annexe :

1. *Nombre réduit d'espèces.* — Si l'on excepte d'éventuelles Cyanophycées ou algues microscopiques épiphytes qu'un examen détaillé au microscope permettrait vraisemblablement de découvrir, la liste des espèces que nous sommes en mesure de fournir s'élève à 21 : 6 Chlorophycées, 1 Phéophycée, 14 Rhodophycées. Ce nombre est très réduit, comparé à celui des espèces que nous avons rencontrées dans des fonds coralligènes proches situés à une profondeur de même ordre.

2. *Nombre réduit d'individus.* — Le nombre d'échantillons récoltés de chaque espèce se chiffre toujours par quelques unités; parfois même il s'agit d'exemplaires isolés.

3. *Taille réduite des individus.* — Les dimensions des algues non calcifiées sont très réduites comparées aux proportions moyennes d'algues normalement développées : il s'agit seulement d'exemplaires juvéniles.

C'est dans le mouvement de bascule précité qu'il convient de voir le facteur principal s'opposant à l'établissement et au développement d'une flore algale plus importante.

Dans un travail ultérieur, nous fournirons une étude plus complète de ce type de fonds.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Réalisation expérimentale de l'inversion de l'orientation de l'embryon, par rapport au grand axe de l'œuf, chez le Pigeon.* Note (*) de MM. **Pierre Vintemberger** et **Jean Clavert**, présentée par M. Robert Courrier.

Les résultats que nous avons rapportés, dans deux Notes antérieures [1], nous ont amenés à penser qu'il devait être possible d'obtenir, à volonté, chez le Pigeon, « l'inversion de l'orientation de l'embryon »; disposition que nous n'avons jamais rencontrée chez cet oiseau (les 72 embryons de pigeon que nous avons examinés jusqu'à ce jour montraient tous une orientation conforme à la règle de von Baer), mais que nous avons par contre observée fréquemment chez le Canard (98 fois sur un total de 300 embryons). Ces résultats nous ont en effet permis de saisir le mécanisme qui conditionne cette orientation de l'embryon dans le sens diamétralement opposé à celui de la *règle de von Baer*. Ce mécanisme réside dans la réalisation d'un mouvement de bascule de l'œuf, qui s'exécute dans la cavité utérine et a pour effet d'y inverser exactement l'orientation du grand axe de l'œuf. La répercussion de cette « bascule de l'œuf » (bascule que nous n'avons jamais observée chez le Pigeon, mais vue par contre fréquemment chez le Canard), sur l'orientation du futur embryon, ressort bien, en particulier des constatations suivantes, pour les détails desquelles nous renvoyons à nos deux précédentes Notes [1].

Lorsque cette « bascule de l'œuf » ne se produit pas (ce que nous avons observé sur tous les œufs de Pigeons, mais seulement sur 42,4 % des œufs de Canard) et que, de ce fait, l'œuf garde pendant toute la durée de son séjour dans l'utérus, l'orientation « petit bout avant » qu'il avait en y pénétrant, l'embryon est toujours orienté conformément à la règle de von Baer.

Au contraire, lorsque, au début de son séjour dans l'utérus, l'œuf réalise cette bascule, laquelle a pour effet de l'orienter « gros bout avant », et que cette orientation nouvelle se maintienne jusqu'à la ponte (fait que nous avons observé chez la Cane sur 24,2 % des œufs), il y a, chaque fois, « inversion de l'orientation de l'embryon ». Ce résultat est d'un interprétation simple si l'on observe que le renversement du grand axe de l'œuf, que provoque cette bascule, inverse automatiquement le sens des mouvements de rotation auxquels l'œuf est soumis dans l'utérus, sous l'action des contractions de cet organe. Mouvements de rotation, dont notre étude des chalazes chez les Oiseaux [1] et dont nos expériences sur les œufs

(*) Séance du 21 décembre 1953.

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1823 et 237, 1953, p. 437.

d'Amphibiens (²) ont bien mis en évidence le rôle déterminant sur l'orientation de l'embryon.

Il apparaît donc que, pour obtenir l'inversion de l'orientation chez le Pigeon, il doit suffire de reproduire expérimentalement, sur son œuf, cette bascule précoce et unique, qui s'accomplit spontanément chez le Canard. C'est ce que nous venons de réaliser sur trois œufs de Pigeon, dans les conditions suivantes.

La chronologie de l'évolution de l'œuf dans l'oviducte, très régulière et bien connue chez la Pigeonne, grâce aux travaux de Patterson, permet de prévoir avec assez de précision, d'après l'heure de la ponte du premier œuf, le moment de la pénétration du second dans l'utérus (la Pigeonne pond, dans la règle, ses œufs, par série de deux). Une radiographie, faite 12 h après le moment présumé de cette pénétration, nous a montré, chez les trois Pigeonnes utilisées, que l'œuf était bien présent dans l'utérus et que, comme prévu, il était orienté « petit bout avant » et pourvu d'une coquille à l'extrême début de la calcification, preuve de la faible durée de son séjour intra-utérin. Le retournement de l'œuf est réalisé aussitôt après ces constatations. Nous l'obtenons par le jeu combiné de deux doigts, dont l'un, pénétrant par l'orifice cloacal, est introduit dans l'utérus, jusqu'au contact de l'œuf, et dont l'autre est amené, à travers une incision faite dans la paroi abdominale, au contact de la face externe de l'utérus. La stabilité de la nouvelle orientation, « gros bout avant », ainsi imposée à l'œuf, est vérifiée par des radiographies successives. Dans les trois cas, elle s'est maintenue sans changement, durant les 24 h séparant l'intervention du terme normal de la ponte (la durée moyenne du séjour de l'œuf dans l'utérus est de 36 h chez la Pigeonne). Au bout de ce temps, l'œuf est recueilli et mis en incubation.

Les trois œufs, sur lesquels nous avons réalisé cette expérience, ont été ouverts après trois jours d'incubation. Tous les trois montraient bien, comme prévu, une orientation inverse, typique, de l'embryon.

Conclusion. — Lorsqu'on retourne l'œuf du Pigeon, au début de son séjour dans la cavité utérine, de façon à inverser son orientation dans cette cavité, on provoque l'inversion de l'orientation de l'embryon.

Ce résultat expérimental confirme les conclusions de nos deux précédentes Notes (¹) sur le *déterminisme de la symétrie bilatérale chez les Oiseaux.* Il met particulièrement bien en évidence la relation de cause à effet existant entre l'orientation de l'œuf dans l'utérus et celle que présentera l'embryon par rapport au grand axe de l'œuf. Relation qui est la *clef de la règle de von Baer* et rend compte en outre de ses exceptions.

(²) *Bull. Biol. France et Belgique*, supplément 31, 1948.

ENDOCRINOLOGIE. — *Disparition de différents effets de la cortisone chez la femelle gestante du Rat.* Note de MM. **Louis Chedid**, **Fernand Boyer** et de Mlle **Micheline Saviard**, présentée par M. Robert Courrier.

Des injections répétées de cortisone augmentent considérablement la mortalité du Rat blanc infecté par *Salmonella enteritidis*. De plus, ce traitement hormonal fait involuer la surrénale et élève le taux du glycogène hépatique, que l'animal soit infecté ou non. Tous ces effets disparaissent durant la gestation. S'agit-il d'une perturbation métabolique ou d'une inactivation de la cortisone ?

En infectant des rats blancs, par voie buccale avec *Salmonella enteritidis* (variété Danysz), on provoque — avec la souche et aux doses utilisées — une typhoïde expérimentale qui n'est mortelle que pour 10 à 20 % d'entre eux. Quand on sacrifie ces animaux huit jours après le début de l'infection, on constate que les surrénales sont plus volumineuses et que le taux du glycogène hépatique est légèrement plus élevé que chez les témoins.

En administrant à des animaux infectés (mâles ou femelles) 5 mg de cortisone par jour, pendant une dizaine de jours, nous avons mis en évidence les effets suivants : 1° la mortalité s'élève à 100 %; 2° les surrénales sont beaucoup plus petites que chez les témoins; 3° le taux du glycogène hépatique est très fortement augmenté (1), (2).

Cependant ces trois actions de la cortisone ne se manifestent plus si l'hormone a été administrée à des femelles fécondées avant d'être infectées. Les résultats que nous apportons aujourd'hui indiquent que si l'on injecte 60 mg de cortisone en douze jours (5 mg par jour) à des rates gravides, on observe que :

1° la survie est de 35 % quand le composé E est injecté durant la première moitié de la grossesse. Elle s'élève à 70 % s'il est injecté durant la deuxième moitié. Les témoins (mâles infectés et recevant les mêmes doses de cortisone) meurent tous invariablement avec des hémocultures positives;

2° les surrénales ne sont pas atrophiées sous l'action du traitement hormonal, et le taux du glycogène hépatique reste sensiblement le même, contrairement à ce qui se passe chez les témoins.

Nous avons confirmé ces deux derniers résultats chez des animaux non infectés. Les poids moyens des rats utilisés sont les suivants : les mâles témoins, 100 g environ; les femelles témoins non gestantes, 120 g; et les femelles gravides, 140 g.

L'acétate de cortisone a été administrée par voie sous-cutanée, soit 5 mg

(1) L. Chedid, F. Boyer et M. Saviard, *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 83, 1952, p. 213.

(2) Chedid, Boyer et Saviard, *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 1954 (à paraître).

en une seule fois injectée la veille du dosage, soit 5 mg par jour durant huit jours. Dans tous les cas, les animaux sont sacrifiés sous anesthésie au nembutal 16 h après la dernière injection et après un jeûne de 24 h. Le glycogène est dosé d'après la méthode de Somogyi, adapté par Pabst et ses collaborateurs ([3]), et les taux sont évalués pour 100 g de poids d'animal.

		Nombre d'animaux.	Traitement à la Cortisone.	Taux du glycogène hépatique.	Poids des Surrénales.
Mâles.	Témoins....	6	néant	1,7 ± 0,4 (*)	20 ± 0,9
	Traités	6	0,5 mg, une fois	14 ± 4,2	23
	»	9	5 mg, une fois	59,5 ± 10	21
	»	6	5 mg, 8 jours	219 ± 31,2	11 ± 0,8
Femelles.	Témoins....	6	néant	3,7 ± 0,7	34 ± 2
	Traitées....	5	5 mg, une fois	21,8 ± 4,9	38,8
	»	5	5 mg, 8 jours	78,6 ± 21	21,8 ± 1,8
Femelles gestantes.	Témoins....	6	néant	3 ± 0,7	54 ± 3,3
	Traitées....	11	5 mg, une fois	6,2 ± 1,9	52
	»	6	5 mg, 8 jours	7,3 ± 3,3	41 ± 6

(*) Déviation standard du moyen terme.

De l'analyse de ce tableau il ressort que :

a. la cortisone (même à raison de 5 mg par jour pendant huit jours) n'élève que très peu le taux du glycogène hépatique chez la femelle gestante, les différences avec les taux relevés chez les femelles témoins qui ont reçu les mêmes doses d'hormones, sont très significatives : la probabilité d'erreur est inférieure à 1 %. Ces différences sont encore plus élevées par rapport aux chiffres obtenus chez les témoins mâles;

b. les surrénales des rates gestantes ne subissent pas, à un même degré, l'atrophie consécutive au traitement hormonal prolongé. Histologiquement aussi, la glande n'a pas souffert. Ce dernier fait est à rapprocher d'une constatation faite récemment dans le laboratoire du Professeur Courrier : chez la Souris, la zone fasciculée résiste davantage à la cortisone durant la grossesse ([4]).

Discussion et conclusions. — On a isolé de l'ACTH du placenta de femme ([5]), ([6]), ([7]) et Li Voti attribue l'action anti-infectieuse de « cette thérapeutique placentaire » aux cortico-stimulines ([8]). A supposer qu'il

([3]) Pabst, Sheppard et Kuizenga, *Endocrin.*, 41, 1947, p. 55.
([4]) Sakiz, *Thèse de Médecine*, Paris, 1953.
([5]) Jailer et Knowlton, *J. Clin. Investig.*, 29, 1950, p. 1430.
([6]) Johnson et Hair, *Science*, 116, 1952, p. 456.
([7]) De Brux et Du Boistesselin, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1281.
([8]) Li Voti, *Minerva Medica*, 30, 1953, p. 968.

en soit de même chez le Rat, ces stimulines pourraient s'opposer à l'involution des surrénales. Il n'est cependant guère possible d'interpréter de la même façon l'absence de modification du glycogène hépatique. Tout se passe au contraire comme si un excès de cortisone était neutralisé durant la gestation.

On sait que cette hormone est secrétée en abondance durant la grossesse ([9]), et que d'autre part elle est toxique à forte dose et pour la mère et pour le fœtus ([10]), ([11]), ([12]). Il est d'autant plus intéressant de constater que chez la Rate gestante certains effets de la cortisone sont fortement réduits.

S'agit-il d'une perturbation générale de certains métabolismes ou bien d'une inactivation spécifique de l'hormone ? Dans cette dernière hypothèse existe-t-il un ou plusieurs organes responsables de cette neutralisation ? Des essais sont en cours avec du placenta humain.

ENDOCRINOLOGIE. — *Observations préliminaires sur les effets de la surrénalectomie bilatérale chez le Canard mâle adulte.* Note de MM. **Pierre Leroy** et **Jacques Benoit**, présentée par M. Robert Courrier.

Le rôle attribué au cortex surrénalien des Oiseaux pour le développement des testicules et pour la survie n'apparaît pas aussi prépondérant que ne l'ont prétendu quelques auteurs.

D'après Herrick et Torstveit ([1]) la surrénalectomie totale ou subtotale entraîne chez le Coq, une sensible diminution des testicules et de la crête; chez le Canard, elle provoquerait la mort 8 à 10 h après l'opération ([2]). Hewitt ([3]) confirme les résultats de Herrick et Torstveit, mais remarque que les Oiseaux sont beaucoup plus résistants que les Mammifères.

Nous avons repris les expériences de surrénalectomie bilatérale sur 20 Canards mâles adultes. Ceux-ci ont été répartis en deux lots correspondant à leur état sexuel et à la race. Le premier lot comprend 10 Canards Pékin âgés de 13 mois et en activité testiculaire; le second 10 Canards Kakhi Campbell, âgés de 7 mois et au repos sexuel. Tous ont été opérés en deux fois à plusieurs jours d'intervalle; les survivants ont été autopsiés de 3 à 4 semaines après la seconde opération.

([9]) Venning, *Endocrin.*, 39, 1946, p. 203.
([10]) Courrier et Colonge, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1164.
([11]) Courrier, Colonge et Baclesse, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 233.
([12]) Courrier, Baclesse et Marois, *J. Physiologie*, 45, 1953, p. 327.

([1]) *Endocrinology*, 22, 1938, p. 469.
([2]) E. Bulbring, *J. Physiol.*, 91, 1937.
([3]) *Anat. Rec.*, 98, 1947, p. 159.

Les surrénales ont été prélevées de la manière suivante. Une laparotomie est pratiquée comme pour la castration. Le mince feuillet péritonéal qui recouvre la surrénale et la zone testiculaire voisine du hile est enlevé aussi complètement que possible en prenant soin de ne pas léser les tissus glandulaires. Lorsque la surrénale est à nu on la détache progressivement de ses attaches à l'aide d'un fin dissecteur sans blesser les vaisseaux, en particulier la veine cave inférieure, sur lesquels la glande repose. En cas d'hémorragie, il paraît préférable de tamponner doucement avec du coton stérile et d'attendre la coagulation plutôt que de poser des ligatures ou d'aveugler à l'aide de pinces hémostatiques; ces procédés entraînent le plus souvent, chez l'Oiseau, des déchirures irréparables.

Les Canards du premier lot n'ont reçu aucun traitement et ont vécu mélangés aux 8 témoins. Le diamètre transversal du testicule gauche a été mesuré au moment de l'intervention. Les Canards du second lot ont été soumis à l'éclairement artificiel pendant la nuit durant un mois et ont reçu à volonté comme boisson de l'eau salée (0,9 %). Les témoins ont été traités de la même façon.

Résultats. — *Premier lot : Canards Pékin en activité sexuelle.* — 2 Canards sur 10 sont morts rapidement, l'un après 6 jours, l'autre après 10 jours. Le diamètre transversal du testicule gauche avait diminué de 30 mm à 11 pour le premier, de 30 à 24 pour le second. Aucun reste surrénalien n'était visible à l'autopsie. Sur les 8 autres, 2 ne portaient aucun régénérat; le diamètre du testicule avait augmenté de 24 à 40 mm chez l'un, tandis qu'il avait régressé chez l'autre de 28 à 19 mm. Les testicules pesaient 56 et 16 g respectivement. Dans chacun des 6 derniers des fragments de surrénale étaient fixés soit sur le péritoine soit sur la veine cave; leur poids était compris entre 15 et 38 mg.

Dans 5 sur 10 des cas une régression testitulaire plus ou moins accusée a suivi la surrénalectomie. Toutefois il paraît difficile d'établir un rapport entre la quantité de tissu surrénalien trouvé après l'opération et l'activité de la gonade. Pour un reste surrénalien de 20 mg chez 3 opérés, les testicules pesaient 12, 72,5, et 120 g; chez d'autres leur poids atteint 105 g pour un reliquat surrénalien de 15 mg, 122 g pour un fragment de surrénale de 32 mg et 49 g pour un reliquat de 38 mg.

8 témoins de même race, de même âge, sacrifiés à la même époque (Juin) présentent des variations testiculaires comparables. Le poids de leurs surrénales est compris entre 220 et 310 mg; celui des testicules varie de 60 à 150 g.

Les Canards surrénalectomisés, dont 2 complètement, ont survécu au moins 3 semaines à l'opération. Cette survie est nettement supérieure à celle obtenue par Bülbring et confirme les résultats de Hewitt.

Deuxième lot : Canards Kahki au repos sexuel. — Sur 10 Canards opérés,

2 également sont morts au bout de quelques jours; les testicules infantiles n'avaient pas eu le temps d'évoluer. Aucun reste surrénalien n'a été trouvé à l'autopsie. Les 8 autres ont été sacrifiés après 4 semaines d'éclairement. 3 d'entre eux ne portaient aucun reste de surrénale : leurs testicules pesaient 4,3, 22 et 30 g respectivement. L'éclairement avait donc agi sur l'organe mâle malgré l'absence des surrénales. Comme pour les Canards Pékin, l'importance du reliquat surrénalien ne correspond pas au développement testiculaire; un animal porteur d'un reste de tissu surrénalien de 8 mg avait des testicules de 53 g alors qu'un témoin, éclairé dans les mêmes conditions, avait des testicules de 45 g pour des surrénales de 186 mg.

Conclusions. — Les résultats obtenus ne permettent pas d'attribuer aux hormones corticales un rôle prépondérant dans le développement des testicules. Le déséquilibre physiologique qu'entraîne l'ablation des deux surrénales atteint, en réalité, tout l'organisme et rien ne nous autorise à affirmer que la régression testiculaire, dans les cas où elle se produit, soit directement attribuable à la déficience du cortex.

L'absence de tout traitement substitutif ne semble pas avoir été néfaste aux Canards Pékin : 8 sur 10 des animaux opérés ont survécu plusieurs semaines à l'opération.

NUTRITION. — *Un nouvel aspect de l'action de la vitamine D sur la croissance.* Note de M. **Jean Causeret**, présentée par M. Robert Courrier.

La vitamine D_2 exerce, sur la croissance du jeune Rat soumis à un régime alimentaire pauvre en calcium, un effet favorable entièrement indépendant de son action sur la rétention calcique de l'organisme.

Il a toujours été admis jusqu'ici que l'effet favorable de la vitamine D sur la croissance des sujets soumis à une alimentation pauvre en calcium était dû à son action sur la calcification osseuse. Les recherches que nous poursuivons depuis plusieurs années sur l'évaluation des besoins calciques au cours de la croissance nous ont permis de constater que, dans ces conditions, la vitamine D stimule également la croissance par un autre mécanisme.

Douze lots de six jeunes rats pesant de 60 à 80 g sont soumis à des régimes alimentaires dérivant tous d'un même régime de base dont la composition centésimale est la suivante : *caséine*, 18; *huile d'arachide*, 9; *amidon*, 45; *saccharose*, 24; *mélange salin de Hubbel sans* CO_3Ca, 2; *agar-agar*, 2; *vitamines hydrosolubles et liposolubles*. Ces régimes ne diffèrent les uns des autres que par leurs teneurs en calcium (fourni sous forme de carbonate) et en vitamine D :

Régimes alimentaires.	Calcium (%).	Rapport $\frac{Ca}{P}$.	Vitamine D_3 (pour 100 g).
I-I *bis*	0,035	0,14	Régimes I à VI : néant
II-II *bis*	0,055	0,22	
III-III *bis*	0,105	0,46	
IV-IV *bis*	0,155	0,62	Régimes I *bis* à VI *bis* : 300 U. I. pour 100 g
V-V *bis*	0,255	1,02	
VI-VI *bis*	0,455	1,82	

Sur chaque lot, quatre études métaboliques d'une semaine sont effectuées, sans aucune interruption. A la fin de chaque semaine, les animaux sont pesés, leur consommation de nourriture est calculée, les fèces et l'urine sont recueillies et le calcium y est dosé par la méthode de Guillaumin ([1]). La retention calcique pour la période envisagée est calculée par la formule habituelle :

Ca retenu = Ca ingéré — (Ca fécal + Ca urinaire).

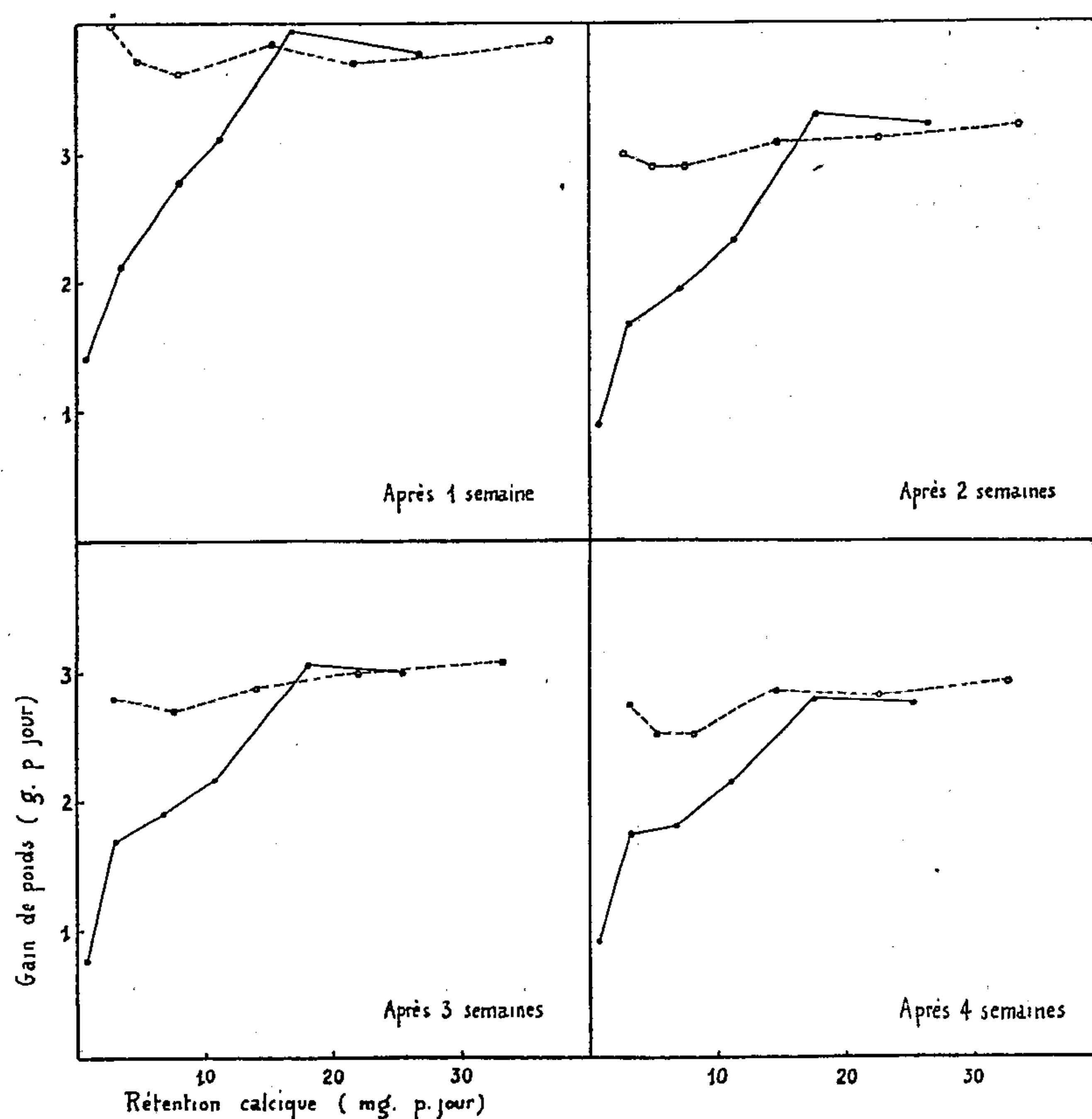
Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant.

	Après 1 semaine.		Après 2 semaines.		Après 3 semaines.		Après 4 semaines.	
Lots.	Gain de poids (p. jour).	Ca retenu (p. jour).	Gain de poids (p. jour).	Ca retenu (p. jour).	Gain de poids (p. jour).	Ca retenu (p. jour).	Gain de poids (p. jour).	Ca retenu (p. jour).
I...	1,43	0,84	0,96	0,65	0,78	0,71	0,89	0,82
II...	2,15	3,45	1,67	3,07	1,69	3,13	1,74	3,34
III...	2,80	8,06	1,96	7,37	1,87	7,38	1,79	7,08
IV...	3,14	11,11	2,35	11,30	2,17	11,06	2,17	11,16
V...	3,97	16,80	3,23	17,84	3,09	18,13	2,79	17,49
VI...	3,74	27,07	3,22	26,76	2,99	25,75	2,75	24,97
I *bis*...	4,00	2,39	3,00	2,78	2,82	3,11	2,74	3,32
II *bis*...	3,69	4,22	2,93	4,25	2,74	4,52	2,53	5,06
III *bis*...	3,61	7,91	2,91	7,56	2,71	7,69	2,54	7,89
IV *bis*...	3,85	15,66	3,09	14,48	2,87	14,02	2,86	14,40
V *bis*...	3,70	21,84	3,06	21,63	3,00	21,96	2,81	22,52
VI *bis*...	3,86	36,37	3,19	33,59	3,10	32,84	2,94	32,21

Les graphiques tracés à partir des chiffres précédents montrent qu'*à rétention calcique égale*, le gain de poids des animaux soumis à un régime alimentaire pauvre en calcium est fortement augmenté par la vitamine D_3. Celle-ci exerce donc un effet de croissance indépendant de son action sur la rétention calcique de l'organisme. On voit, d'autre part, que cet effet se manifeste dès les premiers

([1]) *Bull. Soc. Chim. biol.*, **12**, 1930, p. 1269.

jours de l'expérience avec une très grande netteté : c'est même à ce moment qu'il est le plus marqué.



Gain de poids des animaux en fonction de la rétention calcique à divers stades de l'expérience.
Courbes en traits pleins : animaux ne recevant pas de vitamine D.
Courbes en pointillés : animaux recevant de la vitamine D.

Il est possible que l'*effet de croissance* de la vitamine D_3 résulte, au moins pour une part, d'une stimulation de l'appétit. La comparaison des quantités de nourriture ingérées par les animaux semble le suggérer. Toutefois, de nouvelles recherches sont nécessaires pour éclairer ce nouvel aspect du problème.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Évolution, chez l'adulte de* Pleurodeles Waltlii *Michah, des gonades vestigiales liées à l'agénésie du mésonéphros.* Note (*) de M. **Charles Houillon**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons montré (1) que l'agénésie du mésonéphros, obtenue par blocage unilatéral de l'uretère primaire au stade de la neurula, entraînait

(*) Séance du 21 décembre 1953.
(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1079.

une déficience de la gonade située du même côté chez le Triton, *Pleurodeles Waltlii* Michah, les résultats étant observés à l'âge de 8 mois. Les observations suivantes portent sur un lot d'animaux adultes, dont l'âge varie de 18 à 24 mois, ayant une longueur moyenne de 160 mm. Les mâles présentent leurs caractères sexuels secondaires et s'accouplent, les femelles commencent à pondre.

82 animaux ont été opérés; le blocage de l'uretère primaire a été efficacement réussi dans 67 cas : 32 femelles et 35 mâles. Chez ces animaux, l'ablation de la gonade normale située du côté où le mésonéphros était présent a été pratiquée, dans une seconde intervention, en laissant seule l'ébauche vestigiale éventuelle correspondant au côté opéré. Nous avons ainsi castré à la métamorphose, soit à l'âge de 4 mois dans cette expérience, 18 femelles et 17 mâles.

Parmi les 14 femelles n'ayant pas subi l'ablation de la gonade normale on constate, du côté ayant subi l'opération de blocage : qu'une femelle n'a pas d'ovaire, qu'une autre possède seulement un petit élément de corps jaune; cependant que les 12 autres ont un ovaire, mais qui reste réduit au quart et jusqu'au dixième du volume de l'ovaire situé du côté du mésonéphros fonctionnel. Dans les deux gonades la vitellogénèse est au même stade d'évolution. Chez les 18 femelles où la castration de l'ovaire normal a été pratiquée, la gonade femelle déficiente s'est développée pour donner, dans les cas les plus défavorables, une glande aussi volumineuse qu'un ovaire de témoin de même âge. Cependant cet ovaire n'est appendu dorsalement que par un mésovarium très mince de 4 à 20 mm de long, alors que, chez un témoin, le mésovarium atteint 40 à 50 mm. Ce fait témoigne qu'il s'agit d'un développement compensateur, consécutif à l'ablation de l'ovaire normal. Il n'y a pas de canal de Müller au niveau du rein absent; de ce côté l'oviducte n'existe qu'au-dessus du greffon de blocage, où il se termine en cœcum. Chez les femelles ayant pondu cette partie de canal de Müller est remplie d'œufs qui n'ont pu être émis.

La déficience de la gonade est davantage marquée chez les mâles. Parmi les 18 mâles dont la castration du testicule normal n'a pas été faite, on constate les faits suivants : un animal n'a pas de gonade du côté où le mésonéphros est absent; trois n'ont qu'un petit élément de corps jaune; douze ont du corps jaune avec un très petit nodule testiculaire; deux seulement ont un testicule bien développé, malgré l'absence de mésonéphros. Chez les 17 mâles où la castration du testicule normal a été pratiquée, deux animaux n'ont pas de gonades et deux n'ont que du corps jaune. Ces quatre tritons dépourvus de gonades présentent un tractus urogénital du type neutre, comme les animaux témoins castrés bilatéralement. Deux autres animaux ont un testicule réduit, mais bien visible et des caractères sexuels légèrement marqués. Enfin, onze animaux

ont un testicule normal et même hypertrophié, avec un canal de Wolff le long du mésonéphros fonctionnel, comparable à ceux d'un animal témoin. Ces onze tritons présentent des callosités aux membres antérieurs, un cloaque gonflé et s'accouplent.

Chez des animaux de deux ans, ayant largement atteint l'âge adulte, l'agénésie unilatérale du mésonéphros détermine l'absence de l'ovaire correspondant dans deux cas sur 32 femelles. Cette absence est plus marquée chez les mâles où, dans huit cas sur 35, il n'y a pas de testicule quand le rein correspondant ne s'est pas développé. Lorsque la gonade existe, elle présente une très forte déficience qui persiste jusqu'à l'état adulte, sauf dans deux cas. La gonade déficiente possède cependant assez d'éléments germinaux pour se développer conformément à sa nature, si l'on pratique l'ablation de la gonade normale.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le mécanisme de la formation des acides gras inférieurs chez les Clostridies. I. Mise en évidence de la thiolase et de la β-cétohydrogénase.* Note (*) de MM. **Jekisiel Szulmajster**, **Bention Nisman** et **Georges Cohen**, présentée par M. Maurice Javillier.

On sait, depuis les travaux de Stadtman et Barker [1] que l'acide butyrique se forme chez les bactéries à partir de deux unités d'« acétate actif ». Ce dernier corps, supposé d'abord être l'acétyl-phosphate, fut ensuite identifié comme étant l'acétyl-coenzyme A [2]. Les deux molécules d'acétate actif se condensent pour donner naissance à un corps en C_4 qui, à son tour, peut fixer une autre unité en C_2 etc.

Ce mécanisme de la synthèse et de la dégradation des acides gras chez les organismes supérieurs a été remarquablement bien démontré par Lynen [3]. Par contre, chez les bactéries, l'intermédiaire en C_4, ainsi que le mécanisme enzymatique n'ont pas été suffisamment établis.

Dans la présente Note, nous allons démontrer que certains stades de la synthèse de l'acide butyrique sont identiques à ceux mis en évidence par Lynen dans le foie [3]. La présence, chez les bactéries, de la thiolase et de la β-cétohydrogénase le prouve indiscutablement. Ces deux enzymes catalysent

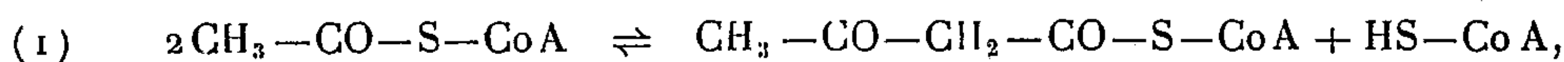
(*) Séance du 9 décembre 1953.

(1) *J. Biol. Chem.*, 180, 1949, p. 1085; 184, 1950, p. 769.

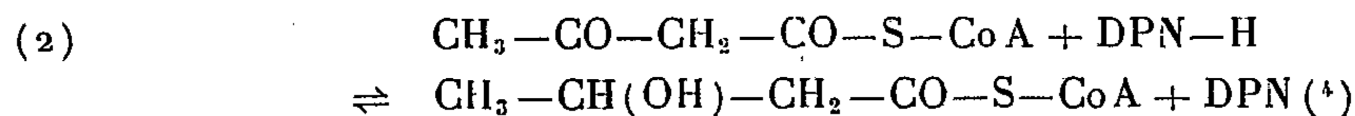
(2) E. R. Stadtman, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 41, sup. I, 1953, p. 89.

(3) F. Lynen, L. Vessely, O. Wieland et L. Roueff, *Angew. Chem.*, 64, 1952, p. 687; F. Lynen, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 1061-1083.

respectivement les réactions suivantes :



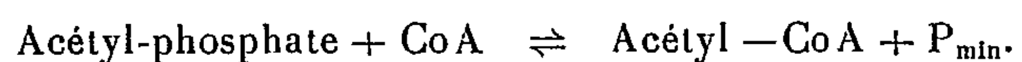
(1) $2CH_3-CO-S-CoA \rightleftharpoons CH_3-CO-CH_2-CO-S-CoA + HS-CoA,$



(2) $CH_3-CO-CH_2-CO-S-CoA + DPN-H$

$\rightleftharpoons CH_3-CH(OH)-CH_2-CO-S-CoA + DPN$ (4)

Dans nos expériences nous avons utilisé des extraits de *Cl. saccharobutyricum* GR_4 obtenus soit par action des ultrasons (5) soit par le broyage des bactéries avec de la poudre de quartz. Ces préparations enzymatiques contiennent en plus des deux enzymes mentionnés, la phosphotransacétylase (2) qui effectue la réaction



Acétyl-phosphate + CoA $\rightleftharpoons$ Acétyl — CoA + P_{min}.

C'est cette réaction qui nous a servi comme source d'acétyl-CoA. La formation de ce corps peut-être suivie par l'apparition d'une bande d'absorption à 233 mμ, caractéristique d'un acétyl-mercaptan (3), La condensation ultérieure de l'acétyl-CoA en acétoacétyl-CoA par *la thiolase* a été d'autre part mise en évidence par l'apparition de l'absorption caractéristique à 310 mμ (*fig.* 1 *a*). En effet, l'acétoacétyl-CoA possède: à pH alcalin, une forte bande d'absorption entre 290 et 320 mμ avec un maximum à 303 mμ (3).

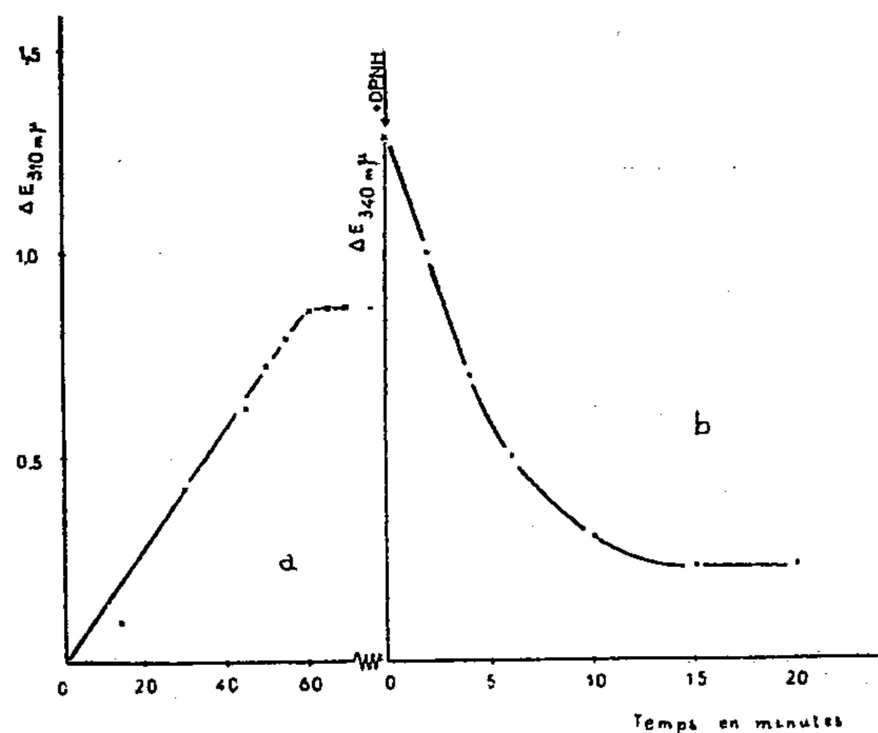


Fig. 1.

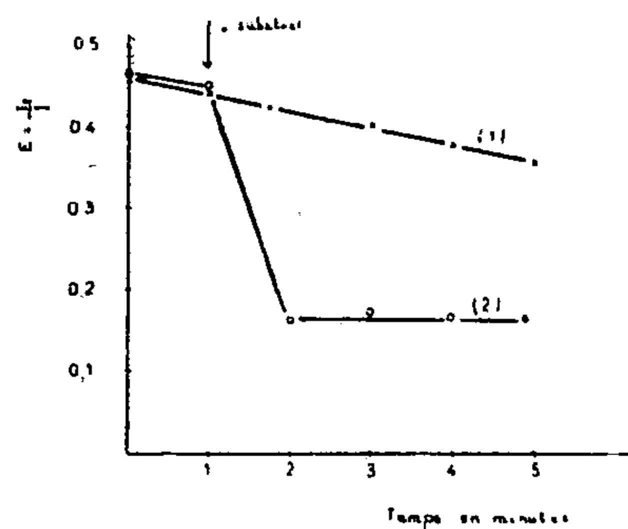


Fig. 2

Fig. 1. — Test optique de la thiolase (*a*) et de la β-cétohydrogénase (*b*). — Le système entier comprend : 1 cm³ du tampon *tri*-(hydroxyméthyl) amino-méthane-HCl 0,1 M pH 8,0; 0,4 cm³ d'extrait enzymatique (3,8 mg de protéine); 18 μM d'acétyl-phosphate de lithium; 0,35 μM de coenzyme A; 13 μM de SNa_2; 5 μM de Cl_2Mg. Volume 3 cm³. Le témoin est fait sans coenzyme A. La flèche indique le moment d'addition de 0,2 μM de DPN—H. Lecture au spectrophotomètre Beckman à 310 mμ (courbe *a*) et à 340 mμ (courbe *b*). $d = 1$ cm; t^0, 23°.

Fig. 2. — Test de la β-cétohydrogénase en présence de S-acétoacétyl-N-acétyl thioéthanolamine. — Le système contient : extrait enzymatique, 1,1 mg de protéine; 2 cm³ tampon hyrophosphate pH 7,4; 5 μM S-acétoacétyl-N-acétyl-thioéthanolamine; 0,13 μM de DPN—H. Volume = 3 cm³. Le témoin (courbe I) est fait sans substrat. Lecture à 340 mμ. $d = 1$ cm.

(4) DPN, diphosphopyridine nucléotide oxydé et DPN-H, sa forme réduite; CoA ou HS-CoA, coenzyme A.

(5) B. Nisman et J. Mager, *Nature*, London, 169, 1952, p. 243.

L'addition de DPN—H au système (décrit dans la légende de la figure 1), après 60 mn d'incubation, provoque une rapide oxydation du DPN—H, due à la formation de β-hydroxybutyryl—Co A par la *β-cétohydrogénase* et mesurée à 340 mμ (*fig.* 1 *b*). La formation de ce dernier corps à été, en outre, démontrée par chromatographie sur papier, selon Stadtman et Barker (1) dans les conditions de Lynen (3).

Démonstration directe de la β-cétohydrogénase. — Le S-acétoacétyl-N-acétyl-thioéthanolamine : $CH_3CO—CH_2—CO—S—CH_2—CH_2—NH—CO—CH_3$ (mis à notre disposition par le Professeur Lynen) se comporte d'une façon identique à l'acétoacétyl-CoA (3). L'incubation de ce substrat en présence de DPN-H et d'extrait enzymatique, se traduit également par une réoxydation de ce dernier comme le montre la figure 2.

Réversibilité de la réaction. — En partant du β-hydroxybutyrate et par une réaction inverse, Nisman, Cohen, Wiesendanger et Szulmajster (6) sont parvenus à démontrer la formation d'acétoacétyl-CoA. La signification et le rôle de ces intermédiaires pour la synthèse de l'acide butyrique chez les bactéries reste à étudier.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur les composés aminés non saturés. IX. Synthèse et propriétés parasympathomimétiques de sels d'ammonium quaternaires éthyléniques,* cis *et* trans. Note (*) de MM. **Israël Marszak, Martin Olomucki, Roland Epsztein** et **Joseph Jacob**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les isomères *cis* et *trans* $R—CH=CH—CH_2—N—(CH_3)_3$, $I[R=CH_3^-$, $C_2H_5^-$, $C_3H_7^-$, $C_4H_9^-$, $HOCH_2^-$, $HO(CH_2)_2—$, $HO(CH_3)CH—$ et $CH_3—COO—CH_2—]$ et $R'—CH=CH—(CH_2)_2N(CH_3)_3I(R'=CH_3^-$ et $C_2H_5^-)$ ont été préparés.

Les activités parasympathomimétiques de ces corps varient selon leur configuration *cis* ou *trans*, la longueur et la nature de la chaîne.

Dans des Notes antérieures (1), nous avons étudié les influences qu'exercent des liaisons multiples sur les activités parasympathomimétiques de divers sels d'ammonium quaternaires. Le rôle de la double liaison n'y fut nettement dégagé que pour des dérivés ω-éthyléniques, l'étude des corps contenant une double liaison en d'autres positions impliquant la synthèse et la caractérisation des deux isomères *cis* et *trans* dans chaque cas. L'objet de cette Note est précisément l'étude de quelques couples de ces isomères (tableau I). Parmi les produits examinés quelques-uns ont

---

(6) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1806.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) I. Marszak, J. Jacob, R. Epsztein et M. Olomucki, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 246.

déjà été signalés dans des communications précédentes ([2]). Sont à notre connaissance nouveaux : iodure de triméthylammonium-1-butène-2 *cis* F 169°, *trans* F 164° (couple I); -pentène-2 *cis* F 159°, *trans* F 171-172° (couple II) -hexène-2 *cis* F 102-103°, *trans* F 153° (couple III); -pentène-2 ol-5 *trans* F 88-89° (VIII); pentène-2 ol-4 *trans* F 109-110° (IX) butène-2 acétoxy-4 *trans* F 105-106° (X). Ils ont été préparés par iodométhylation des amines tertiaires *cis* ou *trans* éthyléniques, composés également nouveaux obtenus à partir des bases acétyléniques correspondantes selon des méthodes déjà signalées ([2]).

TABLEAU I.

Activités parasympathomimétiques d'isomères éthyléniques, cis *et* trans.
(*Block cardiaque chez le Chien à nerfs vagues sectionnés.*)

	Activités des isomères				Rapports des activités
	cis		*trans*		
	a.	*b.*	*a.*	*b.*	*cis/trans.*
A. — *Composés non oxygénés.*					
1° *en* α.					
I. $CH_3—CH=CH—CH_2—N(CH_3)_3I$	0,03–0,1	0,25	0,2–0,4	0,4	0,2
II. $C_2H_5—CH=CH—CH_2—N(CH_3)_3I$	0,1–0,4	1	0,5–2	1	0,2
III. $C_3H_7—CH=CH—CH_2—N(CH_3)_3I$	0,1–0,15	0,5	0,1	0,15	≧1
IV. $C_4H_9—CH=CH—CH_2—N(CH_3)_3I$	→ 0	–	→ 0	–	–
2° *en* β.					
V. $CH_3—CH=CH(CH_2)_2N(CH_3)_3I$	0,5–1,5	1	≃ 0,5	1	1,5–2,5
VI. $C_2H_5—CH=CH(CH_2)_2N(CH_3)_3I$	0,1	0,1	≦ 0,1	0,1	≧1
B. — *Composés oxygénés.*					
VII. $HO—CH_2—CH=CH—CH_2—N(CH_3)_3I$	0,01	0,5	0,05–0,1	0,5	0,1
VIII. $HO—(CH_2)_2—CH=CH—CH_2—N(CH_3)_3I$	0,02	≦1	0,05–0,1	0,5	0,2–0,5
IX. $HO—CH(CH_3)—CH=CH—CH_2—N(CH_3)_3I$	0,025	1	0,1–0,2	1	0,2
X. $CH_3—COO—CH_2—CH=CH—CH_2—N(CH_3)_3I$	0,02	(2–3) (*)	0,3–0,5	(2–3) (*)	0,1

Sont prises comme unités : *colonnes a*, l'activité de l'acétylcholine; *colonnes b*, pour la série A, l'activité de chaque terme en C_5 (II-*cis* ou *trans*; V-*cis* ou *trans*); pour la série B, l'activité de l'alcool secondaire, et pour (*), l'alcool en C_4 correspondant.

Pour les composés α-éthyléniques, le dérivé *trans* est notablement plus actif que le dérivé *cis*, sauf pour le terme non oxygéné en C_6; pour les composés β-éthyléniques ce sont par contre les isomères *cis* qui sont les plus efficaces (tableau I). Les termes non oxygénés comportant une chaîne

([2]) M. OLOMUCKI, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 192; I. MARSZAK et A. MARSZAK-FLEURY, *Bull. soc. chim.*, 1950, p. 1305 et autres.

de cinq atomes de carbone possèdent l'activité maximale aussi bien dans les séries *cis* que *trans* (tableau I, colonne *b*). Parmi les composés hydroxylés étudiés, les alcools secondaires en C_5 sont les plus actifs dans chaque cas (colonnes *b*); ces alcools paraissent moins actifs que les corps non oxygénés dont ils dérivent (colonnes *a*) mais, dans les deux cas étudiés (X-*cis* et *trans*) l'influence défavorable de la substitution de H par OH tend à être annulée par l'acétylation de ce dernier groupement. Enfin (tableau II) il a été constaté que l'un des composés α-éthyléniques (II-*trans*) et l'un des β-éthyléniques (V-*cis*) en C_5 sont plus actifs que le dérivé saturé à même nombre d'atomes de carbone; même dans ces cas les composés éthyléniques n'atteignent pas l'activité des termes acétyléniques correspondants. En conclusion : *a. vinylogie :* les composés X, *cis* et *trans*, homologues vinyliques de l'acétylcholine sont moins actifs que cette dernière et surtout pour tous les composés non hydrolysables étudiés, l'introduction du groupement CH=CH dans la molécule est favorable quand elle concourt à rapprocher les dimensions de la chaîne de la longueur optimale de cinq atomes, défavorable dans le cas contraire; ce groupement a donc ici, entre autres, un rôle spatial. *b. isomérie cis-trans :* les activités des isomères *cis* et *trans* sont chaque fois différentes mais le sens de la différence varie tout d'abord selon la position (α ou β) de la double liaison; dans le cas de la position α et pour les composés non oxygénés l'inversion du sens se réalise précisément quand le nombre d'atomes de carbone de la chaîne excède le nombre optimal; l'introduction de fonctions OH et surtout CH_3-COO ajoute de nouvelles influences.

TABLEAU II.

	Cis		*Trans*	
	a.	*b.*	*a.*	*b.*
II. $C_2H_5-CH=CH-CH_2N(CH_3)_3I$	0,3–0,5	0,02	1,5–2	0,1
V. $CH_3-CH=CH-(CH_2)_2N(CH_3)_3I$	1,5–2	0,25	0,5–1	0,1

Sont prises comme unités : *colonnes a*, activité du dérivé saturé en C_5; *colonnes b*, activité du dérivé acétylénique correspondant (α ou β).

PARASITOLOGIE. — *Sur les propriétés anthelminthiques des désoxybenzoïnes basiques*. Note de MM. **Robert Deschiens, Louis Lamy, David Libermann, Jean Cottet** et **Roger Reynaud**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

H. Mauss (1946), a obtenu un dérivé de la thioxanthone, le chlorhydrate de 1 diéthylaminoéthylamino-4-méthyl thioxanthone (M. D.). W. Kikuth, R. Gonnert et H. Mauss (1946) (1) ont montré que ce corps était actif dans les

(1) W. Kikuth, R. Gonnert et H. Mauss, *Naturwiss. Dtsch.*, 33, 1946, p. 253.

bilharzioses expérimentales et D. M. Blair, F. Hawking et W. F. Ross (1946-1948) (2) ont constaté son activité, assez satisfaisante, dans les bilharzioses humaines à *S. hæmatobium* et à *S. mansoni*.

L'étude du remaniement de la formule du M. D., pour améliorer l'indice thérapeutique de l'anthelminthique, a conduit D. Libermann (3) à préparer des désoxybenzoïnes substituées présentant la même distance entre l'azote tertiaire et le carbonyle que le M. D.

Nous avons soumis un certain nombre de ces désoxybenzoïnes, possédant des propriétés antibactériennes, à une épreuve d'activité des anthelminthiques que nous utilisons dans notre laboratoire et qui comporte les essais suivants (4) :

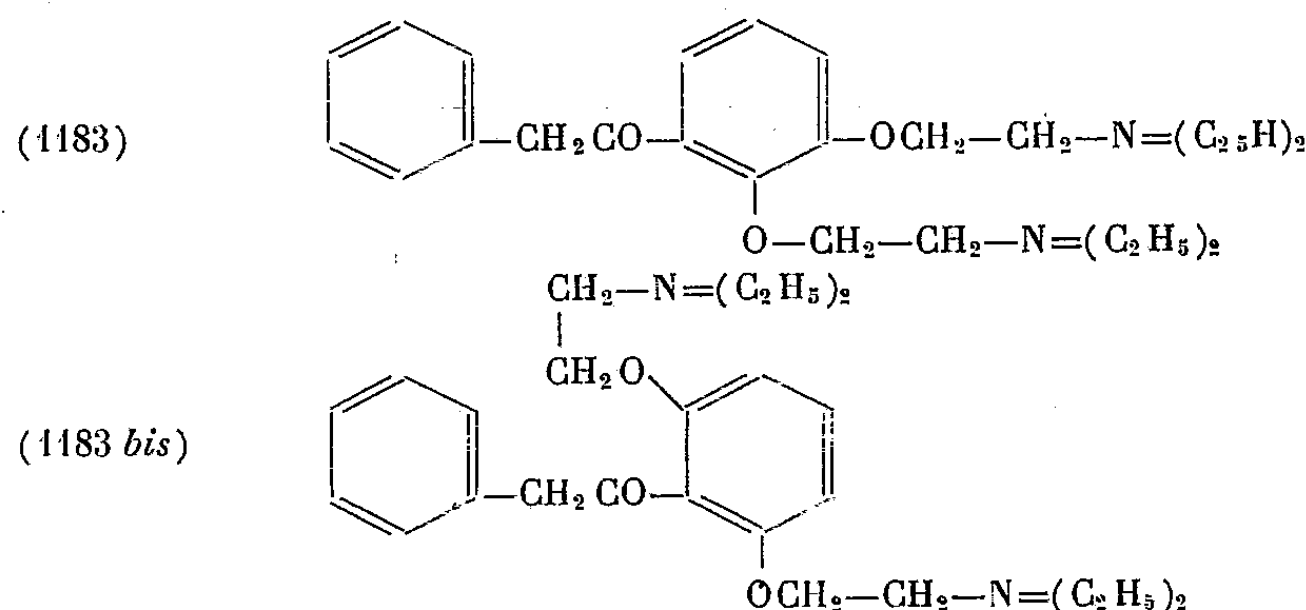
1° Action *in vitro* d'une solution, ou d'une émulsion, de produit à essayer dans l'eau distillée à pH 7, sur une coproculture de *Rhabditis macrocerca* (Kreis et Faust, 1933);

2° Action *in vivo* sur deux oxyuridés de la Souris, *Aspicularis tetraptera* (Nitzche, 1921) et *Scyphacia obvelata* (Rudolphi, 1802);

3° Action *in vivo*, sur *Hymenolepis nana*, var. *fraterna* (von Siebold, 1852) de la Souris.

Ces épreuves nous ont permis de mettre en évidence, en particulier, qu'une désoxybenzoïne basique non toxique, le *bis* (diéthylaminoéthoxy)-2.4 désoxybenzoïne, ou 1183 TH, offrait des propriétés anthelminthiques marquées.

Ce corps est constitué par un mélange, dans une proportion de 90 % environ (1183) et de 10 %, environ (1183 *bis*) de deux isomères dont les formules sont les suivantes :



Le corps 1183 *bis* est beaucoup moins actif que le corps 1183. Le mélange des deux isomères constitue une médication peu toxique.

(2) D. M. Blair, F. Hawking et W. F. Ross, *Lancet*, 253, 1947, p. 911.

(3) D. Libermann, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 34, 1952, p. 1026.

(4) R. Deschiens, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 513.

La dose anthelminthique curative, *per os*, de 1183 TH que nous avons notée dans l'oxyurose de la Souris est de 0,05 g par kilo. La dose léthale dans 50 % des cas, par voie intramusculaire, établie par D. Bargeton et Kramm-Heller se situe entre 0,625 et 1,250 g par kilo. Le coefficient chimiothérapeutique C/T, chez la Souris, établi par nos soins est de 1/25, environ, ce qui procure une très large marge de sécurité.

Les résultats que nous avons obtenus chez l'animal, *per os*, l'absence de toxicité du 1183 TH et ses analogies moléculaires avec le M. D. nous ont autorisés et engagés à en faire une première application thérapeutique *indicative* chez l'Homme, dans la bilharziose vésicale à *Schistosoma hæmatobium* (Bilharz, 1852).

Nous avons adopté une posologie de 0,0067 g (7 mg, environ) par kilo et par jour, soit pratiquement, 0,40 g par jour chez un adulte de 60 kilos. Le médicament est administré *per os*, en comprimés dosés à dix centigrammes (4 comprimés par jour, par fractions de 0,10 g). Cette posologie donne une marge de sécurité approximative, considérable, avec un C/T de I/III, environ.

La médication est administrée pendant 8 jours consécutifs et, après une période de repos médicamenteux de 7 jours, une seconde cure de 8 jours identique à la première est conduite.

Dans 33 cas de bilharziose urinaire, évolutive (cystite, hématurie, présence de nombreux œufs de *S. haematobium* dans les urines), chez des malades originaires du Tchad et de l'Oubangui Chari, traités dans les formations sanitaires de Brazzaville par Louis Lamy, les résultats obtenus ont été les suivants : à la fin du traitement et 21 jours après, 22 malades (66,6 %) ne présentaient plus d'œufs de bilharzies dans les urines et étaient cliniquement guéris ; l'examen des urines de 6 malades (18 %) ne montraient qu'un œuf dégénéré par préparation microscopique et les sujets étaient cliniquement guéris ; chez les 5 autres malades (15 %), de rares œufs s'observaient dans les urines non hémorragiques, la guérison clinique étant acquise.

A Bobo-Dioulasso (Haute-Volta), R. Reynaud a noté, dans un cas de bilharziose urinaire, une déparasitation avec guérison clinique et, dans 5 cas de bilharziose intestinale à *S. mansoni* — forme généralement plus résistante aux thérapeutiques — un succès clinique et coprologique (disparition des œufs) et 2 résultats coprologiques favorables (réduction des œufs).

Il ressort de l'ensemble de ces données que le *bis* (diéthylaminoéthoxy)-2.4-désoxybenzoïné est un anthelminthique actif dans la bilharziose urinaire. Cette médication n'étant pratiquement pas toxique, nous l'avons engagée dans de nouvelles prospections avec une posologie renforcée ; on peut escompter, dans ces conditions, une amélioration des résultats thérapeutiques satisfaisants déjà acquis.

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur le rôle des bacilles tuberculeux incomplètement évolués dans la bacillémie de la tuberculose expérimentale des animaux de laboratoire.* Note (*) de MM. **Léopold Nègre** et **Jean Bretey**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Par l'inoculation au Cobaye d'échantillons de sang prélevés à des cobayes et des lapins à divers intervalles après leur infection, N. et B. ont constaté qu'il y a alternativement, dans le sang de ces animaux, des germes incomplètement évolués, dont la présence est prouvée par l'infection bacillaire abortive qu'ils provoquent, et des bacilles virulents qu'ils ont engendrés.

Au point de vue de la bacillémie tuberculeuse, de grandes divergences subsistaient jusqu'à présent entre les recherches de laboratoire qui ne permettaient de ne révéler que très irrégulièrement la présence des bacilles de Koch dans le sang des tuberculeux et les observations cliniques qui montrent la fréquence avec laquelle ces germes paraissent se disséminer dans l'organisme par la circulation sanguine. Au moment où l'on a pu croire à l'existence d'un ultravirus tuberculeux, A. Calmette ainsi que E. Sergent et ses collaborateurs avaient émis l'hypothèse d'une granulémie prébacillaire dans certains états pathologiques relevant de la tuberculose.

Cette hypothèse a dû être abandonnée, depuis que nous avons montré ([1]) qu'il n'y a pas dans certains produits pathologiques d'éléments invisibles au microscope des bacilles tuberculeux, mais des bacilles jeunes incomplètement évolués, caractérisés par leur faible teneur en lipoïdes et leur virulence très atténuée. Ces bacilles peu acido-résistants passent en général inaperçus dans les lésions légères qu'ils provoquent. Leur présence dans un produit pathologique ne peut être mise en évidence que par son inoculation au cobaye, car ils ne se développent pas sur nos milieux usuels de diagnostic. Lorsqu'un produit pathologique contient des bacilles tuberculeux incomplètement évolués, le cobaye inoculé est sensibilisé à la tuberculine après au moins quatre semaines. Cette allergie ne dure qu'un ou deux mois et est accompagnée d'une hypertrophie transitoire de certains groupes ganglionnaires et de la rate. L'infection tuberculeuse abortive du Cobaye révèle donc la présence de bacilles de Koch incomplètement évolués dans un produit qui a été inoculé à cet animal.

A la lumière de ces faits nouveaux, nous avons étudié la bacillémie dans la tuberculose expérimentale du Cobaye et du Lapin. Nous avons inoculé à ces animaux sous la peau des doses faibles de 0,001 ou 0,002 mg

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 109; *Ann. Inst. Pasteur*, 82, 1952, p. 1 et 132.

de bacilles tuberculeux humains ou bovins, car si l'on emploie des doses plus fortes, la circulation sanguine véhicule dans les heures et jours suivants les germes qui ont servi à l'infection, et faussent les résultats. Par contre, chez les cobayes qui ont reçu des doses faibles de bacilles tuberculeux virulents la présence de ces germes ne se manifeste dans le sang que quelques jours après l'inoculation. Que se passe-t-il dans le sang pendant ces premiers jours ?

Par l'inoculation au Cobaye d'échantillons de sang prélevés à des cobayes et à des lapins à divers intervalles, après leur infection, nous avons constaté que s'il y a dans les trois ou quatre jours après cette dernière, absence dans le sang de bacilles tuberculeux virulents, il y a présence de germes incomplètement évolués, démontrée par l'infection bacillaire abortive qu'ils provoquent chez le Cobaye inoculé avec le sang. Ces bacilles jeunes cèdent à ce moment la place aux bacilles virulents qu'ils ont engendrés et qui après avoir augmenté de nombre disparaissent momentanément.

Ultérieurement, il y a de nouvelles décharges intermittentes dans le sang de bacilles tuberculeux incomplètement évolués qui peuvent donner à leur tour des bacilles à virulence normale.

Nous avons donc démontré que dans la circulation sanguine d'un animal tuberculeux, il y a un cycle comme dans les milieux de culture artificiels où ils mettent environ cinq à six jours à acquérir leur constitution chimique complète dont dépendent leur acido-résistance, leur toxicité, leur pouvoir allergisant et leur virulence.

Ce sont ces alternances dans le sang des bacilles tuberculeux incomplètement évolués et des bacilles tuberculeux virulents, ces derniers seuls étant mis en évidence par nos méthodes d'isolement, qui ont pu faire croire que dans la tuberculose la bacillémie est très rare.

Des recherches en cours nous montrent que les faits sont les mêmes en clinique humaine.

Ils peuvent expliquer la rareté de la mise en évidence du bacille tuberculeux virulent dans le sang, s'opposant à la fréquence des lésions attribuables à la dissémination sanguine.

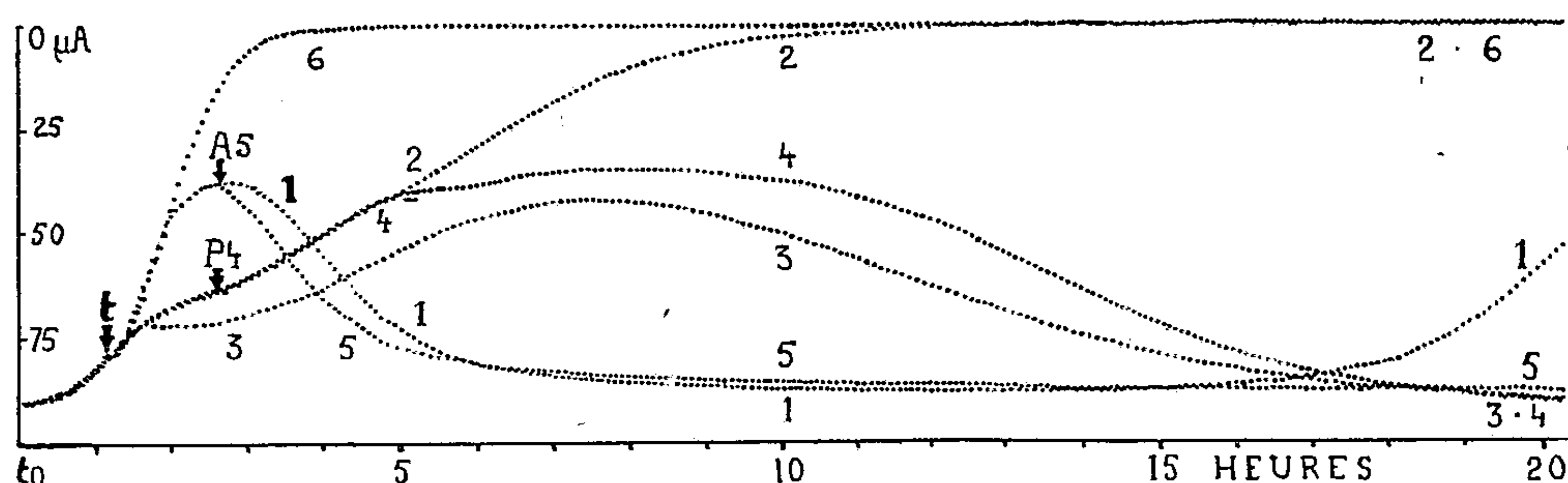
MICROBIOLOGIE. — *Contribution à l'étude des associations d'antibiotiques. Étude en continu de l'association pénicilline-auréomycine*. Note de M. **André Lamensans**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La méthode des enregistrements continus permet de suivre à chaque instant l'action des association d'antibiotiques. Lorsque l'auréomycine ralentit la multiplication des germes, elle ralentit l'action lytique de la pénicilline, mais l'association seule, est capable d'empêcher le développement de germes pénicillino-résistants et de stériliser les cultures.

Les travaux publiés sur l'étude des associations d'antibiotiques *in vitro*, concernent des observations intermittentes des phénomènes. Pour une même méthode, des résultats très différents voire contradictoires sont obtenus suivant les moments de la lecture. Étant donnée l'influence considérable du facteur temps, nous avons pensé que l'enregistrement continu de la croissance des germes soumis à l'action des antibiotiques pouvait apporter des éléments intéressants.

Conditions expérimentales. — La croissance à 37° de *Staphylococcus aureus*, souche Londres, a été enregistrée à l'aide du biophotomètre enregistreur de Bonet-Maury et Jouan. Milieu de culture : eau peptonée glucosée, ensemencée à raison de 10^{-2} d'une culture de 18 h, soit sensiblement 10^6 germes/cm³. Antibiotiques : pénicilline G : 0,05 u/cm³ de milieu; chlorhydrate d'auréomycine : 1 µg/cm³.

Résultats. — Voici la reproduction d'une des bandes d'enregistrement :



En ordonnée : la lumière transmise représente la quantité de germes en suspension. — *En abscisse :* le temps en heures. *Cuve* 1 : pénicilline seule, introduite au début de la phase exponentielle de la croissance, à l'instant *t* (1 h 15 après la mise en incubation à t_0). — *Cuve* 2 : auréomycine seule, introduite à l'instant *t*. — *Cuve* 3 : pénicilline + auréomycine, introduites simultanément à l'instant *t*. — *Cuve* 4 : auréomycine seule en *t*, puis pénicilline après 1 h 30, en P 4. — *Cuve* 5 : pénicilline seule en *t*, puis auréomycine après 1 h 30, en A 5. — *Cuve* 6 : culture témoin sans antibiotique.

Les points intéressants sont les suivants :

Cuve 1. — *a.* La pénicilline seule (0,05 u/cm³) produit, après 1 h 30 mn de contact (2 h 45 mn de culture), une lyse considérable et rapide des germes, phénomène déjà connu; *b.* après 16 h, une culture se développe. Une étude préliminaire a montré que la pénicillino-résistance moyenne de ces germes est légèrement supérieure (0,075-0,10 u/cm³) à celle des germes de la culture témoin (0,03 u/cm³) de la cuve 6.

Cuve 3. — Association simultanée pénicilline-auréomycine : *a.* ralentissement immédiat de la croissance, plus important que celui provoqué par l'auréomycine seule (cuve 2); *b.* la lyse survient beaucoup plus tard (8ᵉ heure de culture) et est beaucoup plus lente que celle provoquée par la pénicilline seule (cuve 1); *c.* la croissance ne reprend pas ultérieurement (fait contrôlé par des repiquages en milieu sans antibiotique).

Cuve 4. — L'auréomycine agit seule pendant 1 h 30 mn avant l'intervention de la pénicilline : *a.* la courbe est très voisine de la précédente, la légère augmentation du nombre maximum des germes (8ᵉ heure) est normale puisque la pénicilline a été introduite dans une culture plus dense que dans la cuve 3; *b.* la croissance ne reprend pas ultérieurement.

Cuve 5. — La pénicilline agit seule pendant 1 h 30 mn avant l'intervention de l'auréomycine : *a.* pas de ralentissement de la lyse des germes, au contraire, celle-ci est légèrement accélérée; *b.* la croissance ne reprend pas ultérieurement.

Quelques conclusions peuvent être tirées de ces résultats :

1° Vis-à-vis des germes en voie de multiplication active, l'auréomycine ralentit l'action lytique de la pénicilline;

2° Ce phénomène ne se produit que si l'auréomycine est mise au contact des germes simultanément avec la pénicilline ou avant elle;

3° Lorsque l'auréomycine est mise au contact des germes 1 h 30 mn après la pénicilline, au moment où la lyse commence, elle ne ralentit pas celle-ci mais l'accélère légèrement. Ce fait montre que l'auréomycine ne modifie pas l'expression physique du phénomène de lyse, dû à la pénicilline mais qu'elle influe seulement sur sa vitesse.

L'auréomycine, en ralentissant la multiplication des germes, ralentit la vitesse de l'action lytique de la pénicilline. La pénicilline agissant sur les germes en voie de multiplication, il est normal que si la multiplication est ralentie, l'action de la pénicilline soit plus lente à se manifester.

Des auteurs américains, Jawetz et Gunnison, utilisant la méthode des numérations des survivants, ont montré que les substances bactériostatiques ralentissent la vitesse avec laquelle les germes sont tués par la pénicilline (phénomène d'antagonisme), mais que les associations sont plus susceptibles de stériliser les cultures que les antibiotiques isolés.

Les résultats que nous avons obtenus par notre méthode sont analogues aux leurs. Dans notre étude, les phénomènes sont seulement activés par l'agitation des milieux. La technique des enregistrements continus est intéressante car elle permet de suivre à chaque instant l'action des associations.

Enfin, il nous semble utile d'insister sur un fait : bien qu'elle ralentisse la vitesse de lyse de la pénicilline, l'association simultanée (cuve 3) — aux concentrations utilisées — est seule capable de stériliser totalement la culture en empêchant le développement de germes dont la résistance est légèrement supérieure à celle de la population témoin. Ce point constitue peut-être l'intérêt capital des associations d'antibiotiques.

IMMUNOCHIMIE. — *Étude de la protéolyse par un homogénat tissulaire de la sérumalbumine humaine en présence d'anticorps de Lapin antialbumine.* Note (*) de M. **Claude Lapresle**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La mesure de la protéolyse de la sérumalbumine humaine, en présence d'anticorps de Lapin antialbumine, par le dosage au spectrophotomètre de Beckman ($\lambda = 2\,800$ Å) des produits de dégradation non précipités par l'acide trichloracétique à 5 %, est faussée par la formation de produits opalescents d'origine globulinique mal précipitables par l'acide trichloracétique à 5 %.

Dans une Note antérieure [1] nous avions étudié la protéolyse par un homogénat tissulaire de la sérumalbumine humaine en présence de quantités croissantes d'anticorps de Lapin antialbumine et de quantités inversement décroissantes de globulines normales de Lapin.

La protéolyse était mesurée en dosant au spectrophotomètre de Beckman ($\lambda = 2\,800$ Å) les produits de dégradation non précipités par l'acide trichloracétique à la concentration finale de 5 %; elle était exprimée en γ de tyrosine.

Poursuivant cette étude, nous nous sommes aperçu que les surnageants trichloracétiques, limpides après centrifugation à 0°, deviennent, une fois laissés à la température de la pièce, progressivement opalescents. Après 24 h, il est possible de séparer par centrifugation un surnageant définitivement limpide, dosable au spectrophotomètre de Beckman ($\lambda = 2\,800$ Å) et un précipité dosable, après solubilisation par la soude N/10, au spectrophotomètre de Beckman ($\lambda = 2\,930$ Å). Les quantités de tyrosine correspondant aux surnageants restent constantes alors que les quantités de tyrosine correspondant aux précipités augmentent légèrement avec la quantité d'anticorps.

Lorsqu'on étudie séparément la protéolyse de la sérumalbumine humaine et des globulines normales de Lapin, cette opalescence ne s'observe qu'avec les globulines.

Les chiffres croissant avec la quantité d'anticorps que nous avions obtenus initialement, dus à l'augmentation de ces produits de dégradation opalescents, mal précipitables par l'acide trichloracétique à 5 %, ne traduisaient donc pas, comme nous l'avions pensé, une augmentation de la protéolyse de la sérumalbumine humaine en fonction de la quantité d'anticorps.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) C. Lapresle, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 475.

PATHOLOGIE ANIMALE. — *Présence de corpuscules analogues aux* Chlamydozoaceæ *dans la leucopénie infectieuse des Chats*. Note (*) de MM. **Abel Brion**, **Michel Bertrand** et **Philippe Cottereau**, présentée par M. Gaston Ramon.

La leucopénie infectieuse, ou Typhus des chats, est une maladie se traduisant par un état typhique et une aplasie des globules blancs portant d'abord sur les granulocytes, puis, secondairement, sur les mononucléaires. Elle est considérée classiquement comme due à un ultravirus qui traverse les filtres Chamberland L_3 et Berkefeld N et V. L'examen histologique des lésions dans les glandes intestinales, les ganglions lymphatiques, la rate, la cortico-surrénale, notamment, montre la présence d'inclusions nucléaires acidophiles.

La curabilité de la maladie par les antibiotiques, pénicilline, streptomycine, auréomycine, nous avait fait d'abord penser au rôle nosogène d'une association ultravirus-microbes. Cependant, il y avait lieu d'être impressionné par la régularité de cette guérison, obtenue au bout de trois jours, avec remontée du taux des globules blancs. Aussi, disposant d'un virus reconnu actif, nous avons injecté à des chatons un mélange de virus et de pénicilline, et nous avons constaté que le virus était inactivé. Ceci nous a amenés à nous demander si l'agent de la maladie ne serait pas un micro-organisme appartenant au groupe Psittacose-Lymphogranulomatose bénigne.

Nous avons donc examiné des calques sur lames, de tissus provenant de chats morts de Leucopénie ou sacrifiés à la période terminale, et colorés par la méthode de Macchiavello modifiée. Nous voyons alors, uniquement dans le tissu hépatique, sur le fond bleu clair, de tout petits corpuscules rouge vif, ronds, ovalaires, ou allongés, isolés ou groupés en amas muriformes, en nombre variable, trois ou quatre parfois, comptables jusqu'à 20, ou incomptables. Ces groupes paraissent agglutinés par une matière qui forme un halo rose, contrastant avec le fond bleu. Ces corpuscules sont rencontrés, massés en blocs dans le cytoplasme, ou libres et plus ou moins disséminés à l'extérieur des cellules. Les amas mesurent environ 2 μ. Les examens de rate, de rein, de ganglions lymphatiques, de poumon, sont toujours restés négatifs.

Deux furets, sur trois inoculés avec une suspension d'organes virulents provenant d'un chat, ont succombé au 7e jour après avoir présenté une chute du nombre des globules blancs (de 14 000 à 5 000 dans un cas,

(*) Séance du 21 décembre 1953.

de 12 000 à 6 000 dans l'autre), un état typhique, et une entérite diarrhéique. Sur la pulpe de leur foie, nous avons retrouvé les mêmes corpuscules, libres ou intra-cytoplasmiques, alors que nous n'avons rien vu de semblable sur le survivant et les témoins sains.

Nous avons inoculé des souris blanches jeunes, pesant 20 g, par injections intra-péritonéale, intra-crânienne, ou par instillation nasale. Nous n'avons jamais observé aucun symptôme. Mais, en les sacrifiant de jour en jour, nous avons fait les constatations suivantes sur les frottis colorés comme précédemment :

— Souris inoculées dans le péritoine : dans le foie, présence de corpuscules aux 6[e] et 7[e] jours, disparition ensuite;

— Souris inoculées dans la boîte crânienne : très nombreux corpuscules dans les cellules cérébrales entre le 6[e] et le 15[e] jours;

— Souris inoculées par instillations nasales et souris témoins : aucun corpuscule.

Les corpuscules que nous avons mis en évidence présentent des analogies frappantes avec les micro-organismes appartenant à la famille des Chlamydozoaceæ : morphologie, situation intra et extra cellulaire, groupement en corps initiaux dans les cellules, éclatant pour donner des corpuscules isolés à l'extérieur de celles-ci, coloration élective par la méthode de Macchiavello, action antibiotique de la pénicilline, de la streptomycine, et de l'auréomycine.

Nous pensons donc que l'agent de la Leucopénie infectieuse des Chats doit être rangé dans la famille des Chlamydozoaceæ, des études ultérieures devant permettre de les classer dans l'un des genres Chlamydozoon ou Miyagawanella.

A 16 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 10 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 13 avril 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Félix Pollaczek*, Généralisation de la théorie probabiliste des systèmes téléphoniques sans dispositif d'attente :

Page 1470, équation (4), *au lieu de* $1 - z\varepsilon_1(-k)$, *lire* $1 - z\varepsilon_2(-k)$.

(*Comptes rendus* du 6 octobre 1952.)

Note présentée le même jour, de M. *Félix Pollaczek*, Sur une application de l'intégrale d'Hadamard à la théorie des équations différentielles linéaires :

Page 681, dernière ligne, équation (1), *au lieu de*

$$q_i(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} q_{i\nu} x^{\nu},$$

lire

$$q_i(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} q_{i\nu} x^{\nu-i}.$$

(*Comptes rendus* du 16 novembre 1953.)

Note présentée le même jour de M. *Albert Laborde*, Compensation réciproque des tensions statiques et des extensions relatives dans les épreuves de fatigue par tractions répétées :

Page 1212, 2e ligne, *au lieu de*

$$\left(\frac{F + \Delta F}{S}\right)_i + \left(\frac{F' + \Delta F'}{S'}\right)_i = K_i,$$

lire

$$\left(\frac{F + \Delta F}{S}\right)_i = \left(\frac{F' + \Delta F'}{S'}\right)_i = K_i.$$

(*Comptes rendus* du 30 novembre 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Raymond-Hamet*, Essai de classification des alcaloïdes des *Rauwolfia* (Apocynacées) :

Page 1435, 8e ligne, *au lieu de* reconnu comme, *lire* montré.
» » 12e » *au lieu de* serpagine, *lire* sarpagine.
» » 13e » *au lieu de* et la yohimbine, *lire* et de la yohimbine.
» 1436, légende de la figure 4 et 12e ligne, *au lieu de* serpagine, *lire* sarpagine.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1953.

Analyse génétique de la monœcie et de la diœcie zygotiques et de leur différence dans ecballium elaterium, par FERNANDO GALÁN, in *Acta Salamanticensia :* seccion di biologia. Universidad de Salamanca, 1951; 1 fasc. 25 cm (présenté par M. M. Caullery).

The national institute of France, first class (1795-1803) : *a study in change and continuity*, by ROGER HAHN. Harvard University, 1953; 1 vol. polycopié 29 cm.

Université de Paris. Faculté des lettres. *Les instruments scientifiques aux* XVIIe *et* XVIIIe *siècles*, par MAURICE DAUMAS. Paris, Presses universitaires de France, 1953; 1 vol. 23 cm (présenté par M. A. de Gramont).

O Santoninu iz jadranskega Morskega pelina (Artemisia cærulescens L.). *Porocilo o Raziskovanju*, par S. VODOPIVEC, S. SIVEC, G. TOMAZIC. With a Summary in english. Ljubljana, 1953; 1 fasc. 23,5 cm.

Platinum metals exhibition. London, The Institution of Metallurgists, 1953; 1 vol. 22,5 cm.

Les médecins et l'électricité au XVIIIe *siècle*, par JEAN TORLAIS, in *Histoire de la médecine*, n° 10, nov. 1953; 1 fasc. 23,5 cm.

Endogeneous endocrinotherapy including the causal cure of cancer compendium, by JULES SAMUELS. Third edition, 1951; 1 vol. 25 cm.

La vie et l'œuvre d'un grand chimiste, pionnier de la doctrine atomique : Augustin Laurent (1807-1853), par ROBERT STUMPER, in *Archives de l'Institut grand-ducal de Luxembourg*. Nouvelle série. T. XX, 1951-1953. Luxembourg, Imprimerie de la Cour, 1953; 1 vol. 24 cm.

Scienza delle costruzioni. Vol. I. *Teoria generale dell' equilibrio*, par GUSTAVO COLONNETTI. Torino, Edizioni scientifiche Einaudi, 1953; 1 vol. 24 cm.

Les ptéridophytes de l'Afrique intertropicale française, par Mme TARDIEU-BLOT, in *Mémoires de l'Institut français d'Afrique noire*, n° 28. Dakar, I. F. A. N., 1953; 1 vol. 28 cm (présenté par M. H. Humbert).

The biology of the actinomycetes and their economic importance, par SELMAN A. WAKSMAN. *Antibiotics of actinomycetes with special reference to their role in the physiology of the organisms producing them*, by PIERRE F. VILLEMIN, HUBERT A. LECHEVALIER et SELMAN A. WAKSMAN. Roma, Istituto superiore di sanita, 1953; 2 vol. 24 cm.

Streptomycin Background, Isolation, Properties and Utilization, by SELMAN A. WAKSMAN. Reprinted from *Science*, 1953; Vol. CXVIII; 1 fasc. 26 cm.

Streptomycin therapy in nontuberculous diseases, by HERMINIE B. KITCHEN and SELMAN A. WAKSMAN. Reprinted from the *Journal of the American pharmaceutical association.* Scientific edition. Vol. XLII, n° 9, 1953. New Brunswick, 1953; 1 fasc. 26 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 JANVIER 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Le chimiste J.-B. Dumas a-t-il entrevu le premier en* 1871 *les vitamines?* Note (*) de M. AUGUSTE CHEVALIER.

Jean-Baptiste Dumas (1800-1884), qui fut Membre de la Section de Chimie de l'Académie des Sciences à partir du 6 août 1832, qui devint Président en 1843, puis Secrétaire perpétuel de notre Compagnie en 1868, aurait, d'après une Note de M. E. V. Mc Collum de « The Johns Hopkins University », Baltimore, U. S. A., publiée dans la revue *Science* (1), découvert les vitamines en 1871.

Le Professeur émérite E. V. Mc Collum, dans une lettre récente, nous demande d'en faire part à l'Académie des Sciences.

Dans cet article, dont il nous envoie un tirage à part que nous offrons à la Bibliothèque de l'Académie, il indique que le grand honneur d'avoir conçu le premier l'idée de l'existence de matières nutritives non identifiées appartient à J.-B. Dumas. Dans sa lettre M. Mc Collum nous renseigne ainsi :

« Vous savez que je me suis occupé durant une période de quarante années de l'étude des problèmes de la nutrition. Il était dans mon intérêt pour l'histoire de cette partie de la biochimie de découvrir la succession des idées dans les découvertes sur la nutrition. La plus grande récompense à laquelle ces recherches m'ont amené a été la découverte qu'à la France, patrie de Lavoisier, Fourcroy, Vauquelin, Magendie et Boussingault, qui ont tous contribué à de nouvelles idées en biochimie, revient l'honneur de la découverte de l'existence des vitamines, grâce au grand talent de

---

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(1) *Science*, 118, 1953, n° 3073, p. 632.

J.-B. Dumas. J'espère que vous trouverez plaisir à donner une grande publicité à ce nouvel honneur de votre illustre compatriote. Aucune découverte ne m'a fait plus grand plaisir que cette découverte historique. »

Signé : E. V. Mc COLLUM.

Les biochimistes mentionnés par le savant américain ont tous fait partie de l'Académie des Sciences. : Lavoisier (1743-1794), fondateur de la chimie moderne; Fourcroy (1755-1809) qui fut professeur au Muséum; Vauquelin (1763-1829), professeur au Muséum; Magendie (1783-1855), professeur au Collège de France; Boussingault (1802-1887), agronome et professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Quant à J.-B. Dumas, né à Alais (Gard) le 15 juillet 1800 et mort à Cannes le 11 avril 1884, il fut professeur à la Faculté des Sciences et à la Faculté de Médecine de Paris.

M. Ph. van Tieghem (1839-1914), professeur de botanique au Muséum et devenu Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences en 1908, publia en 1912 un éloge de J.-B. Dumas. Dans cette notice il ne mentionne pas ses travaux sur les microéléments appelés plus tard « vitamines », qui existent dans diverses matières alimentaires et notamment dans le lait.

Ph. van Tieghem nous apprend que Dumas à partir de 1848 cessa de faire des recherches chimiques et devint homme d'État, appelé par Napoléon III comme collaborateur et Ministre de l'Agriculture. A la chute de l'Empire, il reprit ses travaux et n'ayant plus de Laboratoire, il demanda à Louis Pasteur, son ami depuis longtemps, de l'accueillir dans son Laboratoire de la rue d'Ulm et il se mit, avec lui, à l'étude des fermentations et des diastases. Quant à ses leçons sur la *Philosophie chimique,* elles avaient été publiées en français dès 1841.

Je serais très heureux que notre éminent confrère M. Gabriel Bertrand compulse les travaux de J.-B. Dumas et nous dise ce qu'il pense des aperçus sur des microéléments nouveaux donnés par celui-ci en 1871, devançant ainsi N. Lunin, savant esthonien, qui est regardé comme ayant signalé le premier, en 1880, les oligo-éléments organiques qui constituent les vitamines.

Il semble bien que la première personne qui ait exprimé cette conviction soit le distingué chimiste français J.-B. Dumas. Neuf ans avant que Lunin écrivit la déclaration ci-dessus, le 4 mai 1871, Dumas lisait devant la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève une Note *Sur la Constitution du lait et celle du sang* (2) qui était traduite

---

(2) *Arch. Sci. phys. et nat.*, Genève, 1871, 41, p. 105.

et publiée en anglais quelques mois plus tard [3]. Il y décrivait les effets des produits de remplacement de la nourriture sur les enfants durant le siège de Paris. Dumas parlait de la situation critique du peuple de Paris qui manquait alors de « comestibles et combustibles »..., de la rareté du lait et des œufs, cause certaine du décès prématuré d'un grand nombre de jeunes enfants,... et finalement, de l'épuisement de l'approvisionnement en blé, farine et viande, qui rendait la capitulation de Paris inévitable et en marquait le jour précis. On demandait aux savants de trouver d'urgence une inspiration pour obtenir de la chaleur sans combustible, pour faire de la nourriture avec des produits minéraux *sans principes de vie...*, pour reproduire enfin la nourriture essentielle de l'Homme avec des matières non alimentaires.

Parlant des mélanges naturels indéfinis qui constituent cette nourriture essentielle, J.-B. Dumas écrit : « [Ils] contiennent des substances que l'analyse la plus grossière découvre; d'autres moins caractérisées et plus rares qu'une chimie délicate y fait seule connaître; *d'autres enfin et les plus essentielles, peut-être, qui nous échappent encore, soit qu'elles existent en proportions infiniment faibles, soit qu'elles appartiennent à des corps qui n'ont pas été distingués jusqu'ici des autres espèces chimiques... (leurs) moindres traces... peuvent se montrer non seulement efficaces, mais encore indispensables.* »

Ces observations paraissent n'avoir jamais été mentionnées par des chercheurs de la nutrition. Elles semblent apporter la démonstration que Dumas avait soupçonné l'existence de matières nutritives non identifiées qui, auparavant, n'avaient pas trouvé de place dans les conceptions des physiologistes et des chimistes; neuf ans plus tard, Lunin publiait ses conclusions mémorables.

HYDRAULIQUE. — *Condition de stabilité des chambres d'équilibre à montage Venturi.* Note (*) de M. LÉOPOLD ESCANDE.

La condition de stabilité généralement envisagée conduit à une valeur trop faible pour la section limite de la chambre d'équilibre.

Avec le montage de la figure [1], nous appelons P′ la perte de charge pro-

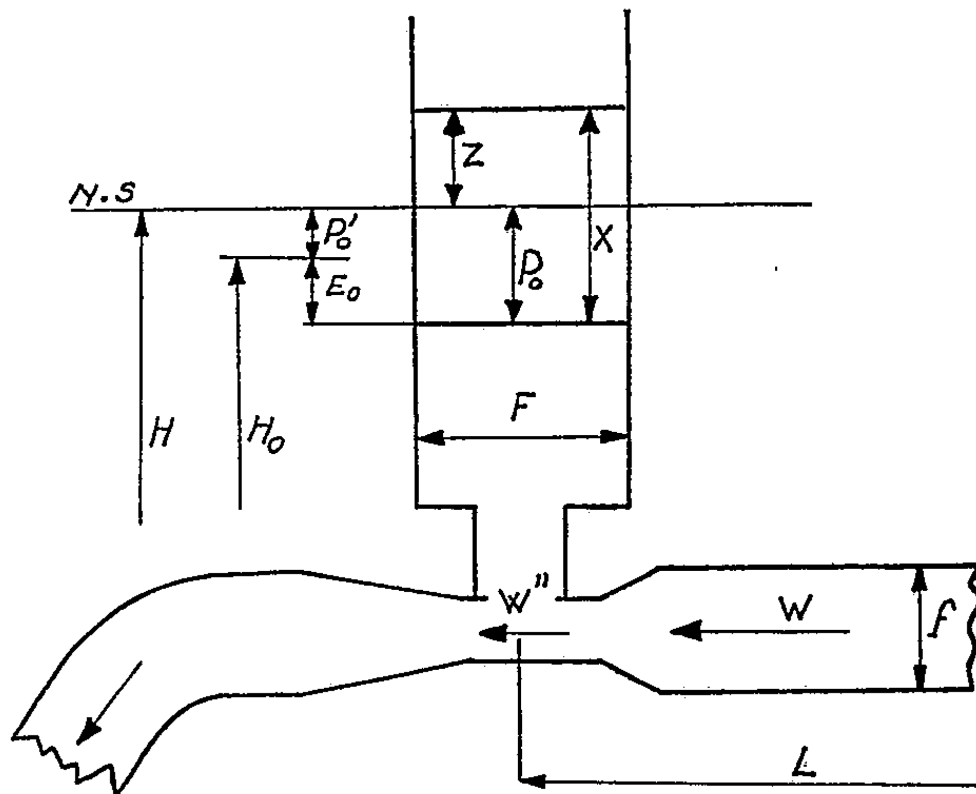
---

(3) *Phil. Mag.*, Londres, août 1871, 42, 5e série, p. 129 (traduction par W. S. Dallas).

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(1) GALAME et GADEN, *Schweizerische Bauzeintung*, Juillet 1927; JAEGER, *Technische Hydraulik*. Verlag Birkhaüser, Basle, 1949.

prement dite dans le canal d'amenée, E la hauteur due à la vitesse au col du Venturi et P la somme $E + P'$, pour une vitesse W dans le tunnel d'amenée, P'_0, E_0, P_0 les valeurs des quantités précédentes pour $W = W_0$ correspondant au régime permanent de débit Q_0.



La formule proposée par divers auteurs, pour le calcul de la section limite F_0, s'écrit, avec les notations classiques :

$$F_0 = \frac{W_0^2}{2g} \frac{Lf}{(H_0 + 2E_0)(P'_0 + E_0)}. \tag{1}$$

Cette formule n'est pas entièrement correcte comme nous allons le montrer. En effet, si l'on pose

$$e = \frac{E}{Z_*}, \qquad e_0 = \frac{E_0}{Z_*} \qquad \text{et, par suite} \qquad e = e_0 w^2,$$

la condition imposée par le régulateur :

$$Q_0 H_0 = Q(H_0 + X - E_0 + E)$$

donne, en effectuant les calculs avec les mêmes approximations que pour la formule de Thoma, en se limitant au cas des petites oscillations :

$$u = \frac{U}{U_0} = \frac{Q}{Q_0} = \frac{h_0}{h_0 + x - e_0 + e} = 1 - \frac{x}{h_0} + \frac{e_0}{h_0} - \frac{e}{h_0},$$

$$w = v + u = 1 + v - \frac{x}{h_0} + \frac{e_0}{h_0} - \frac{e}{h_0};$$

$$e = e_0 w^2 = e_0\left(1 + 2v - \frac{2x}{h_0} + \frac{2e_0}{h_0} - \frac{2e}{h_0}\right);$$

d'où l'on tire, en remarquant que $v = (1/2\pi)(dx/dt')$:

$$e = e_0\left(1 + 2v - \frac{2x}{h_0}\right) = e_0\left(1 + 2\frac{1}{2\pi}\frac{dx}{dt'} - \frac{2x}{h_0}\right),$$

$$u = 1 - \frac{x}{h_0}, \qquad w = 1 + \frac{1}{2\pi}\frac{dx}{dt'} - \frac{x}{h_0}.$$

L'équation des forces vives entre grandeurs relatives :

$$v\frac{dv}{dz} + \frac{1}{2\pi}\frac{du}{dt'} + z + p = 0$$

donne alors, tous calculs faits :

$$\frac{d^2x}{dt'^2} + 2\pi\left[-\frac{1}{h_0} + 2(p'_0 + e_0)\right]\frac{dx}{dt'} + 4\pi^2\left[1 - \frac{2(p'_0 + e_0)}{h_0}\right]x = 0.$$

Dans le cas pratique où l'équation caractéristique a ses racines imaginaires, la condition d'amortissement des oscillations s'écrit :

$$-\frac{1}{h_0} + 2(p'_0 + e_0) > 0$$

ou

$$(2) \qquad F > F_0 = \frac{W_0^2}{2g}\frac{Lf}{H_0(P'_0 + E_0)}.$$

Nous avons établi cette relation à propos du projet d'une chambre d'équilibre de très grandes dimensions, pour laquelle on a

$$H = 10\,\text{m}; \qquad P'_0 = 0{,}524\,\text{m}; \qquad E_0 = 1{,}48\,\text{m}.$$

L'écart entre les valeurs fournies par les relations (1) et (2) s'élève, dans ce cas, à 22 %.

Remarque. — Dans le cas exceptionnel d'une très basse chute, le terme $2e_0$ peut avoir une valeur notable vis-à-vis de h_0 : il est facile de voir, par un calcul plus approché, que la condition de stabilité (2) demeure entièrement valable dans ce cas, comme l'a montré M. Gruner.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Recherches nouvelles sur la structure colloïdale ultramicroscopique du cytoplasme vivant.* Note de M. **Paul Becquerel.**

Ce n'est pas un mélange de particules colloïdales de glucides, de lipoïdes, de protéines dans de l'eau minéralisée mais une organisation de chaînes ramifiées en perpétuelle transformation, amicroniques, anisotropes où prédomine l'électricité négative pendant la vie, puisque leur pH 7,5 passe à 5 à la mort, ce que met en évidence la coloration *post mortem* par mon réactif rouge neutre, bleu de méthylène, vésuvine.

Depuis quelques années, de nombreux travaux ont été publiés sur la morphologie submicroscopique du protoplasma, avec l'aide de l'ultramicroscope, du microscope à contraste de phases et du microscope élec-

tronique, je me suis alors demandé si les résultats que j'avais déjà obtenus étaient encore valables et je me suis remis à les contrôler, d'abord sur la cellule épidermique de l'*Allium Cepa* et puis sur divers organismes.

Déjà à l'observation directe aux grossissements (2 000), j'ai constaté son homogénéité apparente et son extrême fluidité manifestées par des courants qu'on n'avait pas encore signalés. En effet, dans les grandes cellules âgées où le protoplasme pariétal n'entoure plus qu'une vacuole centrale, le cytoplasme coule en veines liquides semi-fluides, dans tous les sens allant vers le noyau ou en revenant. Ces courants se maintiennent pendant près de huit jours sous le microscope même lorsque lescellules de l'épiderme sont observées, sans eau, directement entre lame et lamelle. Les veines liquides cytoplasmiques se superposent et s'anastomosent entre elles. Leurs courants contigus sont parfois en sens inverse, ce qui se remarque facilement par le déplacement des grains de lipoïdes circulant dans des directions opposées.

La disposition des veines cytoplasmiques liquides change à chaque instant. Il arrive souvent qu'elles traversent la grande vacuole centrale pour aller rejoindre le cytoplasme de la paroi opposée. On voit dans leur intérieur, comme dans un tube de verre, passer les grains de lipoïdes, les mitochondries, les plastes, les chondriocontes. La chaleur accélère la vitesse des courants jusqu'à 60°. Les vapeurs d'éther et de chloroforme les suppriment. Après leur évaporation ils reprennent. Le cytoplasme semi-fluide est donc d'une extrême sensibilité. Maintenant si nous observons la même préparation sur le fond noir d'un condensateur cardioïde de Siedentopf avec un puissant éclairage d'une lampe ponctuelle comme nous l'avons fait en 1923, *nous constatons que le cytoplasme paraît optiquement vide.* Sa couche pariétale ainsi que son réseau de veinules disparaissent complètement sur le fond noir. On ne voit plus que les grains de lipoïdes comme des boules lumineuses circuler sur le fond noir. Puis on perçoit avec peine dans certaines cellules le contour très faiblement lumineux des masses noires des plastes, des mitochondries, des chondriocontes flexueux se mouvoir autour du noyau granuleux opalescent.

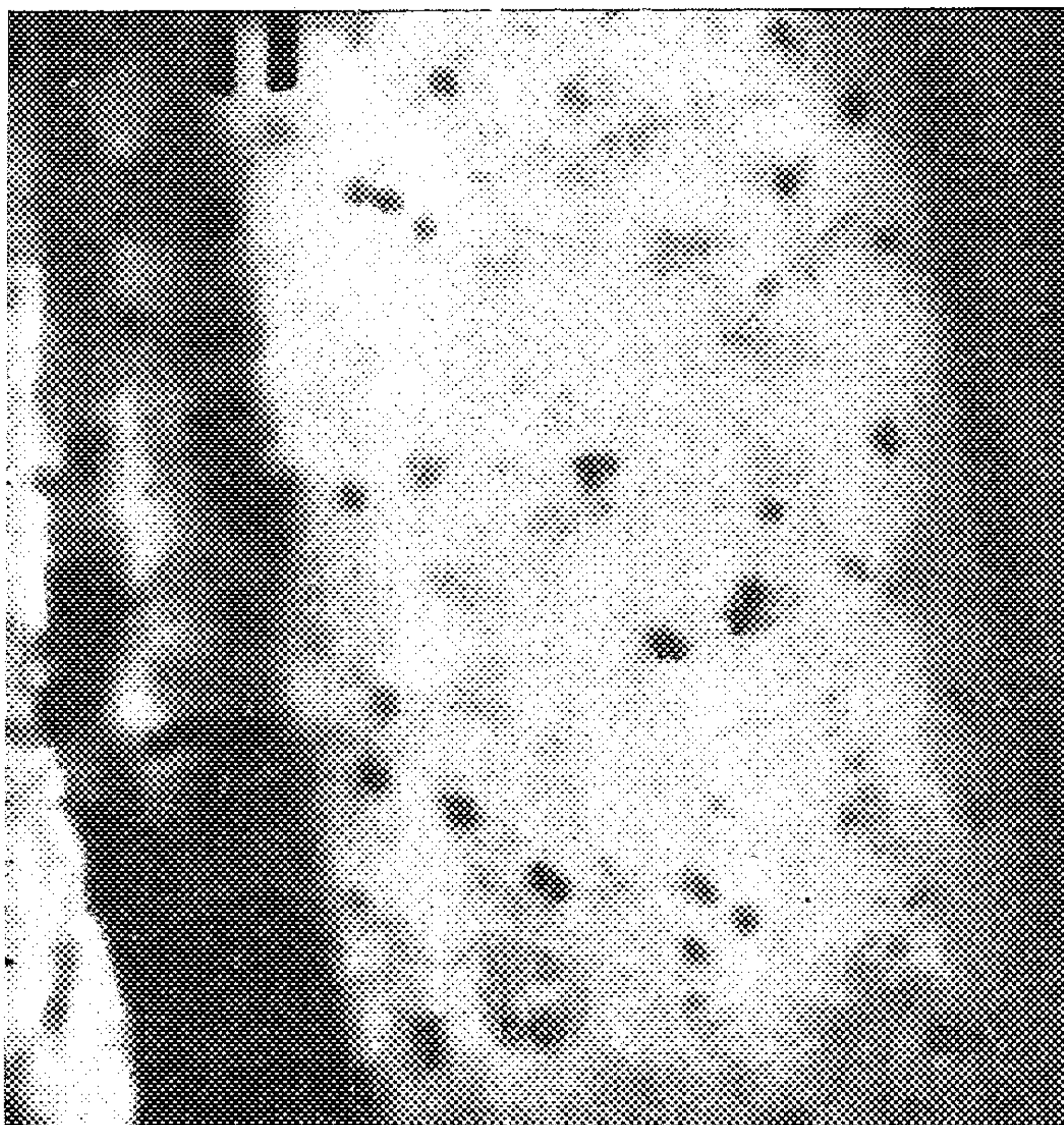
Bien que le contestent encore de nombreux observateurs, ayant probablement examiné du cytoplasme altéré, le cytoplasme vivant, dans ces conditions, est *incontestablement une substance colloïdale fluide anisotrope paraissant optiquement vide constituée d'un complexe d'amicrons en chaînes ouvertes et globules isolés amicroniques, c'est-à-dire sans structure amicroscopiquement visible* puisque les objets plus petits que les longueurs d'ondes lumineuses commençant à 0,2 μ ne les réfléchissent pas [1]. Les

---

[1] *Comptes rendus* 176, 1923, p. 601.

microns amicroscopiquement visibles n'apparaissent qu'au moment de la coagulation, c'est-à-dire de l'altération physique et chimique irréversible du cytoplasme vivant. Quand la nécrobiose débute, le cytoplasme devenant légèrement opalescent s'immobilise. Bientôt les microns en s'agglutinant donnent de gros granules qui s'agglomèrent en une gelée lumineuse blanchâtre ayant une structure spongieuse vacuolaire visible.

Le cytoplasme est mort. *Cet hydrogel homogène d'émulsoïde ou gliode s'est transformé en un gel micronique hétérogène irréversible.*



Épiderme d'oignon vivant. G. : 5000 (microscope électronique). Mais pendant la photographie il a été porté à 700° C. On entrevoit les chaînes protéiques amicroniques se décomposant. Globules noirs de lipoïde.

Mais il y a un fait plus important que nous avons mis en évidence. Le cytonucléoplasma vivant pour accomplir ses oxydoréductions, se trouve dans un état électrique particulier. Il a ses particules amicroniques en chaîne ou isolées en suspension dans l'eau, *chargées d'électricité négative*, au pH 7,5 où les ions OH^- l'emportent sur les ions H^+. Nous n'avons pas encore expliqué ce phénomène capital, absolument nécessaire à la manifestation des phénomènes physicochimiques de la vie cellulaire. Je l'ai démontré expérimentalement en l'observant dans un réactif formé d'un

mélange équimoléculaire de rouge neutre, bleu de méthylène, de vésuvine en dissolution au 1/10 000e dans de l'eau de source ([2]).

Tant que le cytonucléoplasma est en vie, il n'y a aucune coloration effective, les particules colorantes chargées d'électricité négative ne peuvent être adsorbées par les macromolécules lipoprotéidiques en chaînes ou isolées du cytoplasma et du noyau où domine l'électricité négative. Mais aussitôt que l'organisation cinématique invisible des particules colloïdales, du cytoplasma est détruite par une blessure de la cellule, un écrasement, un poison ou de l'alcool absolu, le potentiel électrique change. Les particules protoplasmiques en coagulant se chargent d'électricité positive. Alors elles adsorbent les particules colorantes chargées d'électricité négative. Elles deviennent bleues avec un peu de vert. Le pH passe à 5. Le milieu devient acide. On assiste au microscope à la désorganisation du protoplasma, à la destruction des membranes plasmique, nucléaire, vacuolaire, périplastidaire, à la perte de leur pouvoir osmotique, c'est-à-dire de leur hémiperméabilité.

Il n'y a plus de réactions physiques et chimiques interfaciales, comme l'ont montré les belles recherches de Henri Devaux. C'est la mort cellulaire. Cette coloration du protoplasma mort se retrouve dans toutes les cellules végétales et animales, dans les Algues, les Mousses, les Protozoaires, les animalcules reviviscents. Elle démontre que l'état colloïdal micronique visible du protoplasma mort coagulé, n'a pas les mêmes propriétés physiques et chimiques que l'organisation colloïdale ultramicroscopique amicronique cinématique du cytoplasme vivant.

PHYTOPATHOLOGIE. — *De l'effet du pyramidon sur les cellules végétales.* Note (*) de M. **Ernst Gäumann.**

Quelques toxines de flétrissement et quelques antibiotiques sont nocifs à la perméabilité élective du plasma et des couches ectoplasmiques des cellules végétales, et ceci dans une telle proportion que les matières osmotiquement actives sont libérées de l'intérieur des cellules. C'est un fait connu de la médecine d'autre part que le pyramidon et d'autres antipyrétiques ont des effets opposés dans le corps des animaux à sang chaud, c'est-à-dire qu'ils étanchent les capillaires, donc diminuent la perméabilité. Aussi nous demandons-nous si ces substances abaissent également la perméabilité des tissus végétaux. Si tel était le cas elles seraient les antagonistes des

([2]) On a dit que les particules ne sont pas visibles parce qu'elles se trouvent dans un milieu ayant le même indice de réfraction, mais on ne l'a pas démontré.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

toxines de flétrissement quant à leur effet. Ce pourrait être le point de départ d'une thérapeutique interne.

Malheureusement la question posée a été dépassée par les événements; en effet le pyramidon a des effets différents selon les plantes examinées; cependant en aucun cas l'étanchement ne se fait d'une manière simple.

Chez les plants de tomates (*Solanum Lycopersum* L.) la perméabilité ne change pas du tout, mais la puissance de succion du continu cellulaire augmente passagèrement.

Dans les tissus de betteraves rouges (*Beta vulgaris rubra*) le pyramidon provoque une augmentation fortement pathologique de la perméabilité.

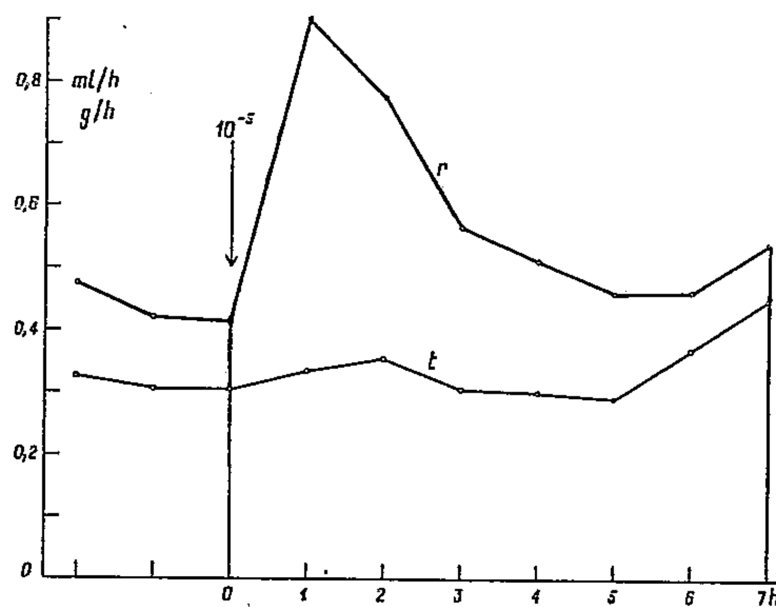


Fig. 1.

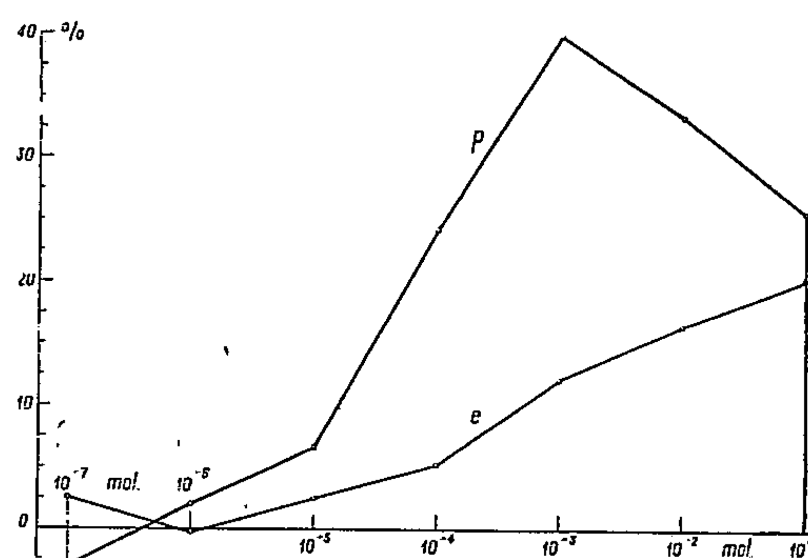


Fig. 2.

Fig. 1. — Moyenne du régime aqueux de plants de tomates coupés, transportés de l'eau courante dans une solution de pyramidon de 10^{-5}M; le changement a eu lieu où l'indique la flèche. *Abscisses* : durée de l'expérience en heures, *Ordonnées :* absorption de l'eau (courbe *r* en ml par heure); transpiration (courbe *t* en g/h).

Fig. 2. — La sortie moyenne d'anthocyanoside hors des tissus de betteraves rouges, après avoir subi l'action pendant 24 heures de différentes concentrations de pyramidon. *Abscisses :* concentration des solutions de pyramidon. Les *ordonnées* indiquent pour la courbe *p*, la quantité d'anthocyanoside sortie pendant une exposition de 24 h dans les solutions de pyramidon, pour la courbe *e* la quantité d'anthocyanoside sortie après traitement de 24 h par les différentes concentrations de pyramidon.

a. Le comportement des plants de tomates. — Des plants de tomates sont transportés à l'endroit de la flèche (*fig.* 1) de l'eau courante dans une solution de pyramidon, concentration 10^{-5} M (M = concentration molaire). Ils montrent pendant 1 h une forte augmentation de l'absorption d'eau (courbe *r*). Par contre la transpiration (courbe *t*) reste inchangée. Le pyramidon a ainsi augmenté passagèrement la puissance de succion du contenu cellulaire. Cette augmentation de la succion ne continue plus si la concentration est portée à 10^{-2} M, c'est-à-dire 1000 fois plus forte. L'augmentation passagère de la force de succion est ainsi causée, semble-t-il, par des transformations déclenchées une seule fois dans l'intérieur de la cellule.

Le seuil d'efficacité du pyramidon est réalisé, pour les plants de tomates,

en donnant 0,002 mg/kg de poids vif, ce qui correspond à une concentration globale d'environ 10^{-6} M à l'intérieur des tissus. Pour la dose toxique engendrant des troubles manifestes, il faut compter 2 mg de pyramidon par kilogramme de poids vif, équivalant à une concentration globale à l'intérieur des tissus de 10^{-3} M. Pour l'Homme la dose thérapeutique est du même ordre de grandeur, c'est-à-dire environ 2 mg/kg de poids vif, ce qui signifie une concentration de pyramidon dans le liquide interne du corps de 10^{-5} à 10^{-3} M, selon le calcul.

b. Le comportement des tissus de betteraves rouges. — Le pyramidon est un violent poison pour les tissus de betteraves rouges. Il n'a aucun effet étanchant sur le plasma, mais au contraire *augmente la perméabilité,* dans le sens d'un relâchement des voies filtrantes ou poreuses. La perméabilité élective des couches ectoplasmiques est attaquée à tel point que l'anthocyanoside de l'intérieur des vacuoles se trouve libéré et traverse le plasma. Avec des concentrations croissantes de pyramidon cette augmentation de la perméabilité prend différentes valeurs selon les deux modes d'examination : soit l'effet immédiat et l'effet ultérieur.

a. En présence de pyramidon libre et avec une suite de concentrations croissantes, la sortie d'anthocyanosides hors des tissus des betteraves présente une courbe optimale (*fig.* 2 courbe *p*). Elle commence vers la concentration 10^{-7} M, atteint son maximum vers 10^{-3} et redescend jusqu'à 10^{-1} M. Pour une concentration de 10^{-1} M, la sortie pathologique d'anthocyanoside hors des tissus est approchant la même que pour une solution 1000 fois plus diluée (10^{-4} M).

b. Dans l'examen de l'action ultérieure du pyramidon, la sortie d'anthocyanoside dans l'eau distillée augmente proportionnellement à la concentration en pyramidon des solutions utilisées auparavant; la courbe (*fig.* 2, courbe *e*) est presque une ligne droite.

On peut tâcher d'expliquer le tracé contradictoire des courbes de la manière suivante. La détérioration des *couches plasmiques internes,* c'est-à-dire des couches qui limitent et entourent les vacuoles et avec elles l'anthocyanoside dissous dans le suc vacuolaire, est déterminante pour la libération d'anthocyanoside par les tissus des betteraves rouges. Cette nocivité est une fonction linéaire de la concentration croissante du pyramidon (selon la courbe *e*, *fig.* 2) et elle est irréversible.

Pourtant tout l'anthocyanoside qui est ainsi potentiellement libéré par cette modification des couches plasmiques internes n'est pas directement libre. Au contraire, les possibilités de diffusion de l'anthocyanoside sont modifiées par les changements que provoque le pyramidon dans les couches filtrantes externes, notamment dans le plasma et dans la membrane cellulaire. Dans l'espace compris entre les concentrations de pyramidon

de 10^{-7} à 10^{-3} M ces changements vont dans le même sens que les modifications des couches plasmiques internes, notamment dans le sens d'une élévation pathologique de la perméabilité. Pour une concentration de 10^{-3} M l'action du pyramidon change de sens; il s'ensuit maintenant une *étanchéité réversible* et croissante des couches filtrantes externes. C'est pourquoi la quantité d'anthocyanoside qui sort réellement des tissus diminue successivement (courbe *p*, *fig.* 2). Cependant cet effet d'étanchement tardif parvient à réduire l'augmentation pathologique de la perméabilité, mais non plus à l'annuler.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Louis Royer** et **Herbert Harold Read** sont élus Correspondants pour la Section de Minéralogie, en remplacement de MM. *Paul Niggli* et *Alexandre Bigot*, décédés.

CORRESPONDANCE.

M. **Maurice Fréchet** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par le décès de M. *Eugène Bataillon*.

M. **Eugène Aubel** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par le décès de M. *Emmanuel Leclainche*.

L'**Académie des Sciences de Californie** annonce la création à San Francisco d'un Centre international scientifique : **Cooperative Research Foundation**, et exprime l'espoir que des Savants français pourront user des facilités offertes par ce Centre.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Maurice Lugeon*, 1870-1953. Discours prononcés à ses funérailles, le 26 octobre 1953.

2° *Le temps. Bulletin de Noël* 1953, édité par les anciens élèves de l'École Boulle.

3° *Jacques Cartier et la « Grosse maladie »*.

4° *Anales de la clinica medico forense de Madrid. Palacio de justicia.* Directeur : MANUEL PEREZ DE PETINTO Y BERTOMEU. N° 11, Junio 1953.

5° *Jahrbuch der technischen Hochschule Hannover.* Im Auftrage des Rektors herausgegeben von OTTO FLACHSBART, GOTTHARD HAFERKORN und GERHARD SIMONS.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les groupes simples localement compacts.* Note de M. **JEAN PONCET**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur démontre des propriétés de groupes localement compacts qui ne possèdent pas de représentations dans un groupe compact. Le théorème établit l'existence de deux trajectoires de réunion dense dans un certain espace homogène compact attaché à tel groupe. Dans le cas des groupes simples l'auteur prouve qu'il existe un sous-groupe dense engendré par un nombre fini d'éléments.

1. *Notations et définitions.* — Les éléments d'un groupe G seront notés S, X, etc., les classes XH par rapport à un sous-groupe fermé H seront les éléments x de l'espace homogène $H^* = G/H$; la classe H sera l'élément x_0 de H^*.

Si $M \subset H^*$, l'ensemble $N \subset H^*$ de tous les Xx_0 tels que $X^{-1}x_0 \subset M$ sera dit le symétrique de M. Soit $M = Ax_0$, A partie de G : on a $N = HA^{-1}x_0$, qui est donc invariant par H. La réunion et l'intersection de deux symétriques l'un de l'autre sont symétriques. Le symétrique d'un ouvert est ouvert.

2. LEMME. — *Soit* G *un groupe localement compact et connexe ne possédant d'autre représentation que banale dans un groupe compact. Soit* $H^* = G/H$ *un espace homogène compact possédant une mesure invariante par* G. *Alors tout ouvert symétrique* ($= HAx_0$, $A = A^{-1}$ *ouvert dans* G) *est dense dans* H^*.

Démonstration. — On posera mesure de $H^* = 1$. Soit $\varphi \subset L^2$, l'espace fonctionnel hilbertien défini par la mesure invariante sur H^*. On vérifie facilement que l'application $X \to X\varphi = \varphi(X^{-1}t)$ de G dans L^2 est uniformément continue à droite en utilisant le fait que l'ensemble des fonctions (uniformément) continues sur H^* est dense dans L^2.

M étant un ouvert symétrique, soit $C(x)$ sa fonction caractéristique :

$$C(Xx_0) = C(Xx_0^{-1}),$$

d'où il suit que $C(X^{-1}Yx_0)$ ne dépend que des classes x et y de X resp. Y, et donc définit une fonction $C(x, y) = C(X^{-1}Yx_0)$ sur $H^* \times H^*$. De plus :

1° $C(x_0, y) = C(y)$; 2° $C(x, y) = C(y, x)$; 3° $C(Sx, Sy) = C(x, y)$.

Si $x = Xx_0$ est fixe, la fonction $D_x(y) = C(x, y)$ est la fonction caractéristique de XM, donc D_x est intégrable comme fonction de y. Soit V un voisinage de l'unité tel que $\|SD_x - D_x\| \leqq \varepsilon$ pour $S \subset V$. Comme $SD_x = D_{Sx}$, on a aussi $\|D_{Sx} - D_x\| \leqq \varepsilon$, d'où l'on voit que l'application $x \to D_x$ de H^* dans L^2 est continue, donc uniformément continue.

Considérons l'opérateur T défini sur L^2 par

$$T\varphi = \int D_x(y)\varphi(y)\,dy = \int C(x, y)\varphi(y)\,dy.$$

Posant $\psi = T\varphi$, on a, d'après Hölder, $|\psi(Sx) - \psi(x)| \leqq \| D_{Sx} - D_x \| . \| \varphi \|$. La transformée de φ est donc continue sur H^*, autrement dit T est une application de L^2 dans lui-même. Il est hermitien d'après 2°, et la dernière inégalité montre encore qu'il transforme tout ensemble borné de L^2 en une famille de fonctions également uniformément continues. On sait qu'une telle famille, qui est évidemment bornée, a une adhérence compacte dans l'espace L^∞ des fonctions continues métrisé par $\|f - g\|_\infty = \text{Max}\,|f - g|$. Or il en sera de même dans L^2 car l'application canonique $L^\infty \to L^2$ est continue. Il suit de là ([1]) que T est complètement continu.

Supposons M non dense. Alors il n'existe pas de constante réelle c telle que $T\varphi = c\varphi$ presque partout, pour tout $\varphi \subset L^2$. Car soit M' un ouvert non vide dans le complémentaire de M, et soit $C'(y)$ sa fonction caractéristique. Si $\psi' = TC'$, $x = Xx_0$, il vient $\psi'(x) = \text{mes}\, XM \cap M'$. Pour $x = x_0$, $\psi'(x_0) = 0$. Pour $x = Xx_0$ tel que $XM \cap M'$ ne soit pas vide, $\psi'(x) \neq 0$. L'image $\psi'(H^*)$ est un intervalle fermé non nul I sur l'ensemble des réels. Quel que soit le réel c, soit $I' \subset I$ un intervalle fermé non nul ne contenant ni 0 ni c, les seules valeurs que prend $cC'(x)$. Alors $\psi'(x)$ ne sera pas presque partout égale à $cC'(x)$ sur l'image réciproque de I'.

L'opérateur T a $m = \text{mes}.M$ comme valeur propre, les fonctions propres correspondantes étant les constantes sur H^*. Il en a d'autres, sinon $(T - m)$ qui est aussi complètement continu n'aurait que 0 pour valeur propre, d'où il suivrait ([2]) que $(T - m)\varphi = 0$ presque partout, pour $\varphi \subset L^2$, ce qui est exclu si M n'est pas dense. Soit donc $m' \neq m$ une valeur propre de T, et soit $f_i(x)$ une base orthonormée finie des fonctions non constantes de valeur propre m' (F. Rellich, loc. cit.). Les $S^{-1}f_i$ forment une base équivalente. On en déduit un développement $f_i(Sx) = \sum_k U_{ik}(S) f_k(x)$ où les matrices U(S) sont unitaires et définissent une représentation non banale de G dont la continuité est assurée par celle des f_i. Le lemme 2 est donc démontré.

3. Lemme. — G, H, H^* étant comme dans 2, il existe deux ouverts $M_1, M_2 \subset H^*$, symétriques l'un et l'autre, tels que si O_1 est ouvert dans M_1, O_2 ouvert dans M_2, les invariants par H : HO_1 et HO_2 soient denses dans M_1 resp. M_2, donc aussi de réunion dense dans H^*.

Démonstration. — Si l'intersection de deux ouverts symétriques l'un de l'autre n'est jamais vide, celle-ci est dense d'après 2; donc tout ouvert invariant par H,

([1]) F. Rellich, *Math. Ann.*, 110.
([2]) F. Rellich, *Loc. cit.*, th. 5.

comme son symétrique, est dense *a fortiori*, et l'on pourra prendre $M_1 = M_2 = H^*$. Si au contraire il existe deux ouverts symétriques l'un de l'autre HAx_0, $HA^{-1}x_0$ sans point commun, prenons $M_1 = HAx_0$, $M_2 = HA^{-1}x_0$. Alors si O_1 est ouvert de M_1, HO_1 est aussi un ouvert de M_1 et n'a pas de point commun avec son symétrique qu'on peut désigner par $HO'_1 \subset M_2$. La réunion $HO \cup HO'_1$ est dense dans H^* d'après le lemme 2, donc HO_1 doit être dense dans M_1. Même raisonnement pour un ouvert O_2 de M_2.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les espaces de Montel métrisables.* Note (*) de M. **Jean Dieudonné**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Il est démontré dans cette Note que tout espace de Montel métrisable est de type dénombrable.

1. Rappelons qu'on appelle *espace de Montel* un espace localement convexe séparé et tonnelé dans lequel toute partie bornée est relativement compacte [1]. Dans ses travaux sur les espaces de Fréchet [2], A. Grothendieck a posé le problème suivant : *un espace de Montel métrisable* E *est-il nécessairement de type dénombrable* (autrement dit, existe-t-il dans E une partie dénombrable partout dense)? Nous nous proposons de montrer que la réponse à cette question est affirmative.

2. On sait que E peut être plongé dans un produit d'une suite (E_n) d'espaces normés [3]; on peut en outre supposer que $\mathrm{pr}_n(E)$ est identique à E_n. Raisonnons par l'absurde, et supposons que E ne soit pas de type dénombrable; alors il en serait de même de l'un des E_n au moins (un sous-espace d'un produit dénombrable d'espaces métrisables de type dénombrable étant de type dénombrable); supposons que ce soit E_1. Il existerait donc, dans $\mathrm{pr}_1(E)$, un ensemble non dénombrable *borné* A tel que la distance de deux points quelconques de A soit supérieure à un nombre $\delta > 0$. Soit B une partie de E tel que chaque point de A soit la projection d'un point et un seul de B.

Remarquons maintenant que pour tout indice n et toute partie non dénombrable L de E, il existe une partie *non dénombrable* M de L telle que $\mathrm{pr}_n(M)$ soit *borné* dans E_n, puisque E_n est réunion dénombrable d'ensembles bornés. On peut donc définir par récurrence une suite strictement décroissante $B_1 = B$,

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(1) La terminologie est celle de L. Schwartz, *Théorie des distributions*, 1, Paris, 1950, p. 71.

(2) *Voir* un travail intitulé *Sur les espaces* (F) *et* (DF) à paraître dans *Summa Brasiliensis Mathematicæ*.

(3) *Cf.* N. Bourbaki, *Éléments de Mathématique*, livre V : *Espaces vectoriels topologiques*, chap. I-II, Paris, 1953, p. 99, prop. 7.

$B_2, \ldots, B_n, \ldots$ de parties non dénombrables de B, telles que $pr_n(B_n)$ soit borné dans E_n. Cela étant, soit x_n un point de B_n n'appartenant pas à B_{n+1}; comme les x_m d'indice $m \geqq n$ appartiennent à B_n, il est clair que pour tout k, les projections $pr_k(x_n)$ forment une suite bornée dans E_k. La suite (x_n) est donc *bornée* dans E, et l'hypothèse que E est un espace de Montel métrisable entraîne que de cette suite on pourrait extraire une suite convergente dans E. Mais cela est absurde, car la suite des projections d'indice 1 des termes de cette suite serait convergente dans E_1, alors que la distance de deux quelconques de ses points est $\geqq \delta$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une propriété des fonctions de Bessel.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Nous appuyant sur un résultat de Beltrami, nous avons montré que pour une valeur appropriée de la constante C, l'équation intégrale [1]

$$\int_0^{\pi} \varphi\left(\frac{s}{\sin\theta}\right)\frac{d\theta}{\sin\theta} = \psi(s) + C \tag{1}$$

avait pour solution

$$\varphi(s) = -\frac{s}{\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \psi'\left(\frac{s}{\sin\theta}\right)\frac{d\theta}{\sin\theta}.$$

En particularisant le second membre $\psi(s)$, nous allons établir deux relations que satisfont les fonctions $J_1(z)$ de Bessel.

Posons $\psi(s) = \cos^n(1/s)$, n étant un entier positif *pair;* avec ce choix l'équation (1) admet la solution

$$\varphi(s) = -\frac{n}{2\pi s}\int_0^{\pi} \sin\theta \sin\left(\frac{\sin\theta}{s}\right)\cos^{n-1}\left(\frac{\sin\theta}{s}\right)d\theta$$

et comme

$$\cos^{n-1}\left(\frac{\sin\theta}{s}\right) = \frac{1}{2^{n-2}}\left\{\cos\left[(n-1)\frac{\sin\theta}{s}\right] + C_{n-1}^1\cos\left[(n-3)\frac{\sin\theta}{s}\right] + \ldots + C_{n-1}^{\frac{n}{2}-1}\cos\left(\frac{\sin\theta}{s}\right)\right\}$$

il apparaît que l'on a

$$\varphi(s) = -\frac{n}{s2^n}\left[J_1\left(\frac{n}{s}\right) + (n-2)J_1\left(\frac{n-2}{s}\right) + \ldots + \frac{(n-1)(n-2)\ldots(n-k+1)}{k!}(n-2k)J\left(\frac{n-2k}{s}\right) + \ldots + \frac{2(n-1)!}{\left(\frac{n}{2}+1\right)!\left(\frac{n}{2}-1\right)!}J_1\left(\frac{2}{s}\right)\right].$$

---

[1] *Publications scientifiques du Ministère de l'Air*, **242**, 1950, p. 34.

Reportant cette expression de $\varphi(s)$ dans (1), il apparaît facilement que l'on doit prendre $C = -1$.

En définitive, pour n entier positif pair, on parvient à la relation

$$\frac{n}{2^n}\int_0^\pi \left\{ J_1(nz\sin\theta) + \ldots + \frac{(n-1)(n-2)\ldots(n-k+1)}{k!}(n-2k)J_1[(n-2k)z\sin\theta] + \ldots + \frac{2(n-1)!}{\left(\frac{n}{2}+1\right)!\left(\frac{n}{2}-1\right)!}J_1(2z\sin\theta)\right\} d\theta = \frac{1-\cos^n z}{z}.$$

Posant toujours $\psi(s) = \cos^n(1/s)$ mais dans l'hypothèse où n est un entier positif *impair*, un calcul analogue conduit à la relation

$$\frac{n}{2^n}\int_0^\pi \left\{ J_1(nz\sin\theta) + \ldots + \frac{(n-1)(n-2)\ldots(n-k+1)}{k!}(n-2k)J_1[(n-2k)z\sin\theta] + \ldots + \frac{(n-1)!}{\left(\frac{n+1}{2}\right)!\left(\frac{n-1}{2}\right)!}J_1(z\sin\theta)\right\} d\theta = \frac{1-\cos^n z}{z}.$$

Pour $n = 1$, on retrouve le résultat classique [2]

$$\int_0^\pi J_1(z\sin\theta)\,d\theta = 2\frac{1-\cos z}{z},$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations aux dérivées partielles à coefficients constants. 2. Équations avec second membre.* Note de M. **Bernard Malgrange**, transmise par M. Jean Leray.

On montre en particulier ceci : 1° D étant un opérateur différentiel à coefficients constants et φ une fonction indéfiniment différentiable, il existe ψ indéfiniment différentiable tel que $D\psi = \varphi$. 2° T étant somme finie de dérivées de fonctions continues, il existe S somme finie de dérivées de fonctions continues telle que $DS = T$. 3° Si D est elliptique, si T est une distribution, il existe une distribution S telle que $DS = T$.

On garde les notations des paragraphes 1 et 3 de la Note précédente [1]. Soit U une distribution telle que $\check{T} \star U = \delta$. U est somme de dérivées d'ordre k de fonctions continues.

1. *Espaces $\mathcal{E}$ et $\mathcal{E}'$.* — $\mathcal{E}$ est l'espace des fonctions indéfiniment dérivables $\mathcal{E}'$ son dual (espace des distributions à support compact).

THÉORÈME 1. — *L'application $\varphi \to T\star\varphi$ de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{E}$ est un homomorphisme (topologique) sur.*

---

(2) WATSON, *Theory of Bessel Functions*, p. 374.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1620.

L'application $S \to \check{T} \star S$ est biunivoque de $\mathcal{E}'$ dans $\mathcal{E}'$ (grâce au théorème de Paley-Wiener). $\mathcal{E}$ étant un espace du type $\mathcal{F}$ (2), il suffit donc de démontrer que, dans $\mathcal{E}'$, l'intersection de $\check{T} \star \mathcal{E}'$ avec toute partie bornée faiblement fermée est faiblement fermée.

On sait que des distributions formant un ensemble borné dans $\mathcal{E}'$ ont leurs supports contenus dans un même compact (3).

Le théorème résulte alors immédiatement de la formule $(\check{T} \star S) \star U = S$ et des propriétés de support de la convolution (4).

Remarque. — $S \to \check{T} \star S$ est un isomorphisme faible de $\mathcal{E}'$ dans $\mathcal{E}'$. Comme $\mathcal{E}$ est un espace $\mathcal{F}$ de Schwartz (5), c'est aussi un isomorphisme fort.

2. *Espaces $\mathcal{D}$ et $\mathcal{D}'$.* — $\mathcal{D}$ (resp $\mathcal{D}^s$) est l'espace des fonctions indéfiniment dérivables à support compact (resp. s fois continûment différentiables à support compact) et $\mathcal{D}'$ son dual (resp. $\mathcal{D}'^s$) est l'espace des distributions (resp. des distributions d'ordre s). On pose $\mathcal{D}'_F = \bigcup_{s=1,2,\ldots} \mathcal{D}'^s$ (espace des distributions d'ordre fini).

PROPOSITION 1. — *Soit* E *un espace* $\mathcal{LF}$, E_n *une suite de définition de* E; *soit* K *un convexe* $\subset$ E *tel que* $K \cap E_n = K_n$ *soit compact quel que soit n. Tout* $V \subset K$ *convexe contenant zéro, tel que les* $V \cap K_n$ *soient des ouverts dans* K_n *est un voisinage de zéro dans* K.

LEMME. — Soit W_n un voisinage convexe ouvert de zéro dans E, tel que $W_n \cap K_n \subset V \cap K_n$; pour tout ε_n, $0 < \varepsilon_n < 1$, il existe W_{n+1} voisinage convexe ouvert de zéro dans E tel que :

1° $$W_{n+1} \cap K_{n+1} \subset V \cap K_{n+1}$$

2° $$W_{n+1} \cap E_n \supset [W_n(1-\varepsilon_n)] \cap E_n.$$

Preuve du lemme. — Soient U_i tous les voisinages convexes ouverts de zéro dans E qui vérifient 2°; supposons qu'aucun U_i ne vérifie 1°. Les $\overline{U}_i \cap K_{n+1} \cap \complement V$ sont des compacts dont toute intersection finie est non vide; ils ont donc un point commun x; $x \in E_n$, car tout voisinage convexe de $W_n \cap E_n$ dans E contient x. D'autre part, $W_n(1-\varepsilon_n)$ est un U_i, donc $x \in \overline{W}_n(1-\varepsilon_n)$.

Donc $x \in \overline{W}_n(1-\varepsilon_n) \cap K_n \subset W_n \cap K_n \subset V \cap K_n$. Ceci est absurde, car $x \in \complement V$.

(2) J. DIEUDONNÉ et L. SCHWARTZ, *Ann. Inst. Fourier*, 1949, p. 61-101; théorème 7 et corollaire du théorème 5.

(3) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, chap. 3, p. 90.

(4) J.-L. LIONS, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1530.

(5) Pour la notion d'espace de Schwartz, *cf.* GROTHENDIECK, *Sur les espaces du type* $\mathcal{F}$ *et* $\mathcal{DF}$ (à paraître).

Le lemme étant démontré, il suffit de choisir les ε_n de manière que $\prod_{n=1}^{+\infty}(1-\varepsilon_n)=a>0$ et de construire les W_n par récurrence. $W=\bigcap_{n=1,2,\ldots} W_n$ est un voisinage de zéro dans E et $W\cap K\subset V\cap K$, d'où la proposition.

Proposition 2. — *On peut trouver k' possédant la propriété suivante : si des φ_i sont dans $\mathcal{E}'$ et si les $\check{T}\star\varphi_i$ sont dans $\mathcal{D}^{s+k}$ et y convergent fortement vers zéro, les φ_i sont dans $\mathcal{D}^s$ et y convergent fortement vers zéro.*

Lorsque les φ_i gardent leurs supports dans un compact fixe, cette propriété est immédiate (raisonnement analogue à celui du paragraphe 1), avec $k'=k$.

Il suffit alors d'appliquer la proposition 1 à $E=\mathcal{D}^{s+k}$ et k voisinage convenable de zéro dans $\mathcal{D}^{s+k+1}$. [Les K_n seront compacts en vertu du théorème d'Ascoli [6]]. On aura : $k'=k+1$.

De la proposition 2, on déduit par dualité :

Théorème 2. — $T\star\mathcal{D}'_F=\mathcal{D}'_F$.

Remarques. — 1° $\check{T}\star\mathcal{D}$ est fermé dans $\mathcal{D}$ (pour la topologie de $\mathcal{D}$ et même pour la topologie induite sur $\mathcal{D}$ par $\mathcal{E}'$); en effet, si des $\check{T}\star\varphi_i$ tendent vers ψ dans $\mathcal{E}'$, $\psi\in\mathcal{D}$, on a $\psi=\check{T}\star\varphi\in\mathcal{E}'$ (théorème 1); et alors $\varphi=U\star\psi$, donc $\varphi\in\mathcal{D}$.

2° Les démonstrations des théorèmes 1 et 2 reposent seulement sur l'hypothèse suivante : pour tout ouvert borné σ de R^m, il existe U, dérivée d'ordre k d'une fonction continue, avec $\check{T}\star U=\delta+S$, S étant une distribution dont le support ne rencontre pas σ.

3° Les théorèmes 1 et 2 sont également valables dans tout ouvert convexe, si T est un opérateur différentiel.

Problème. — *Est-il vrai que* $T\star\mathcal{D}'=\mathcal{D}'$?

3. *Opérateurs elliptiques.* — T, opérateur différentiel, sera dit *elliptique* si tout U satisfaisant à $T\star U=V$ est indéfiniment différentiable dans tout ouvert où V est indéfiniment différentiable.

Prenons alors U tel que $T\star U=\delta$. U est indéfiniment différentiable en dehors de l'origine. Si $\alpha\in\mathcal{D}$, $\alpha=1$ au voisinage de 0, $\varpi=\alpha U$ sera une *paramétrix*, c'est-à-dire $T\star\varpi=\delta+\varphi$, $\varpi\in\mathcal{E}'$, $\varphi\in\mathcal{D}$.

Soit $V\in\mathcal{D}'$. $T\star(V\star\varpi)=V+\varphi\star V$. Comme $\varphi\star V\in\mathcal{E}$, il existe $\psi\in\mathcal{E}$ tel que $T\star\psi=\varphi\star V$. Alors $W=V\star\varpi-\psi$ vérifie $T\star W=V$. Donc :

Théorème 3. — *Si* T *est un opérateur différentiel elliptique (à coefficients constants),* T *possède une paramétrix, et* $T\star\mathcal{D}'=\mathcal{D}'$.

(6) Cf. *Théorie des distributions*, chap. 3, p. 71.

GÉOMÉTRIE. — *Un théorème sur les espaces harmoniques.* Note de Mlle **Josette Renaudie**, présentée par M. Joseph Pérès.

Si une variété riemannienne V_n, de classe C^∞, à métrique définie positive, est telle que, pour tout point m_0 lui appartenant, le groupe des isométries locales laissant m_0 invariant soit transitif par rapport aux directions issues de m_0, cette variété est complètement harmonique.

1. Soit V_n une variété riemannienne de dimension n, de classe C^∞, à métrique définie positive, m_0 un point de V_n, r la distance géodésique du point courant m à m_0, Ω la quantité $(1/2)r^2$.

La variété V_n sera dite harmonique en m_0 s'il existe une fonction $f(\Omega)$ telle que [1]

$$\Delta_2\Omega = f(\Omega). \tag{1}$$

Alors d'après [2], $f(\Omega)$ est analytique en m_0 et $f(0) = n$.

V_n est complètement harmonique si la propriété précédente a lieu pour tout point m_0 de la variété.

Soient θ^i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ les composantes par rapport à un repère fixé d'origine m_0 du vecteur unitaire tangent en m_0 à la géodésique m_0m. Les coordonnées normales de m par rapport à ce repère sont

$$x^i = \theta^i r \qquad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

Désignons par $u^a (a = 1, 2, \ldots, n-1)$ un système de coordonnées locales sur la sphère. En coordonnées polaires géodésiques (u^a, r), l'élément linéaire de V_n est de la forme.

$$ds^2 = dr^2 + \gamma_{ab}(r, u)\, du^a\, du^b.$$

Supposons maintenant V_n harmonique en m_0, alors d'après [1].

$$\Delta_2 r = \frac{\partial}{\partial r}\log\sqrt{\gamma} = h(\Omega) = \Phi(r).$$

Traduisons ceci dans le système de coordonnées normales (x^i) de discriminant g :

$$\log\sqrt{g} = \mathrm{H}(\Omega) + \mathrm{K}_0(x^i), \tag{2}$$

$\mathrm{K}_0(x^i)$ est une fonction homogène de degré o par rapport aux x^i et $\mathrm{H}(\Omega)$ est *régulière pour* $\Omega = 0$. Il s'ensuit, si l'on écrit (2) pour $\Omega = 0$:

$$\log\sqrt{g_0} \equiv \mathrm{K}_0(x^i)$$

où $g_0 = |g_{ij}|_0$ est la valeur de g au point m_0.

(1) *Voir* A. Lichnerowicz, *Bull. Soc. Math. France*, 72, 1944, p. 1-23; *Conférence au colloque de Louvain*, 1953 (sous presse).

(2) Hadamard, *Leçons sur le problème de Cauchy*, Gauthier-Villars, Paris, 1932.

Finalement :

$$\log \frac{\sqrt{g}}{\sqrt{g_0}} = \mathrm{H}(\Omega),$$

g n'est donc fonction que de Ω. Inversement si g dépend seulement de Ω, $\Delta_2 \Omega$ n'est fonction que de Ω et l'espace est harmonique en m_0.

THÉORÈME 1. — *Pour qu'une variété riemannienne de classe C^∞, à métrique définie positive soit harmonique en un point m_0, il faut et il suffit que, pour tout système de coordonnées normales d'origine m_0, le discriminant ne dépende que de la distance géodésique r de m_0 au point courant m.*

2. Soit V_n une variété riemannienne, de dimension n, de classe C^∞, a métrique définie positive, telle que par tout point m_0 appartenant à la variété, le groupe des isométries locales laissant m_0 invariant soit transitif par rapport aux directions issues de m_0.

Soient θ et θ' deux vecteurs unitaires tangents en m_0 à V_n, m et m' les points d'intersection avec la sphère de centre m_0 et de rayon r des géodésiques tangentes en m_0 respectivement à θ et θ'; elle amène m en m'. L'hypothèse précédente est donc équivalente à la suivante : il existe une isométrie locale laissant m_0 invariant et transformant un point m de la sphère géodésique de centre m_0 et de rayon r en un point quelconque m' de cette même sphère.

Choisissons en m_0 un repère orthogonal. Notons x^i les coordonnées normales de m par rapport à ce repère, x'^i celles de m'. La transformation de m en m' s'écrit : $x^j = a^j_{i'} x'^i$. Elle est telle que les longueurs $m_0 m$ et $m_0 m'$ sont égales donc

$$2\Omega = \sum_{i=1}^{n} (x^i)^2 = \sum_{j'=1}^{n} (x'^j)^2,$$

ce qui entraîne dét. $|a_{i'}|^2 = 1$. Écrivons de plus que c'est une isométrie :

$$ds^2 = g_{ij}(m)\, dx^i\, dx^j = g_{i'j'}(m')\, dx^{i'}\, dx^{j'},$$

alors

$$g_{kl}(m') = a^i_{k'} a^j_{l'} g_{ij}, \qquad \text{d'où} \qquad g(m') = g(m);$$

$g(m)$ étant le discriminant de la métrique au point m.

$g(m) = g(\Omega, \theta)$ a donc la même valeur quel que soit θ pour une valeur arbitrairement fixée de Ω; g ne dépend que de Ω.

D'où, d'après le théorème 1, la variété V_n est harmonique en tout point m_0 c'est-à-dire complètement harmonique

THÉORÈME 2 ([3]). — *Si une variété riemannienne V_n de classe C^∞, à métrique définie positive est telle que, pour tout point m_0 lui appartenant, le groupe des*

([3]) Une propriété analogue a été établie par M. T. J. Willmore, avec des hypothèses globales, T. J. WILLMORE, *Colloque international de Strasbourg*, 1953 (sous presse).

isométries locales laissant m_0 invariant soit transitif par rapport aux directions issues de m_0, cette variété est complètement harmonique.

Si le groupe connexe d'isotropie locale de V_n agit transitivement et effectivement sur la sphère de dimension $(n-1)$ et est différent de $SO(n)$, on obtient un espace complètement harmonique qui n'est pas localement à courbure constante.

Je reviendrai ultérieurement sur le cas des espaces à métrique indéfinie.

CINÉMATIQUE. — *Rotations inverses, ou différentielles, par interférence de mouvements sinusoïdaux.* Note de M. **Francis Myard**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'Auteur montre comment, *sans engrenages*, obtenir l'inversion des mouvements rotatifs, ou leur demi-vitesse; et, d'une façon générale, des différentiels mécaniques satisfaisant au cas particulier : $(w-u)/(w'-u)=-1$ de la relation de Willis.

Imaginons dans le plan oxy, et orientées parallèlement à ox deux sinusoïdes identiques S_1, S_2, d'amplitude a.

Et supposons qu'à l'instant originel t_0 elles soient placées en phase par rapport à l'axe oy; la première ayant pour équation

$$y=m+a\cos x,$$

et la seconde

$$y=n+a\cos x.$$

Donnons alors à S_1, par exemple, la vitesse de translation $+w$; et, simultanément, à S_2 la vitesse de translation $-w$; ces « vecteurs-vitesse » instantanés w, étant parallèles à ox.

On voit que, dans un tel mouvement, les points successifs A_1 d'intersection de S_1 avec oy auront pour ordonnées successives

$$y_1=m+a\cos wt;$$

tandis que, d'une façon concomitante, les points A_2 (intersections successives de S_2 avec oy) auront pour ordonnées

$$y_2=n+a\cos(-wt), \qquad \text{D'où} \quad y_1-y_2=A_1A_2=(m-n)=\text{const.}$$

(Résultat qui, d'ailleurs, est visible géométriqnement.)

Dès lors, on comprend que le tronçon de droite A_1A_2, de longueur constante, va être animé, le long de oy, de translations rectilignes alternatives, à loi sinusoïdale d'amplitude a.

Si donc, on produit, par un *phénomène de rotation approprié* autour d'un axe géométrique T, et dans un sens ou l'autre, la sinusoïde mobile S_1; et qu'on utilise un semblable phénomène, autour de ce même axe T, pour obtenir la sinusoïde mobile S_2, on comprend, aussitôt, qu'en liant, en position correcte

ces deux sinusoïdes par un tronçon rectiligne glissant de longueur invariable, et assujetti à se déplacer suivant *ov*, on les rendra interférentes; action se traduisant (dans les régions de réversibilité) par les rotations inverses et homocinétiques autour de l'axe commun T des deux éléments générateurs de chaque sinusoïde S_1 et S_2 (tandis que le passage des points-morts peut être résolu en doublant, avec un décalage angulaire opportun, le dispositif de conjonction dont il vient d'être question).

La création de chaque sinusoïde par le fait de mouvements tournants autour d'un axe commun T est possible de plusieurs manières. En voici deux : 1° Emploi d'un plan oblique P à inclinaison constante par rapport à T, et tournant autour de cet axe; alors que ce plan P coupe un axe fixe *oy* parallèle à T. Il est facile de voir, qu'en ces conditions, le point mobile d'intersection entre P et *oy* est mû sinusoïdalement en fonction des rotations autour de T. 2° Emploi d'un excentrique à cadre.

Dans le premier cas, les deux sinusoïdes interférentes et à déplacements inverses procèdent comme étant, chacune, enroulées sur un cylindre de révolution d'axe commun T et tangent au plan *oxy* (l'axe *oy* étant, donc, parallèle à T). Tandis que, dans le second cas, elles apparaissent comme naissant dans un même plan normal à T et qui est le plan *oxy* (l'axe *oy* rencontrant T est donc, cette fois, perpendiculaire à T autour duquel s'exercent les deux rotations de sens contraires). Et, ici, le tronçon rectiligne de liaison interférentielle est de longueur nulle (car, on le conçoit, il se réduit à un point).

Complémentairement à un petit appareil illustrant la première d'entre elles, l'Auteur a réalisé l'étude complète et constructible de ces deux solutions qui, conduisent ainsi, chacune, à un inverseur mécanique *sans engrenages*. Mais la première lui paraît tout particulièrement susceptible de donner une machine destinée aux transmissions de couples élevés (contacts s'opérant par larges surfaces relatives; mouvements louvoyants aux endroits transmetteurs de puissance; équilibrage mathématique des réactions axiales à l'intérieur même de la matière).

A remarquer que de tels mécanismes constituent, également, des différentiels sans engrenages, car l'élément médian qui porte les tronçons de droites à glissements alternatifs peut être, lui aussi, en rotation autour de l'axe commun T. Entre autre, si la rotation d'un des deux éléments générateurs de sinusoïdes est nulle, l'autre élément conjugué aura la vitesse double de celle donnée à l'élément rotatif médian.

Cette conception des différentiels sans engrenages s'ajoute à celle que, dans un autre domaine (l'hydraulique), représente le « Principe de similitude hydro-mécanique » décelé, naguère ([1]), par l'Auteur de la présente Note.

([1]) Voir *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 714.

ÉLASTICITÉ. — *Propagation des ondes dans un milieu élastiquement imparfait.* Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. René Thiry.

Deux causes provoquant le changement de la forme d'une onde : 1° dispersion bien connue et 2° *élasticité imparfaite* (§ 2). Une méthode approximative pour déterminer ce changement (§ 2) et la courbe d'extinction (§ 3). Les domaines d'absorption totale et partielle déterminés directement en partant de la correspondance entre les tenseurs des tensions et déformations (§ 3).

1. La notion d'élasticité imparfaite englobe divers phénomènes : écoulement plastique, déformation irréversible, relaxation, hystérésis, « hérédité », etc. Du point de vue purement mathématique cette notion s'introduit dès le moment où la correspondance entre X_{ij} (tenseur des tensions) et x_{ij} (tenseur des déformations) cesse d'être biunivoque. Laissons de côté les phénomènes purement plastiques, dont la théorie est assez développée, et pour lesquels la correspondance (A) : (X_{ij}, x_{ij}) dégénère et doit être remplacée par exemple par une correspondance (B) : $(X_{ij}, dx_{ij}/dt)$. L'objet de nos considérations sera donc *le domaine des phénomènes où la correspondance* (A) *sans être encore dégénérée du type* (B), *n'est plus univoque*. Ce domaine est vaste et important; durant le dernier siècle plusieurs modes de description mathématique en ont été proposé; on a introduit dans (A) : l'intégrale de X_{ij} (C. Maxwell), des fonctions de cette intégrale [M. Brillouin ([1])], les « Errinerungsfunktionen » de Boltzmann (1876), appliquées aussi par V. Volterra ([2]) (notion de l'hérédité), les fonctionnelles les plus générales ([2]) (V. Volterra), les itérations (M. Matschinski, 1939), etc. Plus ou moins en accord avec la réalité, toutes ces formes exigent un appareil mathématique compliqué; et c'est un fait qu'aucune d'elles (sauf la relaxation maxwellienne, mais qui décrit un phénomène trop spécial) n'a trouvé le chemin des applications. Il serait donc intéressant de chercher directement à partir de (A), en vue de telle ou telle application (ondes de choc, ondes sismiques, etc.) des formules simples, mais quoique approximatives.

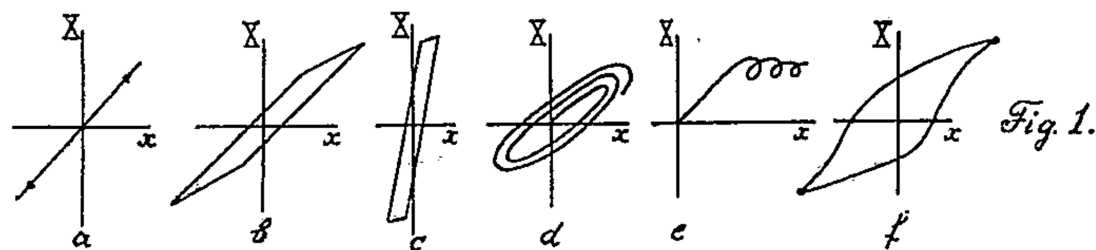


Fig. 1.

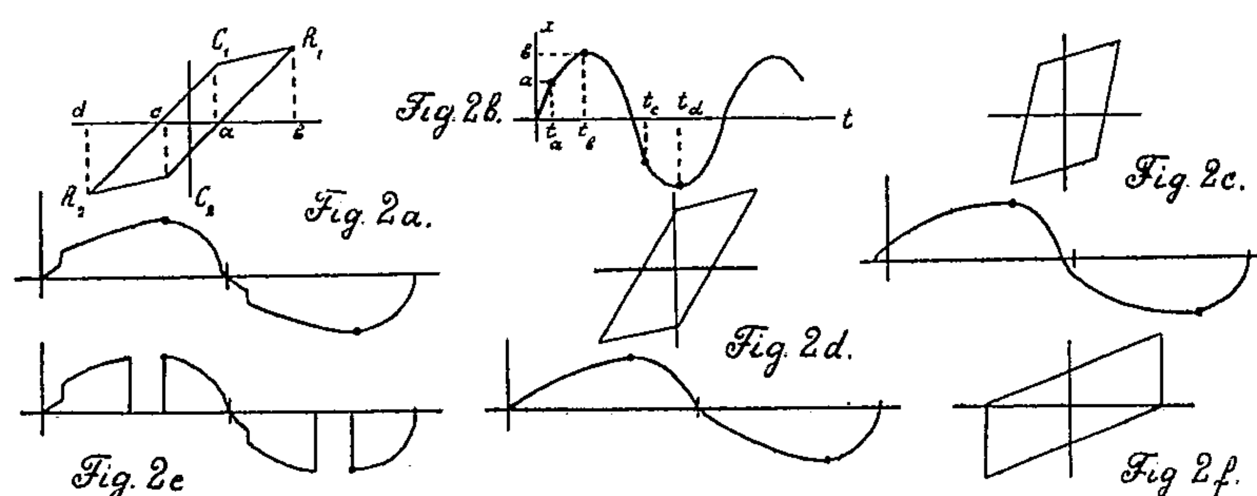
2. Les formes de (A) pour les corps élastiquement imparfaits étant infiniment variées (*fig.* 1), prenons la représentation très répandue de la figure 2*a*,

(*) Séance du 21 décembre 1953.

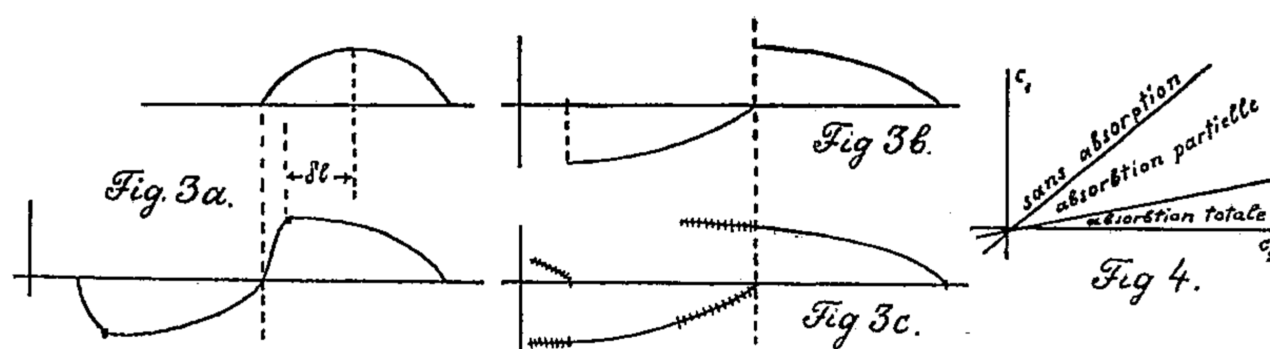
(1) *Ann. phys. chim.*, nos 13, 14, 15, 1898; Bouasse, *Ann. Toul.*, 7, 1905, p. 383.

(2) *Équations intégrales et intégrodifférentielles*, Paris, Gauthier-Villars, 1913; *Théorie des fonctionnelles*, Paris, Gauthier-Villars, 1936.

qui remplacera approximativement toutes les variétés de la figure 1. Aux points R_1 et R_2, points de retour, la courbe réelle forme nécessairement des angles. Au contraire, les angles C_1 et C_2 ne sont qu'une approximation; en réalité la dérivée est continue sur la courbe (A). Aux segments C_1R_1 et C_2R_2 d'une part et aux segments R_1C_2 et R_2C_1 de l'autre (*fig.* 2*a*), on peut attacher respectivement deux valeurs différentes du module de Hooke : E_1 et E_2, auxquelles correspond deux vitesses momentanées de propagation : c_1 et $c_2 (c_2 > c_1)$. Soit $\Delta c = c_2 - c_1$. Représentons une vibration (ou une onde) par la figure 2*b*



et admettons donc que les parties *ab* et *cd* d'une part et les parties *bc* et *da* de l'autre se propagent respectivement avec ces vitesses. La forme de l'onde sera changée et la vitesse moyenne sera (D): $\bar{c} = [\Delta T c_1 + (T - \Delta T) c_2] : T$, où T est la période et où nous posons, pour simplifier, $\Delta T = t_b - t_a + t_d - t_c$. Il faut souligner que la vitesse moyenne pondérée $\bar{c}$ [de (D)] ne satisfait pas à l'inégalité bien connue pour une moyenne arithmétique : $\Delta c < 2c_{\text{arith}}$. Ainsi on voit que les changements de la forme de l'onde peuvent être provoqués non seulement par l'effet bien connu de dispersion — vitesse dépendant des fréquences — mais aussi par un effet provenant de la vitesse différente des parties *ab*, etc. — vitesse dépendant des amplitudes — (*fig.* 2*a*, *c*, *d* et *f*). Dans ces figures, on voit quatre types de cycles (A) et les « déformations » correspondantes de l'onde. En réalité, on trouve des formes du genre de la figure 2*e*, mais vu la remarque faite plus haut, on élimine facilement les discontinuités.



3. Cependant les « déformations » de l'onde provoquées par cette nouvelle cause, sont, contrairement aux « déformations » dues à la dispersion, irréversibles. Elles ne s'arrêtent pas aux formes de la figure 2, mais se développent de

plus en plus (*fig.* 3*a*, *b*), jusqu'à un moment (*fig.* 3*c*), où la partie retardée commence à coïncider localement avec la partie avancée de la période suivante; ces parties se neutralisent l'une l'autre totalement (cas I) ou partiellement (cas II). Le retard du maximum pour une seule période (*fig.* 3*a*) est égal à : $\delta l = T\Delta c = \mathcal{L}\Delta c : \bar{c}$ d'où la valeur relative $\delta l : \mathcal{L} = \Delta c : \bar{c}$.

Le retard relatif pour n périodes sera : $n(\Delta c : \bar{c})$. Quand ce retard atteindra la moitié de la période, l'onde sera (cas I) plus ou moins éteinte [ou bien (cas II), réduite de l'amplitude A_0 à A_p pour laquelle le milieu se comporte comme élastiquement parfait]. Ce phénomène aura lieu approximativement à la distance (E) $x_e = \bar{c}\,\mathcal{L} : (2\Delta c)$. La courbe d'extinction sera dans ce cas « linéaire », mais on peut l'assimiler, pour comparer aux résultats habituels, à une courbe exponentielle. Pour cela (cas I) supposons par exemple que nous négligeons les amplitudes relatives inférieures à 2 % (on pourrait fixer n'importe quel autre nombre). Avec la loi exponentielle d'extinction on aura $\alpha = \ln 50 : x_e \cong 4 : x_e$. En comparant avec (E), on trouve (F) : $\alpha = 8\Delta c : (T\bar{c}^2)$. La figure 4 donne les résultats essentiels de ce calcul simple : *a*. $c_2 = c_1$ cas sans absorption; *b*. $\mathrm{cr} > c_2 > c_1$ absorption partielle; *c*. $c_2 > \mathrm{cr} \cong c_1(T + \Delta T) : \Delta T$ absorption totale. Les figures 1*a*, 1*b* et 1*c* représentent les cycles correspondants. Pour le cas II au lieu de (F) on a $\alpha = 2\Delta c \ln(A_0 : A_p) : (T\bar{c}^2)$ etc.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Interprétation des variations de la résilience d'un métal en fonction de la température.* Note (*) de M. **Marcel Prot**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans une Note récente [1] les auteurs ont, en conclusion, exprimé l'hypothèse que l'aspect caractéristique des variations observées dans ce domaine pourrait être dû à l'existence du palier de déformation plastique qui marque, pour les aciers doux, la fin du domaine élastique.

Nous pensons qu'une interprétation différente, à la fois plus précise et plus complète, peut être donnée des phénomènes observés.

On sait que l'énergie de rupture des métaux ductiles, tels que les aciers de construction ordinaires, correspond à l'ensemble de deux groupes de phénomènes bien distincts : des glissements et des décohésions. La part de l'énergie de rupture absorbée par les décohésions est généralement petite car si, dans la décohésion, les forces en jeu sont grandes leurs parcours est très petit; par contre, la part de l'énergie de rupture correspondant aux glissements est importante car si les forces en jeu sont relativement faibles au regard des forces de décohésion leurs parcours sont d'un ordre

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) J. Ulmo, F. Bastenaire et R. Borione, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 59.

de grandeur très supérieur. Les glissements se terminent évidemment par des décohésions, après une plastification qui donne à une partie de l'éprouvette une structure fibreuse.

On peut penser que les déformations plastiques d'un métal, qui résultent essentiellement de glissements, sont des déformations visqueuses. Or les viscosités, d'une manière générale, croissent lorsque la température s'abaisse; la résilience doit donc croître lorsque — *dans certaines limites* — la température décroît et réciproquement. C'est ce que les auteurs précités auraient sans doute mis en évidence s'ils avaient prolongé leurs expériences pour des températures supérieures à 50°.

La consommation d'énergie correspondant à une déformation visqueuse croît, par ailleurs, lorsque la vitesse de déformation augmente et si, dans les essais de résilience, on faisait varier la vitesse d'impact du mouton on obtiendrait vraisemblablement des résultats analogues à ceux qui résultent d'une variation de température.

Mesnager a montré, il y a plus de 40 ans ([2]), que si l'on trace le diagramme classique : contraintes-déformations correspondant à un essai de traction simple on obtient, pour une même déformation, une contrainte d'autant plus élevée que la vitesse de mise en charge est plus grande.

C'est donc dire que tout se passe comme si le métal accusait une courbe intrinsèque d'autant plus ouverte que la température est plus basse et la vitesse de déformation plus grande; c'est dire encore que ce métal présente, dans de telles conditions, une fragilité accrue.

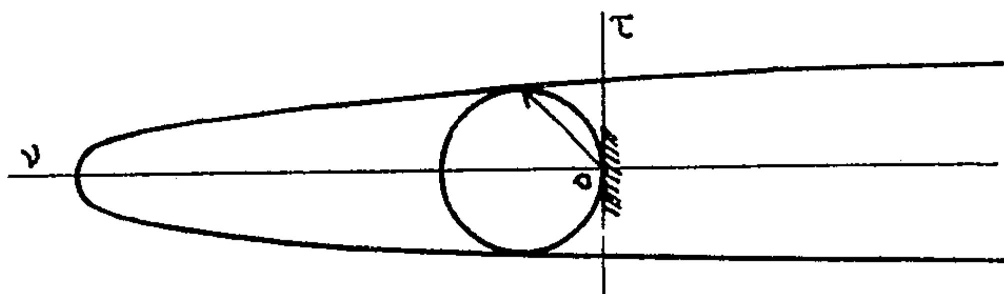


Fig. 1.

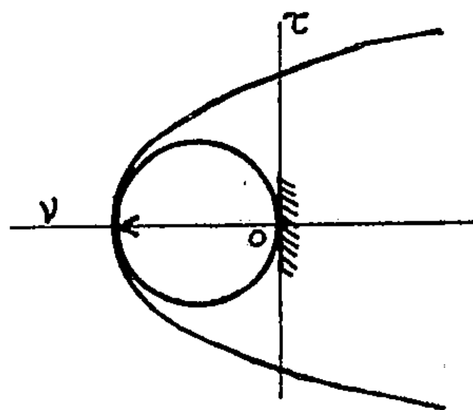


Fig. 2.

Il importe alors de remarquer que si la courbe intrinsèque devient plus ouverte, un même champ de contraintes de traction simple pourra conduire à une rupture par décohésion (*fig.* 2) provoquée par des contraintes normales, au lieu de conduire à des glissements dus à des contraintes inclinées sur la facette (*fig.* 1).

On est ainsi conduit à penser que lorsqu'une éprouvette est l'objet

([2]) *Cours de Matériaux de Construction. Cours autographié de l'École Nationale des Ponts et Chaussées*, Paris, 1909, p. 52.

d'une rupture dans une région où elle est, approximativement, soumise à un champ de contraintes de traction simple (ce qui est le cas d'une éprouvette fléchie) l'énergie de rupture passera par un maximum pour une certaine température de part et d'autre de laquelle elle sera moindre. Il en serait vraisemblablement de même si l'on considérait l'énergie de rupture due à une vitesse d'impact variable.

La chute rapide de résilience observée au voisinage de la température dite « de transition », dans une zone où les mesures sont particulièrement dispersées, paraît correspondre au passage progressif du cas de la figure 1 au cas de la figure 2. Cette interprétation est en accord avec les observations des auteurs précités relativement à la proportion des fibres rompues après glissements (cassure à nerf) et des fibres rompues par décohésion pure (cassure à grain).

Les considérations qui précèdent paraissent offrir une explication aisée des ruptures présentées parfois par des constructions soudées et qui sont dites « ruptures fragiles ». Cette explication fait l'objet d'une autre publication.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Influence de l'adsorption des gaz sur la résistance mécanique d'un fil métallique.* Note de MM. **Hubert Forestier** et **Auguste Clauss**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les auteurs mettent en évidence une variation de la charge de rupture à la traction de fils fins suivant la nature du gaz en présence. Cet effet paraît bien confirmer l'influence de l'adsorption des gaz sur la stabilité du réseau cristallin superficiel.

L'influence de l'adsorption des gaz sur la stabilité du réseau cristallin superficiel d'un solide a été précédemment mise en évidence dans le cas des vitesses de réactions entre solides ([1]), ou au cours de modifications de structures comme les transformations polymorphiques ([2]), la fusion ([3]), la recristallisation ([4]), tous phénomènes liés à un accroissement d'agitation thermique du réseau cristallin; il nous a paru intéressant d'étendre cette étude à un processus faisant appel directement aux forces de liaisons entre atomes dans le réseau, comme la résistance à la rupture, à température constante. Au cours de ce travail, nous étudions l'influence des gaz adsorbés sur la charge de rupture à la traction de fils métalliques, suffisamment fins pour que cet effet de surface puisse apparaître avec netteté.

([1]) H. Forestier et J.-P. Kiehl, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 47.
([2]) H. Forestier et J.-P. Kiehl, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2288.
([3]) H. Forestier et J. Maurer, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1664.
([4]) P. Stahl et H. Forestier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 166.

Pour effectuer ces mesures, nous avons été conduits à construire un appareil de traction simple nous permettant, en particulier. d'opérer sous un vide élevé ou dans un gaz déterminé (*voir* schéma). Cet appareil ne nous permet pas, toutefois, d'enregistrer le diagramme effort-traction comme la micromachine de P. Chevenard. Son principe repose sur la mesure de l'allongement d'un

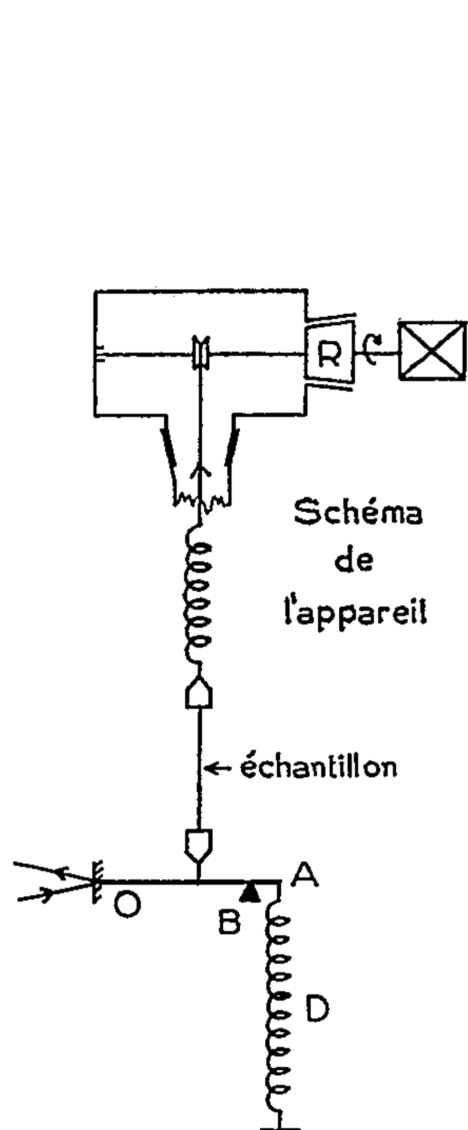


Fig. 1.

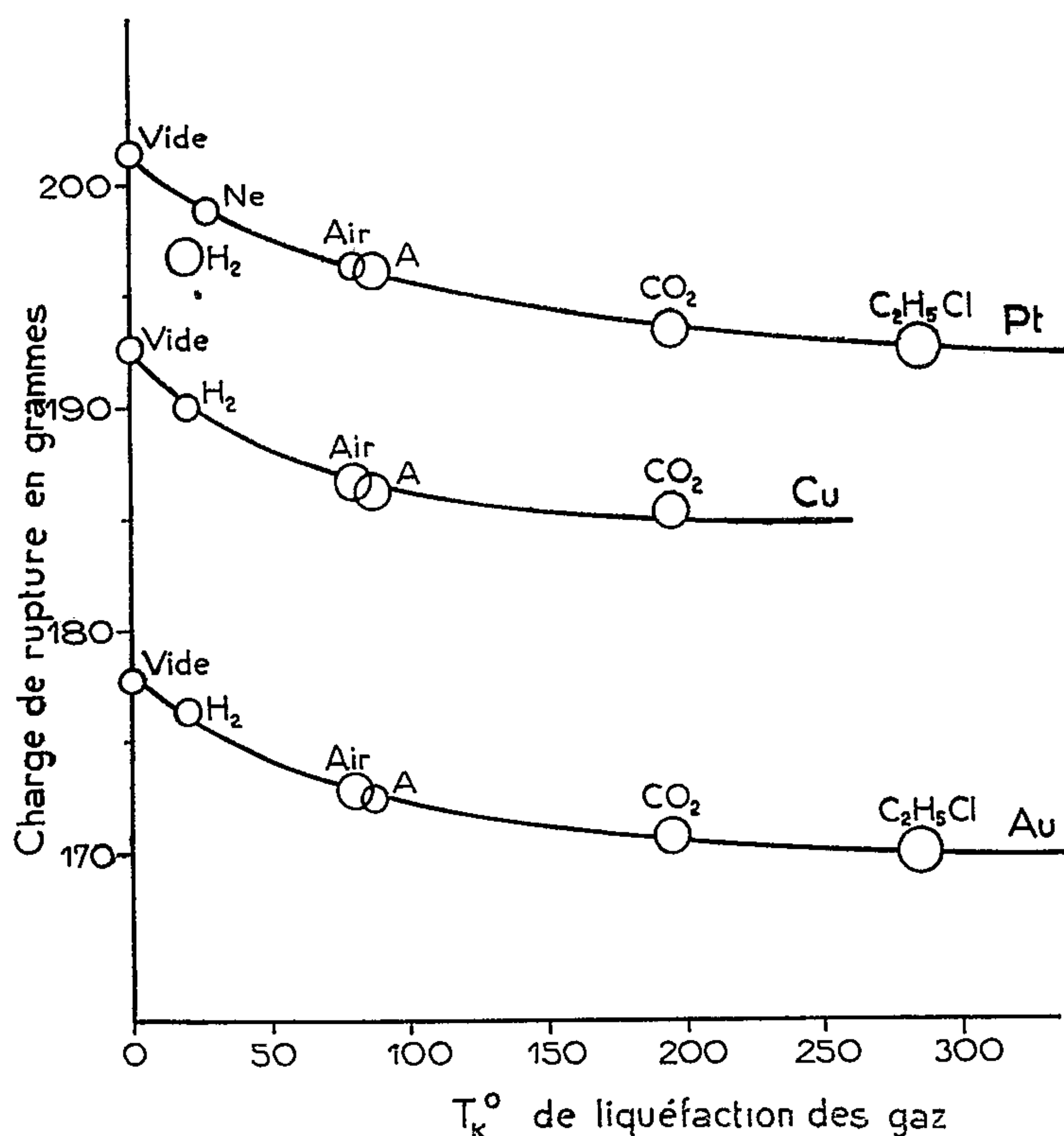


Fig. 2.

ressort dynamométrique, D à l'aide d'un système optique amplificateur. Celui-ci consiste en un levier OA portant un petit miroir sur son axe de rotation O. Une butée réglable B maintient le ressort D sous un allongement initial constant et permet de repérer le point de départ du spot dont on note le déplacement sur une règle graduée. Le fil étudié, pris entre deux mors, est relié d'une part au levier OA, d'autre part à l'organe de traction par l'intermédiaire d'un ressort, qui régularise la force appliquée; la traction s'effectue au moyen d'un fil beaucoup plus résistant qui s'enroule sur l'axe d'un rodage graissé, entraîné par un moteur électrique à vitesse constante. L'ensemble est placé dans un appareillage en verre permettant de travailler sous un vide de 5.10^{-6} mm Hg. Un étalonnage préalable du ressort D donne les charges en fonction du déplacement du spot. La précision de la méthode est de $2^{0}/_{00}$.

Les essais ont été effectués avec des fils d'or, de platine et de cuivre de

0,10 mm de diamètre. Ces fils, d'une longueur constante de 40 mm, sont dégazés *in situ* par effet Joule dans un vide de 10^{-5} mm Hg pendant 10 mn à des températures d'environ 450° C pour l'or et le cuivre, 800° C pour le platine, puis refroidis à température ambiante dans le même vide. On introduit ensuite le gaz soigneusement desséché et purifié.

Les mesures ont été faites dans des atmosphères de H_2, Ne, Air, A, CO_2, C_2H_5Cl et dans un vide de 10^{-5} mm Hg.

Les résultats obtenus sont résumés dans le graphique ci-après et conduisent aux conclusions suivantes :

1° La charge de rupture à la traction de fils fins varie selon la nature du gaz adsorbé.

2° Pour un même métal, la diminution de la charge de rupture est une fonction décroissante régulière de la température de liquéfaction du gaz en présence, donc du pourcentage de gaz adsorbé.

Dans le cas du platine, on constate une anomalie pour l'hydrogène. Cette anomalie peut être imputée à la diffusion de l'hydrogène dans le platine dont la résistance mécanique se trouve anormalement abaissée.

La forme des courbes est analogue à celles qui ont été précédemment obtenues dans le cas des phénomènes de transformations, fusion, recristallisation.

Cet effet, en plein accord avec les phénomènes précédemment cités ([5]), paraît confirmer d'une manière directe notre hypothèse sur le relâchement des liaisons du réseau cristallin superficiel, sous l'influence des gaz adsorbés.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les singularités des écoulements plans permanents des liquides en milieux poreux.* Note de MM. **Julien Kravtchenko**, **Gaston Sauvage de Saint-Marc** et **Mladen Boreli**, présentée par M. Henri Villat.

Dans le plan $z = x + iy$ dont l'axe Oy est orienté suivant la verticale ascendante, considérons un écoulement plan, permanent, à potentiel $f(z) = \varphi + i\psi$, d'un liquide pesant en milieux poreux, caractérisé par sa constante de Darcy. On notera : D, le domaine simplement connexe de l'écoulement; Γ la frontière de D, qu'on suppose constituée par une ligne polygonale, ouverte, simple, γ et par un arc de courbe C, ligne libre de l'écoulement. Nous admettrons qu'un côté quelconque de γ est : soit une ligne de courant, soit une équipotentielle; soit une surface de suintement. Soit alors $\zeta = \zeta(z)$, la fonction holomorphe dans D, réalisant la représentation conforme de D sur le demi-plan $\Delta : \eta > 0$. du plan $\zeta = \xi + i\eta$. Posons $F(\zeta) = df/d\zeta$; $Z(\zeta) = dz/d\zeta$. Les hypothèses faites

([5]) *Loc. cit.*

entraînent que le long de l'image dans Δ d'un côté quelconque du polygone Γ, F et Z vérifient simultanément les deux conditions frontières :

$$(1) \qquad \begin{cases} I_{mag}(kF + lZ) = 0; \\ I_{mag}(mF + nZ) = 0; \end{cases} \qquad kn - lm \neq 0;$$

où k, l, m, n, sont des constantes complexes données et qui varient d'un côté de Γ à l'autre, en général. Il en résulte qu'au point image, dans Δ, d'un sommet de Γ, F et Z présentent des singularités dont nous nous proposons de déterminer la nature [problème (A)]. (A) une fois résolu, la solution du problème déterminé correspondant s'en trouve, comme on sait, beaucoup avancée — que l'on utilise une méthode d'approximation ou une méthode analogique expérimentale. C'est dire l'importance de (A) au point de vue de l'art de l'ingénieur. Or la question ne semble avoir été étudiée systématiquement que dans les travaux récents dont on trouvera la bibliographie dans P. K. ([1]). Il est vrai que la solution en est banale dans les cas nombreux où Γ — ou son image dans le plan f — est connue dans le voisinage de la singularité. Toutefois, ce raisonnement est en défaut lorsque, par exemple, le point singulier considéré est commun à une ligne de suintement et à une ligne libre.

Notre apport à la théorie est d'ailleurs modeste; nous ne faisons que simplifier les raisonnements de P. K. au point de les rendre entièrement élémentaires et ajouter une remarque quasi évidente, mais utile. Seul l'intérêt technique — qui est considérable — du problème (A) nous a paru justifier la publication de remarques aussi simples.

Soit $\zeta = 0$ la singularité à étudier. Nous affecterons de l'indice 1 (ou 2) les constantes de (1) relatives à l'intervalle $\eta = 0$, $a \leq \xi \leq 0$ (ou $0 \leq \xi \leq b$), a et b étant des constantes réelles. Il est immédiat que F et Z sont holomorphes à l'intérieur de ces intervalles. On démontre ensuite élémentairement que

$$(2) \qquad F = C_1 U_1 + C_2 U_2; \qquad Z = C_3 U_1 + C_4 U_2,$$

où $U_1(\zeta) = \zeta^{\alpha_1} u_1(\zeta)$, $U_2(\zeta) = \zeta^{\alpha_2} u_2(\zeta)$; α_1 et α_2 sont des constantes réelles — que nous supposerons d'abord distinctes — ; u_1 et u_2 sont des fonctions holomorphes à l'origine, telles que $u_1(0) = u_2(0) = 1$ et les C_i sont des constantes complexes ($i = 1, 2, 3, 4$). Les α et les C sont *a priori* inconnues. Posons

$$k_j = \rho_{j1} e^{i\pi\gamma_{j1}}; \qquad l_j = \rho_{j2} e^{i\pi\gamma_{j2}}; \qquad m_j = \rho_{j3} e^{i\pi\gamma_{j3}}; \qquad n_j = \rho_{j4} e^{i\pi\gamma_{j4}} \quad (j = 1, 2);$$
$$C_i = R_i e^{i\pi\Phi_i} \qquad (i = 1, 2, 3, 4).$$

---

(1) Nous désignons par ces initiales les références au grand traité de POLOUBARINOVA-KOTCHINA, *Théorie du mouvement des eaux souterraines*, Moscou, 1952, 676 pages. *Cf.* spécialement le chapitre VII, p. 304-326.

D'après (1) et (2), on aura

$$(3)\quad \begin{cases} \rho_{11} R_1 \sin[\pi(\alpha_1 + \gamma_{11} + \Phi_1)] + \rho_{12} R_3 \sin[\pi(\alpha_1 + \gamma_{12} + \Phi_3)] = 0, \\ \rho_{13} R_1 \sin[\pi(\alpha_1 + \gamma_{13} + \Phi_1)] + \rho_{14} R_3 \sin[\pi(\alpha_1 + \gamma_{14} + \Phi_3)] = 0, \\ \rho_{21} R_1 \sin[\pi(\gamma_{21} + \Phi_1)] \qquad + \rho_{22} R_3 \sin[\pi(\gamma_{22} + \Phi_3)] = 0, \\ \rho_{23} R_1 \sin[\pi(\gamma_{23} + \Phi_1)] \qquad + \rho_{24} R_3 \sin[\pi(\gamma_{24} + \Phi_3)] = 0, \end{cases}$$

En remplaçant dans ce système α_1, R_1, R_3, Φ_1, Φ_3 par α_2, R_2, R_4, Φ_2, Φ_4 respectivement, on obtient l'ensemble des conditions vérifiées par ces cinq derniers paramètres, de sorte qu'en éliminant les R_i et les Φ_i entre les équations (3) on forme l'équation (E) aux exposants caractéristiques α_j. Les racines n'en sont définies qu'à un entier près; mais l'examen du plan z permet de lever aisément cette indétermination; si (E) admet une racine double, on fera dans (2) : $U_2 = u_2 \log \zeta$. Il est aisé de former le système (3) correspondant. Dans tous les cas, (3) donne ensuite Φ_1, Φ_3 et le rapport R_1/R_3.

Ceci fait, (2) permet, par exemple, de calculer la courbure de la ligne libre C au point où elle se raccorde avec une ligne de suintement, on peut aussi suivre le processus du brusque changement de la singularité; α_i, passe de la valeur α_0 à $\alpha_0 + 1$. L'ensemble des calculs intéressant les cas pratiques sera publié ailleurs. Notons que P. K. se préoccupe essentiellement de la détermination des α_j, ce qui est d'ailleurs le point essentiel; l'étude de la ligne libre en un point singulier est laissée de côté.

L'extension au cas où γ serait un polygone mixtiligne formé d'arcs de courbes régulières, est aisée.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Superquantification de notre récent schéma* (¹). Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose une interprétation de la fonction de répartition invariable de la représentation de Heisenberg (²). Remarques sur le cas d'un champ imposé admettant une ou plusieurs invariances de translation.

Nous avions indiqué (¹) l'existence de solutions orthogonales à la fois au sens 3-dimensionnel classique et à notre nouveau sens 4-dimensionnel. En voici un exemple : l'équation de la particule libre à spin à masse propre complexe admet comme solutions les ondes planes amorties, le 4-vecteur d'amortissement étant colinéaire au 4-vecteur de fréquence. Si de telles solutions forment un système orthogonal au sens classique sur un certain hyperplan du genre espace, elles le feront aussi sur tout hyperplan parallèle. La trans-

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(¹) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 50.

(²) *Phys. Rev.*, **74**, 1948, p. 1441-1455.

formation unitaire de Schwinger [2] fournira des solutions de l'équation avec champ imposé jouissant de la même propriété. De tels systèmes de solutions ψ seront orthogonaux au nouveau sens 4-dimensionnel dans tout domaine Ω limité par deux tels hyperplans.

Rappelons qu'en théorie de Schwinger [2] la fonction de répartition invariable $\Phi(n)$ de la représentation de Heisenberg vient en coïncidence avec le $\Psi_{\mathcal{E}}(n)$ variable de la représentation d'interaction sur une hypersurface, arbitraire, $\mathcal{E}_0$ du feuilletage, lui-même arbitraire, et que de même chaque onde φ de la représentation de Heisenberg (particule liée à un champ) coïncide en tout point de $\mathcal{E}_0$ avec le ψ homologue de la représentation d'interaction (particule libre).

Développons le $\Phi(n)$ sur les fonctions en aiguilles Φ^{in}, chacune non nulle seulement sur une valeur n du nombre d'occupation de chaque onde φ^i. Comme les opérateurs $\bar{\varphi}a^\lambda\varphi$ et $\bar{\varphi}\varphi$ sont diagonaux dans cette représentation, nous pouvons écrire notre précédente [1] formule (1_1) suivant

$$(1)\qquad \left\langle \Phi^n \left| i\iiint_{\mathcal{E}_2} \bar{\varphi}a^\lambda\varphi\,\partial u_\lambda \right| \Phi^n \right\rangle - \left\langle \Phi^n \left| i\iiint_{\mathcal{E}_1} \bar{\varphi}a^\lambda\varphi\,\partial u_\lambda \right| \Phi^n \right\rangle = 2k_2 \left\langle \Phi^n \left| \iiiint_{\Omega} \bar{\varphi}\varphi\,\partial\omega \right| \Phi^n \right\rangle,$$

ou encore, en appliquant au premier membre la transformation de Schwinger [2],

$$(2)\qquad \left\langle \Psi^n \left| i\iiint_{\mathcal{E}_2} \bar{\psi}a^\lambda\psi\,\partial u_\lambda \right| \Psi^n \right\rangle - \left\langle \Psi^n \left| i\iiint_{\mathcal{E}_1} \bar{\psi}a^\lambda\psi\,\partial u_\lambda \right| \Psi^n \right\rangle = 2k_2 \left\langle \Phi^n \left| \iiiint_{\Omega} \bar{\varphi}\varphi\,\partial\omega \right| \Phi^n \right\rangle,$$

ce qui, après division des trois termes par le nombre d'occupation, bien déterminé n, et multiplication par c s'énonce : *la différence entre la probabilité finale et la probabilité initiale de la valeur n du nombre d'occupation d'une onde de particule libre (représentation d'interaction) égale la probabilité pour que, dans tout l'espace-temps, n particules soient émises (ou absorbées) sur l'onde homologue de particule liée (représentation de Heisenberg).* Au sujet de la normalisation de ces trois probabilités, on se reportera à notre précédente Note [1]. En représentation de Heisenberg, le point de vue logique semble être de normer à ± 1 chaque intégrale quadruple, c'est-à-dire de considérer le problème d'émission-absorption des particules par le champ. Dans le cas de particules chargées plongées dans le champ photonique, essentiellement non chargé, on devra imposer la condition supplémentaire que les nombres de particules et d'antiparticules émises ou absorbées sur une même solution φ^i soient les mêmes. Ce qui précède constitue une interprétation physique du $\Phi(n)$ invariable de la représentation de Heisenberg, dont le sens était peu clair jusqu'à présent.

La théorie covariante, esquissée dans cette Note et la précédente, échappe à

deux difficultés d'interprétation bien connues de la théorie de la variation des constantes appliquée à ce même problème : 1° dysharmonie entre l'expression *valeur de l'énergie à l'instant t* et la quatrième relation d'incertitude, 2° interdiction de considérer $c_i^*(t)\,c_i(t)$ comme la probabilité de la valeur $W_i(t)$ de l'énergie, puisque le ψ n'est pas ainsi développé sur les fonctions propres de l'hamiltonien *actuel*.

Dans le cas où le champ imposé est du type 4-potentiel et admet l'invariance de translation dans une direction du genre temps, une très forte dissymétrie de formalisme quantique, celle-ci inévitable, apparaît. Mais cette dissymétrie serait la même en faveur d'une coordonnée d'espace si le champ imposé admettait l'invariance de translation dans une direction du genre espace; elle provient essentiellement de ce qu'on peut alors séparer la variation ψ dans cette direction λ sous la forme d'un facteur $\exp(ik^\lambda x_\lambda)$ *sans sommation*, et qu'on se trouve ainsi ramené à un problème aux valeurs propres posé dans l'hyperplan tri-dimensionnel perpendiculaire.

Cette réduction peut se poursuivre si d'autres invariances de translation existent, et l'on est finalement ramené à l'équation de la particule libre. En somme, le cas du champ conservatif dans le temps est, en « nouvelle théorie des quanta », semblable à ce qu'il était en théorie relativiste de l'électron de Sommerfeld : là aussi, la covariance relativiste des équations d'évolution contrastait avec la dissymétrie des conditions de quanta, où le rôle de l'espace proprement dit était tout à fait privilégié, mais ceci résulte essentiellement des conditions aux limites du problème. Un cas plus simple encore est celui d'une particule enfermée dans une boîte parfaitement rigide et réfléchissante qui, dans l'Univers, est un « tuyau » indéfini du genre temps : là aussi, la résonance s'établit perpendiculairement au « tuyau », sans aucune intervention de sa dimension longitudinale.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la diffusion élastique d'une particule par un système complexe*. Note de M. **Paul N. Roussopoulos**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous montrons que le choc élastique [1] d'une particule contre un système complexe (S), se ramène au problème de la diffusion de cette même particule par un potentiel $V(\vec{r}_0)$, en général complexe, fonction de la seule variable de position de la particule incidente. En première approximation ce potentiel se réduit au « potentiel moyen » déjà utilisé par divers auteurs [2], mais sans aucune justification.

Nous savons que le problème de la diffusion d'une particule (variable de

(1) Nous supposons que l'état final possède la même configuration interne (même Φ_α !).

(2) *Voir* par exemple, N. F. Mott et H. S. W. Massey, *The theory of atomic Collisions*, Oxford, 1933, p. 119.

position par rapport au centre de gravité du système total : $\vec{r}_0$) par un système complexe (S) (variables de position $\vec{r}_i$), se ramène à la solution de l'équation intégrale de Lippmann-Schwinger ([3]),

$$\psi^{(+)}_{am} = \chi_m \varphi_a + (E_a + \varepsilon_m - K - U + i\varepsilon)^{-1} V \psi^{(+)}_{am} \tag{1}$$

ou $V(\vec{r}_0, \vec{r}_i)$ est l'énergie d'interaction de la particule incidente avec le système (S); K l'opérateur d'énergie cinétique de la particule incidente, U l'opérateur d'énergie totale interne de (S). Enfin,

$$K\chi_m(\vec{r}_0) = \varepsilon_m \chi_m(\vec{r}_0), \qquad U\varphi_a(\vec{r}_i) = E_a \varphi_a(\vec{r}_i). \tag{2}$$

Soit R l'espace de variables $\vec{r}_0$, $\vec{r}_i$; f, g, ... des fonctions de carré sommable sur R. Nous pouvons écrire, en supposant le système des $\chi_m \varphi_a$ complet et normé,

$$f = \sum_{\beta, n} \chi_n \varphi_\beta (\chi_n \varphi_\beta, f) \qquad \left[\text{avec } (f, g) = \int f^* g \, d\vec{r}_0 \, d\vec{r}_i\right]. \tag{3}$$

A partir de f et g nous définirons une fonction $\langle f, g \rangle$ de $\vec{r}_0$ par l'égalité

$$\langle f, g \rangle = \int f^* g \, d\vec{r}_i. \tag{4}$$

Enfin nous définirons un opérateur P_a, défini dans l'espace des f, g, ... par l'équation

$$P_a f = \varphi_a \langle \varphi_a, f \rangle. \tag{5}$$

En tenant compte des (2) et (3), nous pouvons vérifier les relations opératorielles, presque évidentes,

$$P_a(E_a - U) = (E_a - U)P_a = 0, \qquad P_a K = K P_a, \qquad P_a^2 = P_\alpha.$$

Il en résulte que

$$P_a(E_a + \varepsilon_m - K - U + i\varepsilon) = (\varepsilon_m - K + i\varepsilon)P_\alpha, \tag{6}$$

En multipliant l'équation (6), à gauche par $(\varepsilon_m - K + i\varepsilon)^{-1}$ et à droite par $(E_\alpha + \varepsilon_m - K - U + i\varepsilon)^{-1}$, nous tirons

$$P_a(E_\alpha + \varepsilon_m - K - U + i\varepsilon)^{-1} = (\varepsilon_m - K + i\varepsilon)^{-1} P_\alpha. \tag{7}$$

L'équation (7) va nous permettre de ramener le problème du choc élastique multiple au problème de la diffusion par un potentiel convenable. En effet, l'amplitude de probabilité pour la transition élastique $\alpha m \to \alpha m'$ est ([4]) :

$$f_{\alpha m', \alpha m} = (\chi_{m'} \varphi_a, \psi^{(+)}_{am}) = (\chi_{m'} \varphi_a, P_a \psi^{(+)}_{am}). \tag{8}$$

([3]) LIPPMANN-SCHWINGER, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 469.

([4]) M. GELL-MANN et GOLDBERGER, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 398.

(La dernière égalité vient du fait que

$$(\chi_{m'}\varphi_a, P_a\psi^{(+)}_{am}) = (\chi_{m'}\varphi_a, \varphi_\alpha\langle\varphi_{a'}\psi^{(+)}_{am}\rangle) = \int \chi^*_{m'}\langle\varphi_{a'}\psi^{(+)}_{am}\rangle\, d\vec{r}_0 = (\chi_{m'}\varphi_{a'}\psi^{(+)}_{am}).)$$

Mais (1) avec (7) donne

$$P_a\psi^{(+)}_{am} = \chi_m P_a + (\varepsilon_m - K + i\varepsilon)^{-1} P_a V \psi^{(+)}_{am}.$$

Il en résulte que, en posant

$$(9)\qquad \omega^{(+)}_{am} = \langle\varphi_a, \psi^{(+)}_{am}\rangle, \qquad v(\vec{r}_0) = \frac{\langle\varphi_a, V\psi^{(+)}_{am}\rangle}{\langle\varphi_a, \psi^{(+)}_{am}\rangle},$$

d'une part, $\omega^{(+)}_{am}$ vérifie (en tenant compte de la dernière équation), l'équation

$$(10)\qquad \omega^{(+)}_{am} = \chi_m + (\varepsilon_m - K + i\varepsilon)^{-1} v(\vec{r}_0)\,\omega^{(+)}_{am},$$

et d'autre part que

$$(11)\qquad f_{\alpha m', \alpha m} = \int \chi^*_{m'}\omega^{(+)}_{\alpha m}\, d\vec{r}_0.$$

Enfin d'après le formalisme général de la théorie des collisions, la probabilité de la transition $\alpha m \to \alpha m'$, par unité de temps, sera ([3])

$$W_{\alpha m', \alpha m} = 2\pi\,\delta(E_\alpha + \varepsilon_m - E_\alpha - \varepsilon_{m'})\,|(\chi_m, \varphi_{\alpha'} V\psi^{(+)}_{\alpha m})|^2 = 2\pi\,\delta(\varepsilon_m - \varepsilon_{m'})\left|\int \chi^*_{m'} v(\vec{r}_0)\,\omega^{(+)}_{\alpha m}\, dr_0\right|^2.$$

Nous avons donc ramené le problème du choc élastique à la solution de l'équation intégrale (10), beaucoup plus simple, en supposant une expression approchée pour le potentiel $v(\vec{r}_0)$. En première approximation $(\psi^{(+)}_{\alpha m} \approx \chi_m\varphi_\alpha)$ nous avons

$$v(\vec{r}_0) = \int \varphi^*_a V \varphi_a\, dr_i,$$

c'est-à-dire le « potentiel moyen ».

HAUTES PRESSIONS. — *Quelques résultats sur la compression de l'eau dans une onde de choc.* Note de MM. **Jean Dapoigny**, **Jean Kieffer**, et **Boris Vodar**, présentée par M. Eugène Darmois.

On a mesuré la densité de l'eau dans une onde de choc intense et la célérité de celle-ci par photographie à l'aide d'un éclair de rayons X. Les résultats sont en accord avec ceux de Schall. La comparaison avec les données récentes de Bridgman montre que la température dans l'onde ne pénètre pas dans la région de solidification possible, mais la précision des déterminations de température reste très insuffisante.

On sait qu'en photographiant une onde de choc à l'aide d'un éclair de rayons X, l'évaluation photométrique du cliché permet la détermination de la densité dans l'onde, l'absorption des rayons X étant une mesure

de cette densité. Les seules données existantes, celles de Schall [1], se rapportant à l'eau, nous avons jugé utile de présenter ici nos premiers résultats qui concernent le même liquide. La méthode expérimentale est analogue ; le tube à rayons X est du type Siemens ; la vitesse U de l'onde est déterminée par comparaison avec celle d'un cordon détonant étalonné (*fig.* 1) ; l'eau est contenue dans un cylindre de cellophane placé dans le prolongement d'une charge de penthrite ; la durée efficace de l'éclair ne dépasse pas 10^{-7} s. La pression p est calculée par $p = (v_0 - v)U^2/v_0^2$, v_0 et v étant les volumes spécifiques devant et derrière le front d'onde.

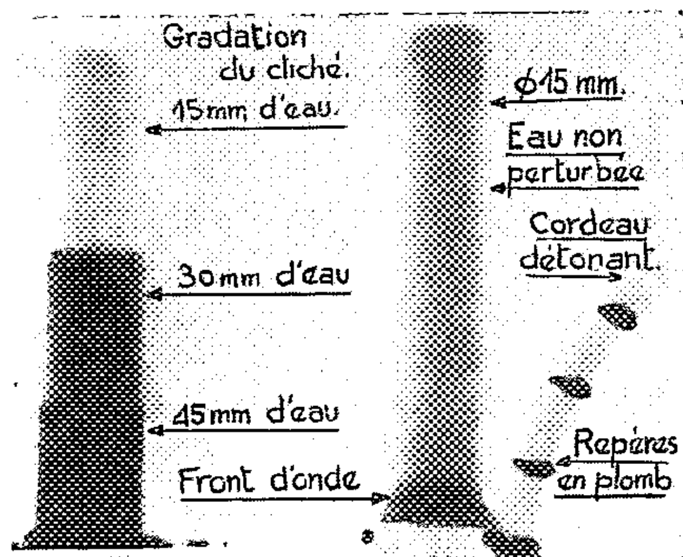


Fig. 1.

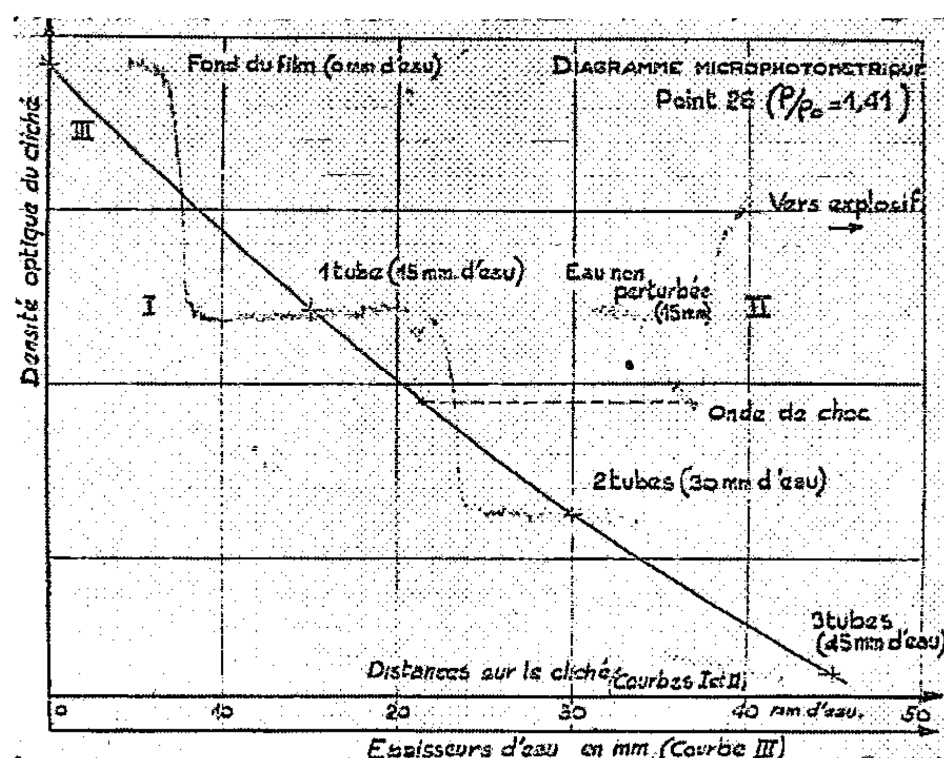


Fig. 2.

Comme diverses causes d'erreurs (diffusion, diffraction, etc.) pouvaient intervenir dans de telles expériences, nous les avons faites en variant les conditions expérimentales : soit la longueur de la charge, soit l'absorption du liquide pour les rayons X ; cette absorption a été considérablement modifiée par dissolution d'acétate de plomb en quantité assez faible pour que la compression de l'onde ne soit pas influencée de manière appréciable. La gradation du cliché est faite à l'aide de trois tubes d'eau superposés qu'on voit figure 1 ; la figure 2 est un exemple de microphotométrie d'un cliché. Les résultats (*fig.* 3) sont en bon accord avec ceux de Schall, notre courbe I étant pratiquement confondue avec la sienne.

La comparaison de ces résultats avec les données de compression « statique » est faite en utilisant les dernières mesures de Bridgman [2] jusqu'à 50 000 kg/cm² (*fig.* 3). On constate l'absence de toute discontinuité de solidification sur notre courbe expérimentale et le fait que le volume dans

(1) *Z. ang. Phys.*, 2, n° 6, 1950, p. 252.
(2) *Proc. Amer. Acad.*, 74, 1942, p. 399.

l'onde vers 50 000 kg/cm², pour une température raisonnable, correspond bien mieux à celui du liquide qu'à celui de la glace VII.

Pour un examen plus détaillé de la température dans l'onde de choc et des possibilités éventuelles de solidification (³) et (⁴) nous avons tracé un diagramme $v(t)$ (*fig.* 4). La courbe I est construite en portant sur les isobares de Bridgman les volumes mesurés dans l'onde tirés de la figure 3; cette courbe donne ainsi une estimation de la température dans l'onde; elle se trouve située entre celles calculées à partir de l'équation de conservation de l'énergie en supposant la validité d'une équation d'état déterminée

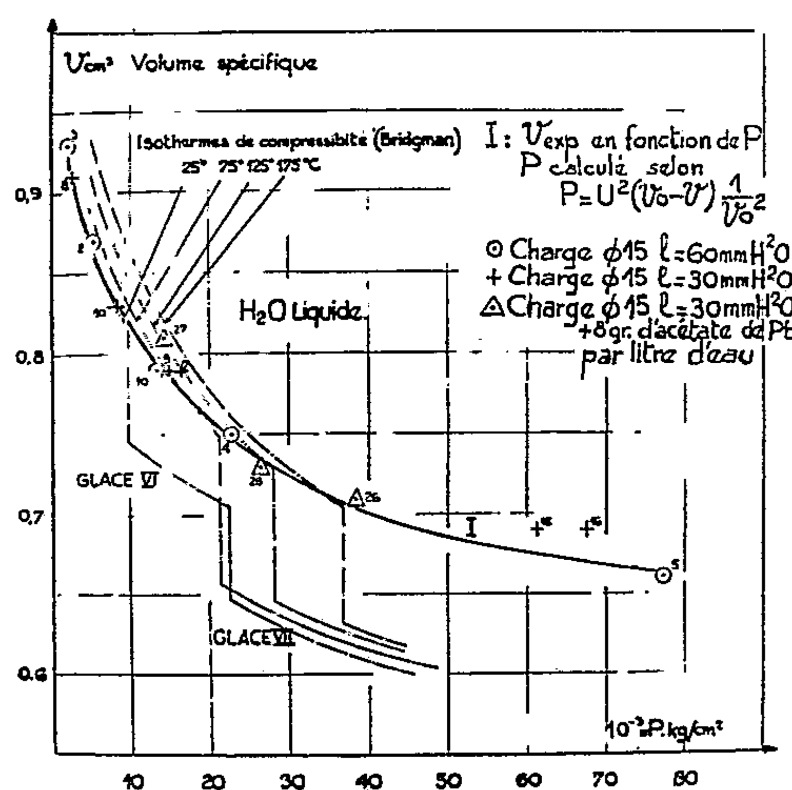


Fig. 3.

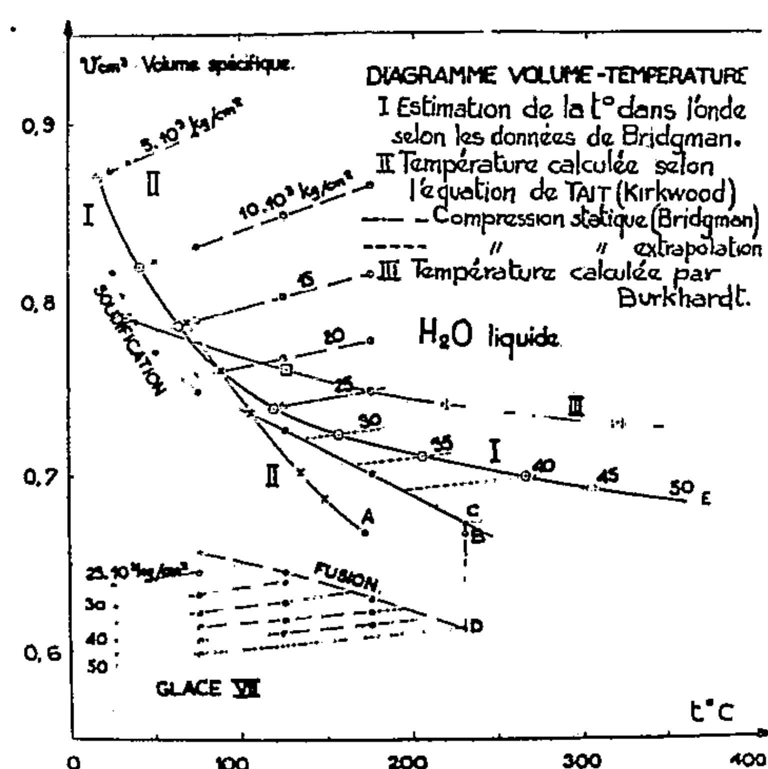


Fig. 4.

[équation de Tait pour la courbe II (⁴), du type $p = \mathrm{T}f(v) + \mathrm{K}(v)$ pour la courbe III]. L'incertitude sur la détermination de la température qui ressort de cette comparaison reflète celle du choix d'une équation d'état convenable, mais correspond aussi au faible rôle de la pression cinétique aux densités élevées. Même si cristallographiquement l'eau n'avait pas le temps de se congeler au voisinage du front d'onde, il est intéressant de considérer la possibilité thermodynamique d'un changement d'état. Nos résultats (courbe I des figures 3 et 4) n'indiquent pas d'entrée de l'eau dans des régions de solidification possible; par contre la courbe II de la figure 4 y pénètre nettement; mais même dans ce cas la proportion de solide resterait faible; en effet au liquide seul correspondrait par exemple le point A sur l'isobare 50 000 kg/cm², alors que le point B correspondrait au solide en équilibre avec le liquide; on voit en outre que la solidification partielle aurait augmenté la température de 60°C environ.

(³) S. Travers, *Mém. Artill. Fr.*, 24, n° 3, 1950, p. 487.
(⁴) R. M. Cole, *Underwater Explosions*, Princeton University Press, 1948.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Un analyseur de vibration elliptique pour guide circulaire dans la bande des* 3 cm. Note de MM. **Gaston Raoult** et **Aimé Marcon**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans un guide d'ondes à section circulaire peuvent se propager un grand nombre de modes de vibrations électromagnétiques : celui qui possède la plus grande longueur d'onde de coupure est le mode H_{11}.

En choisissant convenablement le diamètre du tube, on peut s'arranger pour que seul, ce dernier mode puisse se propager, pour la bande des 3 cm (2,9 à 3,3 cm). La longueur d'onde de coupure vaut 3,42 R pour H_{11} et pour H_{01} qui est le plus proche, 2,62 R.

Les équations du champ en coordonnées polaires sont :

$$E_\rho = \frac{E_0 J_1\left(\frac{1,84\rho}{R}\right)}{\frac{1,84\rho}{R}} \sin\theta P, \qquad H_\rho = H_0 J'_1\left(\frac{1,84\rho}{R}\right)\cos\theta P,$$

$$E_\theta = E_0 J'_1\left(\frac{1,84\rho}{R}\right)\cos\theta P, \qquad H_\theta = H_0 \frac{J_1\left(\frac{1,84\rho}{R}\right)}{\frac{1,84\rho}{R}} \sin\theta P,$$

$$E_z = 0; \qquad H_z = H_0\left(\frac{1,84}{R}\right)^2 J_1\left(\frac{1,84\rho}{R}\right)\sin\theta P.$$

J_1 est la fonction de Bessel de première espèce du premier ordre et P est le terme de propagation suivant l'axe des Z.

Les lignes de force du champ électrique sont dans un plan de section principale et ont pour équation :

$$J_1\left(\frac{1,84\rho}{R}\right)\cos\theta = \text{const.}$$

Ces courbes ont une allure d'hyberbole (*fig.* 1).

Pour détecter, nous perçons un très petit trou dans le guide par lequel passera une très petite antenne : cette antenne, reliée à un résonateur muni d'un détecteur à cristal, nous permettra de recueillir un courant i proportionnel au carré du champ électrique E_ρ au voisinage de la paroi, si le champ est faible, ce qui est notre cas.

En se reportant aux équations du champ, on voit que le courant détecté est proportionnel à $\sin^2\theta$. Il y a analogie complète avec l'intensité lumineuse d'une vibration polarisée rectilignement et dont le plan de polarisation fait l'angle θ avec le nicol analyseur.

Les constructions de l'optique sont donc valables, en particulier les construc-

(1) Chaumont, *Thèse*, Paris, Gauthier-Villars, 1914.

tions par la sphère de Poincaré (¹). Le plan de polarisation est le plan perpendiculaire aux lignes de force du champ électrique.

La superposition de deux ondes dont les plans de polarisation font un angle, et déphasées donnera l'équivalent d'une vibration elliptique. Nous nous proposons de réaliser un analyseur du type de Chaumont (¹).

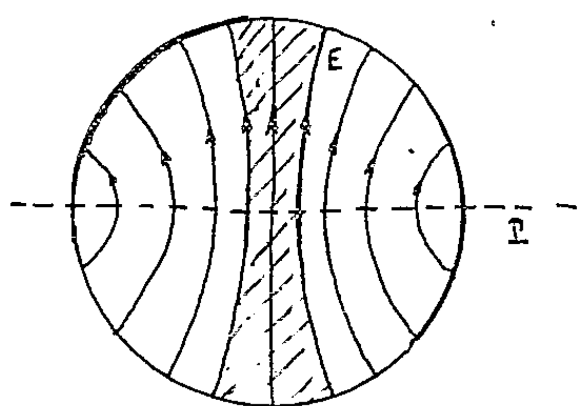


Fig. 1.

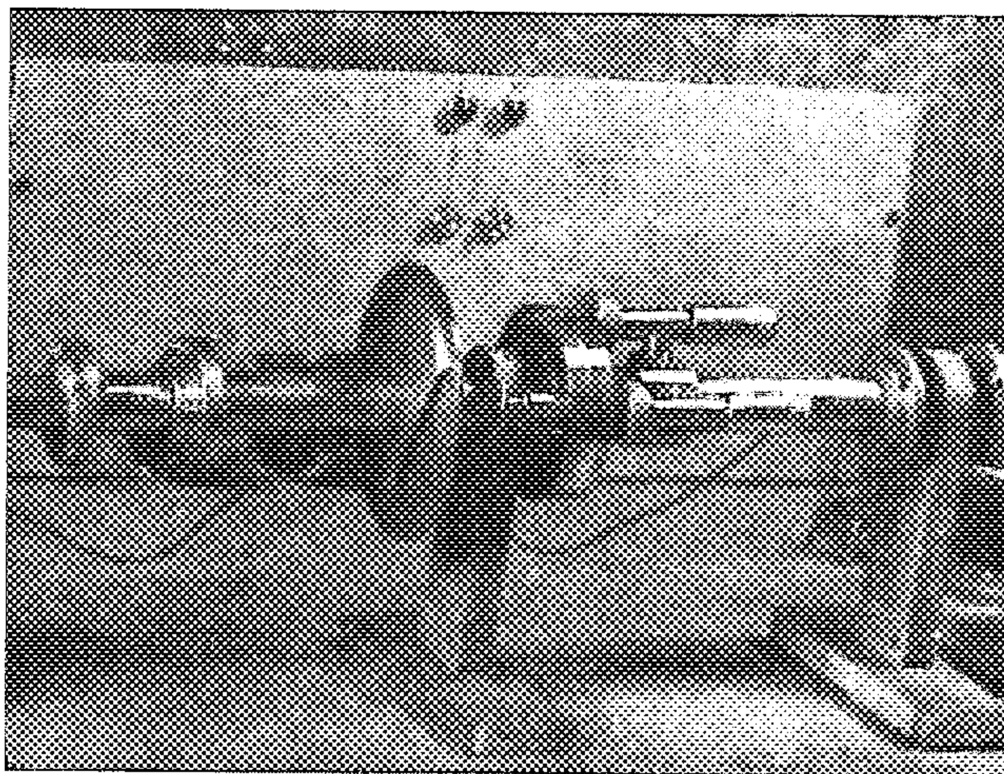


Fig. 2.

Fig. 1. — Onde H_{11}. Champ électrique. P, plan de polarisation.

Fig. 2. — On distingue : *à gauche*, le quart d'onde dont les plaques dépassent du guide; *à droite*, l'analyseur avec ses deux volumes résonnants.

Pour pointer la direction de la vibration ou du grand axe, un seul détecteur n'est pas assez précis, on utilise un dispositif à pénombre (²) formé de deux détecteurs à 90° l'un de l'autre : si b et $-b$ sont les angles que font les antennes avec la bissectrice de leur angle prise comme référence et a l'angle du plan de polarisation avec cette direction, les intensités sont de la forme $k\sin^2(a \not\equiv b)$ et $k\sin^2(a-b)$ la différence est proportionnelle à $\sin 2a \sin 2b$ et elle est maximum quand $2b$ vaut 90°.

La sensibilité est multipliée, toutes choses égales d'ailleurs, par un facteur de l'ordre de 200.

Il nous faut maintenant un quart d'onde. Plusieurs réalisations ont déjà été proposées au M. I. T. (³). L'expérience montre que l'énergie transportée par la vibration est presque entièrement localisée dans une petite tranche diamétrale perpendiculaire au plan de polarisation. Un obstacle (lame métallique ou diélectrique) mince aura donc une grosse importance lorsqu'il sera dans le plan, et une négligeable, quand il sera perpendiculaire.

(²) Soutif-Guicherd et Lambinet, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1460.

(³) *Ragan Microwave Transmission Circuits*, p. 430.

Nous avons utilisé (*fig.* 2) deux lames de cuivre de 2 mm d'épaisseur de façon à introduire un déphasage de 90° entre les deux ondes se propageant suivant leur plan, et perpendiculairement. Ceci a été obtenu par tâtonnement et mesures successifs au banc de mesure.

L'analyseur comporte donc un élément de guide circulaire porteur de deux cercles gradués. Devant, se trouve le quart d'onde qui supporte deux verniers permettant de lire la position de son axe. Derrière se trouve l'analyseur avec ses deux résonateurs, qui porte, lui aussi, deux verniers.

Une mesure se conduit alors de la façon suivante : on remplace le quart d'onde par un élément de guide de mêmes dimensions et l'on repère le grand axe de la vibration avec l'analyseur. On met alors le quart d'onde avec son axe suivant la direction trouvée précédemment, l'angle dont il faut faire tourner l'analyseur donne l'ellipticité.

On peut remarquer, qu'une légère erreur dans la position de l'axe du quart d'onde n'entraîne qu'une erreur du second ordre dans la mesure de l'ellipticité, comme en optique.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur les propriétés d'une onde sinusoïdale doublement modulée en amplitude.* Note de M. **Louis Le Blan**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Dès le début de l'utilisation des techniques radioélectriques pour les télécommunications, il a été proposé d'utiliser, pour transmettre deux informations acoustiques S_1 et S_2, un signal Σ obtenu comme suit. On prend une onde sinusoïdale de fréquence F relativement élevée devant les fréquences figurant aux spectres de S_1 et S_2, dont on tire séparément au moyen de circuits à diode la partie positive O_1 et la partie négative O_2. Ces deux parties sont modulées respectivement par S_1 et S_2, d'où

$$\Sigma = O_1 S_1 + O_2 S_2. \tag{1}$$

Les spectres de O_1 et O_2 couvrent une bande illimitée, et il en est de même du spectre de Σ, qui ne peut être transmis dans de telles conditions. Les diverses propositions trouvées dans la littérature technique ne précisent pas, en général, quelles limitations de bande on peut faire subir à Σ.

Cependant, la structure spectrale de Σ est très voisine de celle d'un « multiplex » à impulsions modulées en amplitude, à deux voies, et il paraît indiqué de pousser l'étude de ce signal dans le cas où les conditions de bande et le choix des fréquences sont ceux d'un « multiplex » à deux voies. Nous avons donné, dans une précédente Note ([1]), quelques propriétés d'un signal de multiplex à deux voies de structure particulière, Σ_0, obtenu en sondant deux informations S_1 et S_2 au moyen d'impulsions alternativement positives et négatives.

([1]) L. Le Blan, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1662.

La similitude des structures spectrales pour Σ et Σ_0 s'accompagne d'une similitude des lois de variation en fonction du temps, qui conduisent, pour ces signaux, à une suite d'alternances positives et négatives, les premières dues essentiellement à S_1, et les secondes à S_2. Nous donnerons donc quelques propriétés de Σ en établissant un parallèle entre Σ et Σ_0.

Désignons par F_0 la frontière supérieure de la bande commune aux deux informations S_1 et S_2, que nous ne supposons plus nécessairement de caractère acoustique. On prendra pour F la fréquence $2F_0$, et dans le but d'établir une formule d'écriture plus simple pour l'analogie entre Σ et Σ_0, on choisira pour l'onde porteuse destinée à engendrer le signal Σ, la fonction $4\cos 4\pi F_0 t$. On a alors

$$(2)\qquad O_1 = \frac{4}{\pi} + 2\cos 4\pi F_0 t + \ldots, \qquad \text{et} \qquad O_2 = -\frac{4}{\pi} + 2\cos 4\pi F_0 t + \ldots,$$

Σ sera obtenu en limitant à $2F_0$ la bande de la somme $O_1 S_1 + O_2 S_2$. On peut alors établir entre Σ et Σ_0 la relation simple qui suit :

$$(3)\qquad \Sigma = \Sigma_0 + \left[\frac{4}{\pi} - 1\right][S_1 - S_2] = \Sigma_0 + 0,273\ldots[S_1 - S_2].$$

Cette relation demeure valable même si les bandes couvertes par S_1 et S_2 excèdent l'intervalle (O, F_0), en restant contenues dans l'intervalle $(O, 2F_0)$ cependant. La relation (3) montre que Σ ne possède pas des propriétés aussi simples que celles de Σ_0.

En effet, pour

$$(4)\qquad t = k\frac{T_0}{2}, \qquad \text{avec } k \text{ entier et } T_0 = \frac{1}{F_0}.$$

on a

$$(5)\qquad \Sigma_0 = S_1 \qquad \text{et} \qquad \Sigma = 1,273\ldots S_1 - 0,273\ldots S_2$$

et pour

$$(6)\qquad t = \left[k + \frac{1}{2}\right]\frac{T_0}{2},$$

on a

$$(7)\qquad \Sigma_0 = -S_2 \qquad \text{et} \qquad \Sigma = -1,273\ldots S_2 + 0,273\ldots S_1.$$

Si l'on considère maintenant Σ_0 et Σ dans le cas où S_1 et S_2 sont simultanément des constantes, on voit que Σ_0 et Σ sont tous deux à variation exactement sinusoïdale, à une constante additive près. Mais alors que les crêtes positives de Σ_0 sont égales à S_1 et les crêtes négatives à $-S_2$, les crêtes positives de Σ, comme ses crêtes négatives, sont fonctions à la fois de S_1 et S_2.

Les auteurs, qui ont proposé d'utiliser à l'émission le signal Σ, ont, en général, également proposé comme procédé de réception l'utilisation séparée de la partie positive de Σ, supposée d'après eux, fournir S_1, et de la partie négative, supposée d'après eux, fournir $-S_2$. Or nous avons montré (*loc. cit.*)

que ce procédé de réception, envisagé pour l'utilisation du signal Σ_0, conduisait à des « diaphonies » importantes. L'application du procédé à Σ conduira à des « diaphonies » encore plus importantes, à cause du phénomène de « diaphonie » systématique sur les crêtes affectant le signal Σ, après la limitation de bande à $2F_0$.

Il en résulte que, si la considération du signal Σ présente une valeur historique non négligeable, et peut être utile, au début d'un exposé didactique, par son caractère plus concret, elle cesse de présenter de l'intérêt pour le calcul d'une transmission de deux informations, le signal Σ_0 étant pour cela nettement plus avantageux. Une analyse assez poussée montre d'ailleurs que la différence fondamentale entre Σ_0 et Σ vient du fait que Σ_0 résulte d'une transmission exactement séquentielle des deux informations S_1 et S_2, tandis que le signal Σ correspond à une transmission de S_1 et S_2 présentant à la fois les caractères simultané et séquentiel.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Procédé d'empreinte utilisable en microscopie électronique.* Note de M. **René Bernard** et Mlle **Simone Bernard**, présentée par M. Gaston Dupouy.

De nombreux procédés ont déjà été décrits permettant d'obtenir une empreinte fidèle et suffisamment transparente de la surface d'un objet, lui-même trop épais pour être directement observé au microscope électronique. Après essai de diverses techniques : réplique simple par une couche mince de laque, réplique par une couche métallique oxydée ([1]), ([2]), double réplique de silice avec pour intermédiaire une empreinte de laque ou de métal évaporé ([3]), ([4]), nous nous sommes finalement arrêtés au procédé de double empreinte silice sur plexiglas préconisé par S. Mennenöh et M. Fahnenbrock ([5]). Il consiste à polymériser directement sur la surface à étudier une couche du monomère métacrylate de méthyle. Au bout d'une douzaine d'heures, la pellicule de plexiglas formée est détachée puis recouverte par évaporation sous vide d'un film de silice. Cette technique est d'un emploi très général et donne des empreintes à haut pouvoir de résolution. Elle présente toutefois l'inconvénient de nécessiter la préparation préalable du mélange à polymériser qui se conserve mal.

Pour profiter des avantages de la méthode tout en la simplifiant, nous avons essayé de réaliser l'empreinte initiale non plus par polymérisation directe sur

([1]) H. Mahl, *Metallwirtschaft*, 19, 1940, p. 488.
([2]) Ch. Fert et R. Dargent, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1623.
([3]) R. D. Heidenreich et V. G. Peck, *J. A. P.*, 14, 1943, p. 23.
([4]) Dalitz et Schuchmann, *Optik*, Heft 1-3, 1953, p. 143.
([5]) *Z. wis. Mik.*, Band 60, Heft 3-4, 1951, p. 203-211.

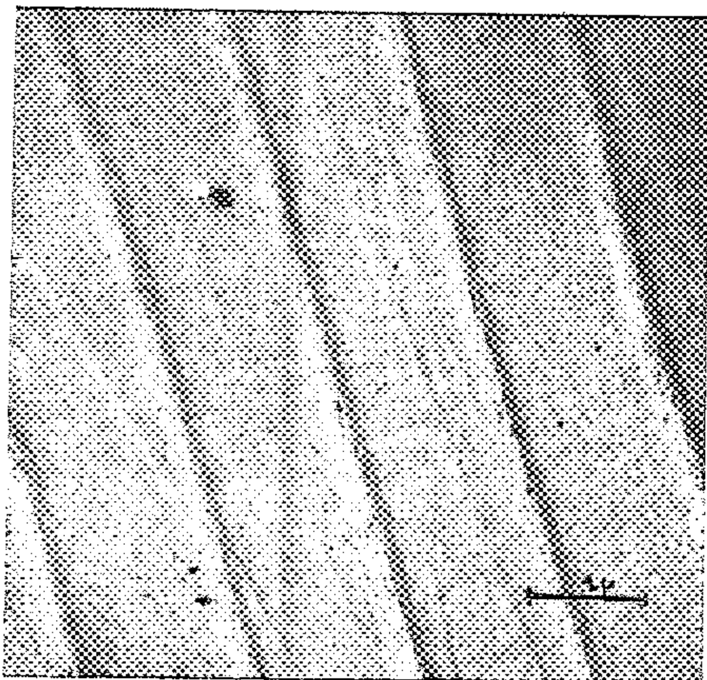


Fig. 1.

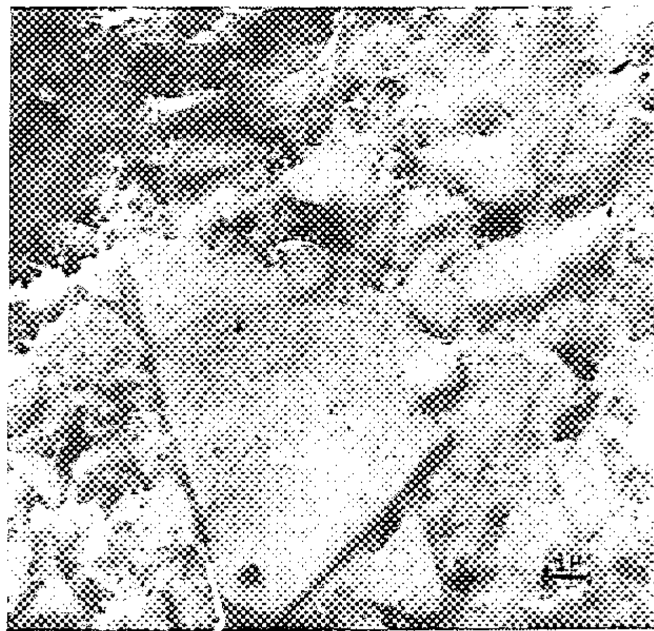


Fig. 2.

Fig. 1. — Réseau de Rowland tracé sur métal. Ombrage à l'or.
Fig. 2. — Surface brute d'un alliage WC—TiC—Co. Ombrage Pd.

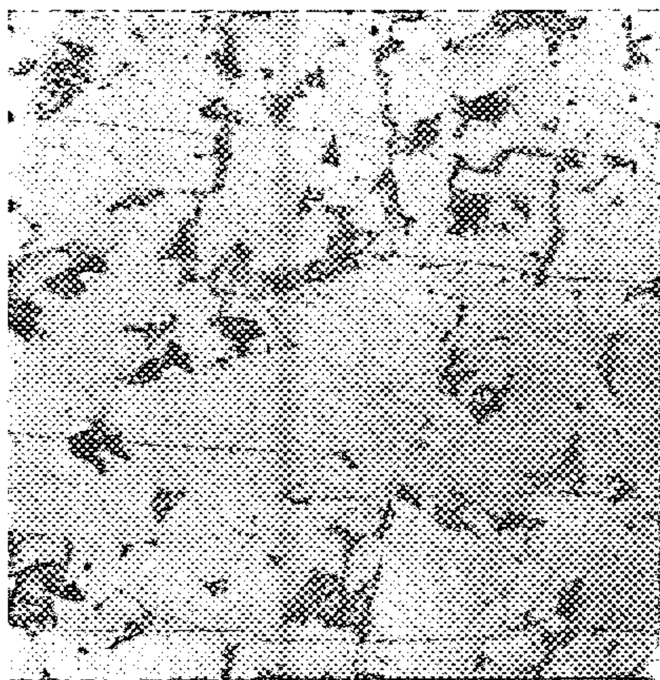


Fig. 3.

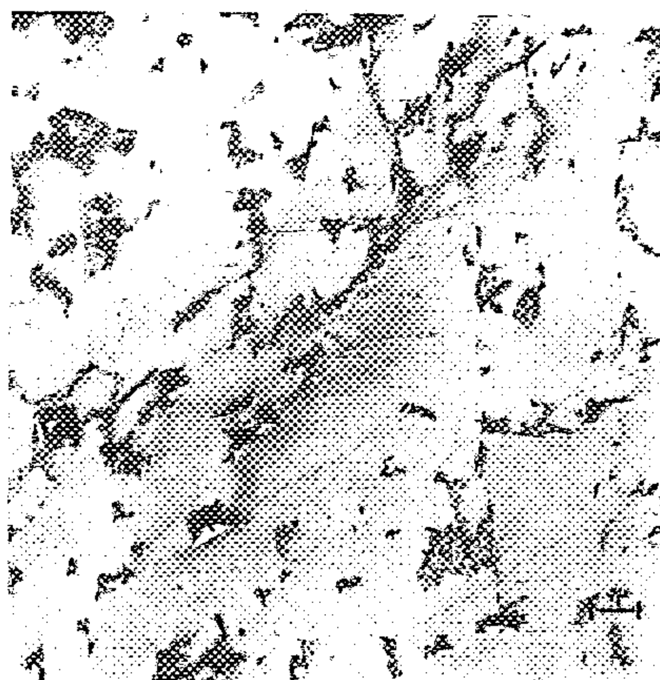


Fig. 4.

Fig. 3. — Surface polie d'un alliage WC—Co 8 %. Attaque HCl sans ombrage.
Fig. 4. — *Id.* figure 3, mais ombre au Pd sous 30°.

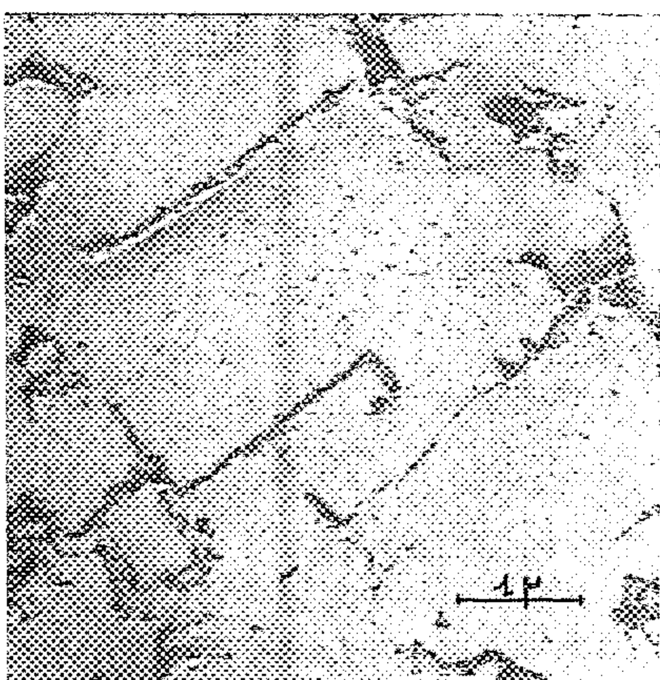


Fig. 5.

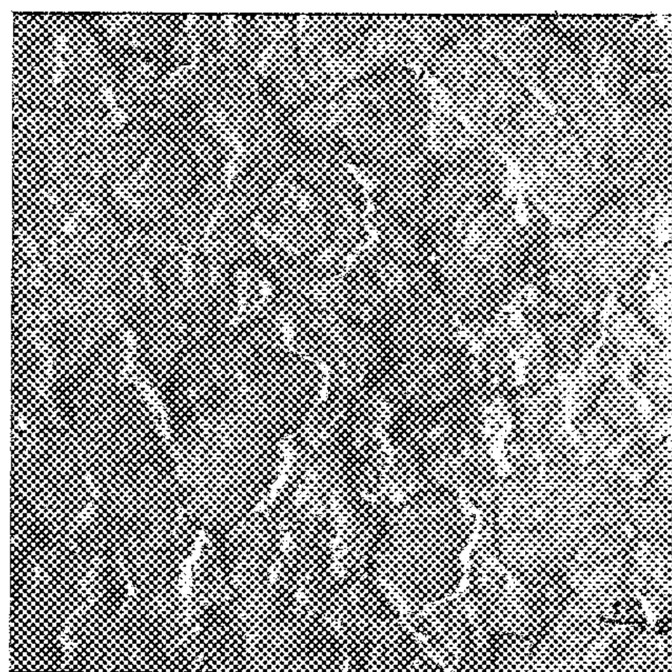


Fig. 6.

Fig. 5. — Alliage WC—Co 6 %. Attaque HCl sans ombrage.
Fig. 6. — Alliage WC—TiC—Co. Attaque électrolytique. Ombrage Pd. Cristaux arrondis de solution solide.

l'échantillon mais en coulant à sa surface du plexiglas dissous. Voici notre technique opératoire.

Le plexiglas est dissous dans le trichloréthylène à raison de 360 mg pour 10 cm³ de solvant. L'opération est lente, au bout de quelques jours la solution sirupeuse devient limpide. Elle est prête à être coulée sur la surface de l'échantillon où elle forme une goutte épaisse de plusieurs millimètres. Le film de plexiglas obtenu après séchage à température ambiante a une épaisseur de 6/100ᵉ à 9/100ᵉ de millimètre. Cette épaisseur suffit pour donner à la couche la résistance mécanique réclamée par les manipulations ultérieures. On la détache du support par incision des bords. L'empreinte est ensuite recouverte d'un film de silice par évaporation sous vide du mélange $SiO_2 + Si$, puis transférée dans un bain de trichloréthylène à la surface duquel le film de silice vient flotter lorsque la dissolution du plexiglas est achevée. Cette opération est d'autant plus rapide et plus complète que l'empreinte de plexiglas est elle-même plus mince; c'est cette considération qui nous a fait adopter pour la concentration de la solution la valeur indiquée ci-dessus. L'action du trichloréthylène est complétée par un rinçage à l'acétone, à la suite duquel la pellicule est mise à flotter sur de l'eau distillée dont on a réduit la tension superficielle par addition de 15 à 20 % d'acétone. Le film de silice s'étale, on le recueille sur une grille porte-objet. L'observation au microscope électronique peut être faite soit directement, soit après ombrage par projection de palladium sous un angle de 20 à 40°.

Les figures de 1 à 6 reproduisent quelques-uns des résultats obtenus par cette méthode.

SPECTROPHOTOMÉTRIE. — *Dispositif pour l'étude spectrophotométrique de faibles rayonnements dans le proche infrarouge.* Note de MM. **Georges Déjardin**, **Joseph Janin** et **Maurice Peyron**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le dispositif décrit se compose essentiellement d'un appareil dispersif à réseau et d'un récepteur constitué par un convertisseur d'images associé à un photomultiplicateur.

L'étude de certains spectres de flammes nous a conduits à réaliser un dispositif permettant de mesurer, avec une précision satisfaisante, les intensités relatives de faibles radiations dans l'intervalle 7000-11000 Å. Nous avons eu recours à un spectrographe à réseau plan (8 × 5 cm) donnant, dans les deux premiers ordres, une dispersion linéaire de 40 ou de 20 Å/mm; la rotation du réseau, à l'aide d'une vis micrométrique, fait défiler le spectre sur une fente de sortie de l'appareil, qui fonctionne ainsi en monochromateur. Les radiations superposées à celles dont on désire

mesurer l'intensité sont éliminées au moyen de filtres convenables [1]. Un objectif achromatique reçoit le rayonnement issu de la fente et forme une image de celle-ci sur la photocathode d'un convertisseur d'images [2]. Ce dernier, du type « Bildwandler triode » de l'A. E. G., est placé dans une enceinte réfrigérée [3], de manière que l'on puisse réduire considérablement, s'il y a lieu, l'émission thermionique de la couche semi-transparente Cs-O-Ag constituant la photocathode sensible aux radiations du proche infra-rouge. Un photomultiplicateur 1 P 21 de la R. C. A., comportant une photocathode et des dynodes Cs-Sb, est disposé derrière l'écran luminescent du convertisseur. Afin d'éviter le givrage des surfaces refroidies et d'assurer un excellent isolement des connexions avec les sources de tensions, l'ensemble du récepteur est enfermé dans un caisson étanche dont l'atmosphère est maintenue absolument sèche.

Des essais préliminaires ont montré que le courant du photomultiplicateur, mesuré à l'aide d'un microampèremètre à index lumineux (sensibilité maximum : $0{,}5\ 10^{-8}$ A/mm), est rigoureusement proportionnel au flux reçu par le convertisseur, du moins pour les flux de l'ordre de ceux qui émergent du monochromateur dans les conditions normales d'utilisation. Ces essais ont été effectués, sur un banc d'optique, en disposant un écran de verre dépoli (dont la surface utile est limitée par un diaphragme) devant le convertisseur, et en éclairant cet écran par une petite lampe à incandescence placée à une distance variable.

Le spectrophotomètre a été étalonné en comparant, pour chaque rayonnement sensiblement monochromatique, les mesures effectuées, sur une même source (lampe à ruban de tungstène), à l'aide du récepteur photoélectrique complexe (en diaphragmant convenablement l'objectif placé derrière la fente de sortie), et, d'autre part, avec une thermophile dans le vide Schwarz (Hilger FT 12) associée à un amplificateur galvanométrique (Hilger FA 1 et FR 300; sensibilité de l'ordre de 10^{-11} A/mm). On obtient ainsi la courbe de sensibilité spectrale du récepteur et, en même temps, on évalue le gain réalisé en substituant celui-ci à la pile.

---

(1) Pour étudier le spectre du deuxième ordre, par exemple, entre 7000 et 11 000 Å, on supprime les radiations du troisième ordre au moyen d'un verre rouge ou d'un écran Wratten-Kodak n° 88 A. Quant aux radiations du premier ordre, elles peuvent être absorbées par une solution aqueuse de chlorure de cobalt qui, sous une épaisseur de quelques millimètres, est complètement opaque au delà de $1{,}4\ \mu$. L'emploi d'un filtre de ce genre est nécessaire lorsqu'on utilise une thermopile comme récepteur.

(2) Les convertisseurs d'images ont été employés en spectroscopie infrarouge par G. Déjardin et R. Falgon (*Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1417 et 1857; 229, 1949, p. 1211). Ils permettent en outre d'élargir, vers les grandes longueurs d'onde, le domaine d'utilisation des photomultiplicateurs (M. E. Amdurski et coll., *J. Opt. Soc. Amer.*, 41, 1951, p. 361; E. R. Holiday et W. Wild, *J. Scient. Inst.*, 28, 1951, p. 282).

(3) G. Déjardin et R. Falgon, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 200.

La sensibilité du récepteur est alors, au voisinage du maximum spectral (vers 7 600 Å), environ 25 fois plus grande que celle de la pile recevant le même flux. Ce rapport (égal à celui des déviations lues sur les deux échelles) diminue progressivement vers les grandes longueurs d'onde et devient égal à l'unité vers 10 500 Å, mais il est possible de l'accroître *considérablement* en utilisant, à la sortie du photomultiplicateur, un galvanomètre plus sensible ou un amplificateur approprié.

Nous avons contrôlé la sensibilité spectrale de notre récepteur en déterminant directement, à l'aide de celui-ci, la répartition de l'énergie dans le rayonnement d'une lampe à ruban de tungstène fonctionnant sous un régime déterminé. Les résultats expérimentaux ont été comparés aux valeurs calculées à partir d'observations pyrométriques, en faisant intervenir les données nécessaires (4) et en tenant compte de la transmission du filtre utilisé, ainsi que de la dispersion du monochromateur dans le domaine spectral considéré. Les écarts sont relativement faibles et, entre 7 000 et 10 000 Å, ne dépassent pas 2 %. Nous avons d'ailleurs retrouvé aussi, à 1 % près, la valeur théorique 2 pour le rapport des intensités des composantes des doublets principaux du potassium, du rubidium et du césium, observés dans le spectre d'une flamme contenant des sels de ces métaux.

Enfin, en vue d'apprécier le pouvoir de résolution du spectrophotomètre, nous avons étudié le spectre de l'argon (AI), entre 7 500 et 10 000 Å, et déterminé les intensités relatives des principales raies. Avec des fentes suffisamment fines, et une mise au point correcte (vérifiée photographiquement) sur la fente de sortie, on sépare très aisément les raies des groupes : 7 504-7 515, 8 006-8 015, 8 104-8 115 et 8 408-8 425 Å, avec retour au zéro de l'index du microampèremètre entre les raies voisines. Du double point de vue de la définition et de la sensibilité, notre dispositif permet d'examiner avec sécurité des intervalles de quelques angströms. Il possède donc les qualités requises pour l'étude spectrophotométrique de divers spectres de bandes dans le proche infrarouge.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Fluorescence de quelques cristaux aromatiques. Discussion des résultats.* Note (*) de M. **Paul Pesteil** et Mme **Louise Pesteil**, transmise par M. Jean Cabannes.

Nous donnons ci-dessous quelques résultats que nous avons obtenus en étudiant la polarisation de la fluorescence émise par les monocristaux

(4) B. T. Barnes et W. E. Forsythe, *J. Opt. Soc. Amer.*, 26, 1936, p. 313; F. Benford, *ibid.*, 29, 1939, p. 162; W. E. Forsythe et E. Q. Adams, *ibid.*, 35, 1945, p. 108.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

aromatiques suivants : *p*-terphényle, résorcine, hexaméthylbenzène et benzophénone. Nous discuterons ensuite de l'origine des bandes de fluorescence, qui sont polarisées différemment par rapport aux axes de l'ellipsoïde des indices du cristal.

I. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — *a. p-terphényle* (C_6H_5—C_6H_4—C_6H_5). — Le spectre de fluorescence du monocristal de *p*-terphényle va depuis 3 500 Å jusqu'à 4 600 Å; il est constitué par cinq bandes larges dont les maxima sont situés approximativement vers : 3 600, 3 700, 3 850, 4 150 et 4 400 Å. Comme pour le diphényle, le dipôle est parallèle à la longueur de la molécule ([1]).

b. Résorcine [$C_6H_4(OH)_2$]. — L'échantillon cristallin a été préparé par M[lle] D. Penot. Le spectre de fluorescence va de 2 800 à 3 300 Å; il est constitué de bandes très larges, dont les maxima se situent vers 2 900 et 3 030 Å. La polarisation du spectre montre que le dipôle est parallèle à la ligne joignant les deux carbones sur lesquels sont fixés les radicaux OH.

c. Hexaméthylbenzène [$C_6(CH_3)^6$]. — Les molécules du cristal sont toutes parallèles; il nous a été facile de constater que le dipôle est bien dans le plan de la molécule. Le spectre de fluorescence va de 2 850 à 3 500 Å; il est constitué par des bandes très larges, peu distinctes, dont les maxima sont situés vers 2 900, 2 950, 3 000, 3 062, 3 080 et 3 170 Å.

d. Benzophénone (C_6H_5—CO—C_6H_5). — Le spectre émis par le cristal de benzophénone est bleu, il va de 4 000 à 5 800 Å; il est constitué par cinq bandes larges situées vers 4 200, 4 500, 4 850, 5 300 et 5 700 Å; c'est probablement un spectre de phosphorescence. Le dipôle est parallèle à la liaison C=O.

Par un phénomène de transfert, le spectre d'émission de la benzophénone en solution vire du bleu au vert lorsque la concentration passe de 10^{-4} à 10^{-2} ([2]); dans le cas du cristal, on devrait s'attendre à observer une fluorescence verte, puisque la concentration est bien supérieure à 10^{-2}; il n'en est rien et le spectre est le même que celui des solutions très diluées. Cela montre que le transfert se fait difficilement dans l'état cristallin, probablement parce que les molécules demeurent à des distances fixes et qu'il n'y a pas de chocs comme dans le cas des solutions et des vapeurs.

II. ORIGINE DES BANDES DE FLUORESCENCE DIFFÉREMMENT POLARISÉES DANS UN CRISTAL. — Trois substances présentent des bandes de fluorescence de polarisations différentes par rapport aux axes cristallographiques; ce sont le naphtalène ([3]), l'acénaphtène ([4]) et le fluorène ([5]). D'après

([1]) P. PESTEIL, *Comptes rendus*, 235, 1952, p, 1384.
([2]) FERGUSON et TINSON, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3083.
([3]) P. PESTEIL, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 150.
([4]) P. PESTEIL, *Comptes rendus*, 237, 1954, p. 235.
([5]) P. PESTEIL et L. PESTEIL, *Comptes rendus*, 238, 1953, p. 75.

certains auteurs [6], ces transitions voisines peuvent provenir des actions du réseau sur le nuage électronique de la molécule. Nous ne sommes pas de cet avis et nous croyons que les spectres séparés lors de l'étude de la polarisation de la fluorescence en milieu cristallin proviennent bien de la molécule; nos raisons sont les suivantes :

1° Toutes les bandes de fluorescence polarisées différemment dans le monocristal de naphtalène existent dans le spectre du naphtalène en solution dans le polystyrolène.

2° Quel que soit le solvant (anthracène pur ou anthracène dans le stilbène), le spectre de fluorescence de l'anthracène ne semble provenir que d'une seule transition [7].

3° La formule de F. Perrin [8], $p_0 = (3\beta^2 - 1)/(3 + \beta^2)$, permet de trouver l'angle β que font entre eux les vibrateurs d'absorption et de fluorescence si l'on connaît le taux de polarisation p_0 du spectre de fluorescence en milieu solide vitreux. Les valeurs de p_0 sont les mêmes dans toute l'étendue du spectre de fluorescence; cela vient sans doute de ce que l'une des transitions est plus forte que les autres et s'impose. Mais Mlle Laffitte a trouvé que p_0 diminue vers l'extrémité du spectre située vers les grandes longueurs d'onde [9]; cela montre, d'après nous, que plusieurs transitions existent même à l'état vitreux.

4° Enfin, la même formule de F. Perrin appliquée à des mesures où l'on fait varier la fréquence de la lumière excitatrice [10] conduit à admettre l'existence de plusieurs transitions dans un domaine restreint d'absorption.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Un nouveau type de fatigue des photopiles.* Note (*) de M. **Georges Blet**, présentée par M. Jean Cabannes.

En vue de certaines applications nous avons étudié l'impédance de photopiles au sélénium pour des courants alternatifs de diverses fréquences.

Cette impédance, dont nous ne détaillerons pas ici la structure, est de l'ordre de 50 Ω pour la fréquence 30 000 Hz.

Le montage utilisé comporte un générateur basse fréquence, étalonné, produisant une tension de 50 mV efficaces aux bornes d'une résistance de 10 Ω. Cette résistance est en série avec la cellule à étudier et une résistance de 1 Ω. La tension alternative produite aux bornes de cette résistance

---

(6) O. Schnepp et D. S. MacClure, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 959.

(7) P. Pesteil, *Comptes rendus*, 234, 1952, 2532.

(8) *Acta Physica Polonica*, 5, 1936, p. 335.

(9) E. Laffitte, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 424.

(10) P. Feofilov, *J. Phys. U. R. S. S.*, 7, 1943, p. 68.

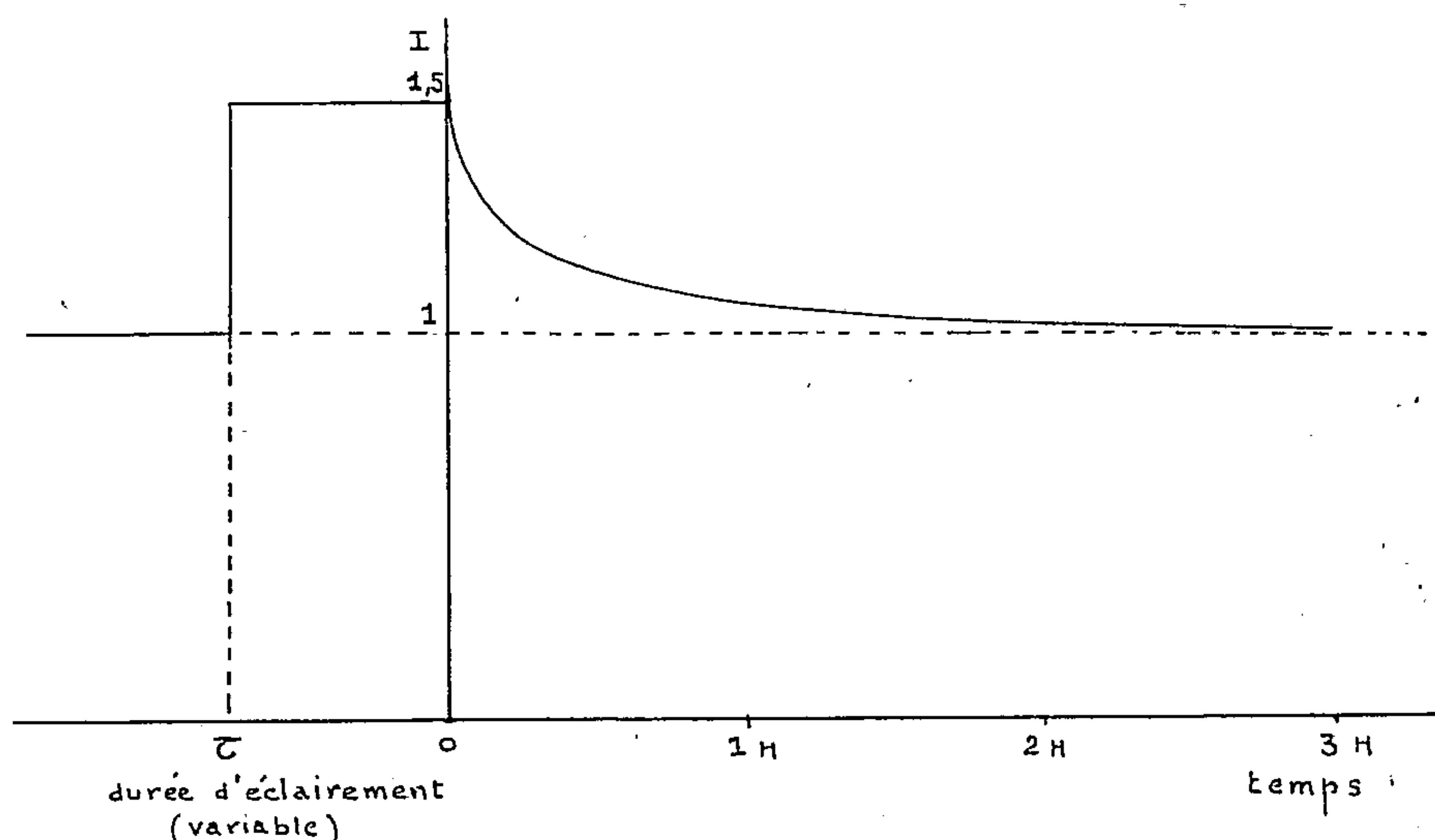
(*) Séance du 4 janvier 1954.

par le passage du courant est amplifiée, redressée et appliquée à un galvanomètre enregistreur qui donne (le montage étant linéaire) une déviation proportionnelle au courant traversant la photopile.

Nous avons fait les constatations suivantes :

A. 1° La polarisation de la photopile par superposition à la tension alternative d'une tension continue, produit une variation de son impédance. Celle-ci augmente ou diminue de quelques pour-cent, selon que la polarisation crée dans le circuit extérieur à la photopile un courant de même sens que le courant photoélectrique ou de sens contraire.

2° Cet effet est limité à la durée d'application de la tension de polarisation, le courant alternatif reprenant sa valeur initiale en une petite fraction de seconde.



B. 1° L'éclairement de la photopile entraîne une diminution de son impédance, produisant, par exemple, une augmentation du courant de 50 % pour un éclairement de 200 lx. Cette augmentation du courant dépend de la valeur de l'éclairement, mais croît beaucoup moins vite que lui.

Cette diminution d'impédance est instantanée et reste invariable au cours du temps si l'éclairement reste constant.

2° *Cette modification d'impédance ne disparaît que très lentement après la suppression de l'éclairement.* La décroissance du courant a une allure exponentielle. En réalité il doit s'agir d'une fonction multiple. La constante de temps apparente (temps au bout duquel le phénomène est divisé par *e*) est de l'ordre de 20 mn. Il faut attendre environ 3 h pour que la photopile retrouve son état initial, à 1 % près.

3° La courbe de « récupération » (*figure*) de la cellule est en première approximation indépendante en forme et grandeur de la durée de l'éclai-

rement. Nous n'avons pas décelé de variation de cette courbe pour des durées d'éclairement allant de 5 s à 30 mn.

De ces divers phénomènes nous proposons l'explication suivante :

Posons d'abord que la résistance et la capacité de la couche d'arrêt sont dues aux électrons libres dans cette couche.

La polarisation extérieure et l'éclairement ont tous deux pour effet de modifier la répartition des électrons libres, mais par un processus différent.

La polarisation déplace des électrons déjà libres par un processus réversible n'entraînant donc aucun phénomène de fatigue.

L'éclairement libère des photoélectrons en créant des centres positifs. A la cessation de l'éclairement, les photoélectrons vont progressivement réintégrer leur place sur les centres positifs, mais d'autant plus lentement que leur énergie moyenne va en diminuant par suite des chocs. Il y a donc fatigue.

Nota. — (Une augmentation du nombre des électrons libres crée effectivement une diminution de la résistance et une augmentation de la capacité).

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Les instabilités des orbites dues aux non-linéarités dans le Cosmotron.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'intégration, par approximations successives, des équations du mouvement des protons accélérés dans un cosmotron permet d'obtenir une théorie simple des oscillations bétatroniques qui tient compte des effets des non-linéarités. On montre que ces non-linéarités peuvent provoquer des résonances.

1. Les équations qui déterminent, à l'approximation adiabatique, le mouvement des particules chargées accélérées dans un cosmotron peuvent s'écrire, au troisième ordre près :

$$(1)\qquad \begin{cases} X'' + [1 - n(\theta)]X = F(\theta; X, Z, X', Z'), \\ Z'' + \quad n(\theta)Z \quad = G(\theta; X, Z, X', Z'), \end{cases}$$

les dérivées des amplitudes des oscillations radiales $X(\theta)$ et verticales $Z(\theta)$ autour de l'orbite centrale étant prises par rapport à l'azimut θ; $n(\theta)$ étant une fonction périodique de θ, de période α; F et G étant des formes quadratiques en X, Z, X', Z' dont les coefficients sont des fonctions de θ de même période α. Dans une machine linéaire, les termes en F et en G sont petits devant ceux qui sont écrits aux premiers membres de (1).

Les intégrales des équations linéaires obtenues en négligeant les non-linéarités F et G dans (1) sont données par le théorème de Floquet [1] :

---

[1] *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 12, 1883, p. 47-88.

chacune des deux équations possède deux solutions linéairement indépendantes, $X_1(\theta)$ et $X_2(\theta)$, $Z_1(\theta)$ et $Z_2(\theta)$ respectivement, telles que

$$X_1(\theta+\alpha)=e^{i\varphi_X}X_1(\theta), \qquad X_2(\theta+\alpha)=e^{-i\varphi_X}Z_2(\theta),$$
$$Z_1(\theta+\alpha)=e^{i\varphi_Z}Z_1(\theta), \qquad Z_2(\theta+\alpha)=e^{-i\varphi_Z}Z_2(\theta).$$

On trouve que $e^{\pm i\varphi_Z}$ et $e^{\pm i\varphi_X}$ sont les valeurs propres respectivement des matrices M_Z et M_X de transition d'une période à la suivante, définies par

$$\begin{pmatrix} Z(\theta+\alpha) \\ Z'(\theta+\alpha) \end{pmatrix} = M_Z \begin{pmatrix} Z(\theta) \\ Z'(\theta) \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} X(\theta+\alpha) \\ X'(\theta+\alpha) \end{pmatrix} = M_X \begin{pmatrix} X(\theta) \\ X'(\theta) \end{pmatrix}.$$

Procédant par approximations successives, nous portons

$$Z=a_1 Z_1(\theta)+a_2 Z_2(\theta), \qquad X=b_1 X_1(\theta)+b_2 X_2(\theta)$$

qui constituent une première approximation des solutions du système (1), dans F et G; ceux-ci deviennent alors des formes quadratiques $f(\theta)$ et $g(\theta)$ en X_1, X_2, Z_1, Z_2, X'_1, X'_2, Z'_1, Z'_2 dont les coefficients restent des fonctions de θ de période α. Les équations ainsi obtenues à partir de (1) s'intègrent par quadratures, il vient pour Z

$$Z(\theta)=a_1 Z_1(\theta)+a_2 Z_2(\theta)+\frac{1}{W_Z}\left[Z_2(\theta)\int_0^\theta g(\omega)\,Z_1(\omega)\,d\omega - Z_1(\theta)\int_0^\theta g(\omega)\,Z_2(\omega)\,d\omega\right],$$

où $W_z=Z_1 Z'_2-Z_2 Z'_1=\text{const.}\neq 0$ est le déterminant de Wronski de $Z_1(\theta)$ et $Z_2(\theta)$. Une expression analogue vaut pour $X(\theta)$.

2. Supposons les oscillations stables au premier ordre, φ_X et φ_Z seront réels. Il est facile de voir que la présence des non-linéarités F et G dans (1) conduit en général à des résonances ([2]). En effet, on pourra décomposer les quantités $g(\omega)Z_K(\omega)$, $(k=1, 2)$ en une somme

$$g(\omega)\,Z_K(\omega)=\sum_j A^{(K)}_{e^{i\Phi_j}}(\omega), \tag{2}$$

chacune des fonctions $A^{(K)}_{e^{i\Phi_j}}$ de ω obéissant à la loi $A^{(K)}_{e^{i\Phi_j}}(\omega+\alpha)=e^{i\Phi_j}A^{(K)}_{e^{i\Phi_j}}(\omega)$ et groupant donc l'ensemble des termes $Z_K(\omega)\,Z_L(\omega)\,X_m(\omega)$ etc. de $g(\omega)Z_K(\omega)$ qui se transforment de manière identique lorsqu'on passe d'une période à la suivante. On aura alors, q étant un entier égal au nombre de périodes α parcourues par les particules

$$\int_0^{\theta=q\alpha} g(\omega)Z_K(\omega)\,d\omega=\sum_j\int_0^\alpha A^{(K)}_{e^{i\Phi_j}}(\omega)\,d\omega\left[1+e^{i\Phi_j}+\ldots+e^{i(q-1)\Phi_j}\right]. \tag{3}$$

On voit sur cette expression que la stabilité des oscillations risque d'être

([2]) L'existence de telles résonances a été prévue par : D M. DENNISON et T. H. BERLIN, *Phys. Rev.*, 69, 1946, p. 542.

compromise lorsque l'un des $e^{i\Phi_j}$ est égal à l'unité. Effectuant les décompositions (2) des $g(\omega)Z_K(\omega)$ et $f(\omega)X_m(\omega)$, on trouve que Φ_j est susceptible des valeurs suivantes

$$\pm\varphi_Z,\quad \pm 3\varphi_Z,\quad \pm\varphi_X,\quad \pm 3\varphi_X,\quad \pm(\varphi_X \pm 2\varphi_Z),\quad \pm(2\varphi_X \pm \varphi_Z).$$

Les résonances possibles du deuxième ordre sont par conséquent

$$(4)\qquad \begin{cases} e^{i\varphi_X} = 1, & e^{i(\varphi_X+2\varphi_Z)} = 1, \\ e^{3i\varphi_X} = 1, & e^{i(\varphi_X-2\varphi_Z)} = 1, \\ e^{i\varphi_Z} = 1, & e^{i(2\varphi_X+\varphi_Z)} = 1, \\ e^{3i\varphi_Z} = 1, & e^{i(2\varphi_X-\varphi_Z)} = 1. \end{cases}$$

Ces résonances sont excitées même en l'absence d'inhomogénéités azimutales du cosmotron. Les résonances dans la colonne de droite proviennent du couplage entre oscillations radiales et verticales. Pour voir quelles sont parmi ces résonances celles qui sont véritablement dangereuses, il faudra expliciter les fonctions F et G dans (1). On peut admettre que lorsqu'on ne se trouve pas au voisinage immédiat de l'une des lignes (4), la contribution des non-linéarités à l'amplitude des oscillations demeure faible.

3. Comme nous n'avons fait aucune hypothèse particulière sur la forme de la fonction périodique $n(\theta)$, ni sur celle des expressions quadratiques F et G, nos résultats sont valables à la fois pour le cosmotron à forte convergence et le cosmotron ordinaire. Un effet de résonance a effectivement été observé sur le synchro-cyclotron de Berkeley (³), le faisceau de particules disparaissant au point où $n = 0,2$. Comme pour un synchrotron ordinaire $\varphi_x = 2\pi\sqrt{1-n}$, $\varphi_z = 2\pi\sqrt{n}$ avec $0 < n < 1$, on voit qu'au point $n = 0,2$, $\varphi_X - 2\varphi_Z = 0$, ce qui apporte une confirmation expérimentale à la théorie. Naturellement, les résonances $e^{i\varphi_X} = 1$, $e^{i\varphi_Z} = 1$ sont exclues pour un cosmotron ordinaire, mais possibles pour un cosmotron à forte convergence, où elles figurent déjà parmi les résonances à l'approximation linéaire.

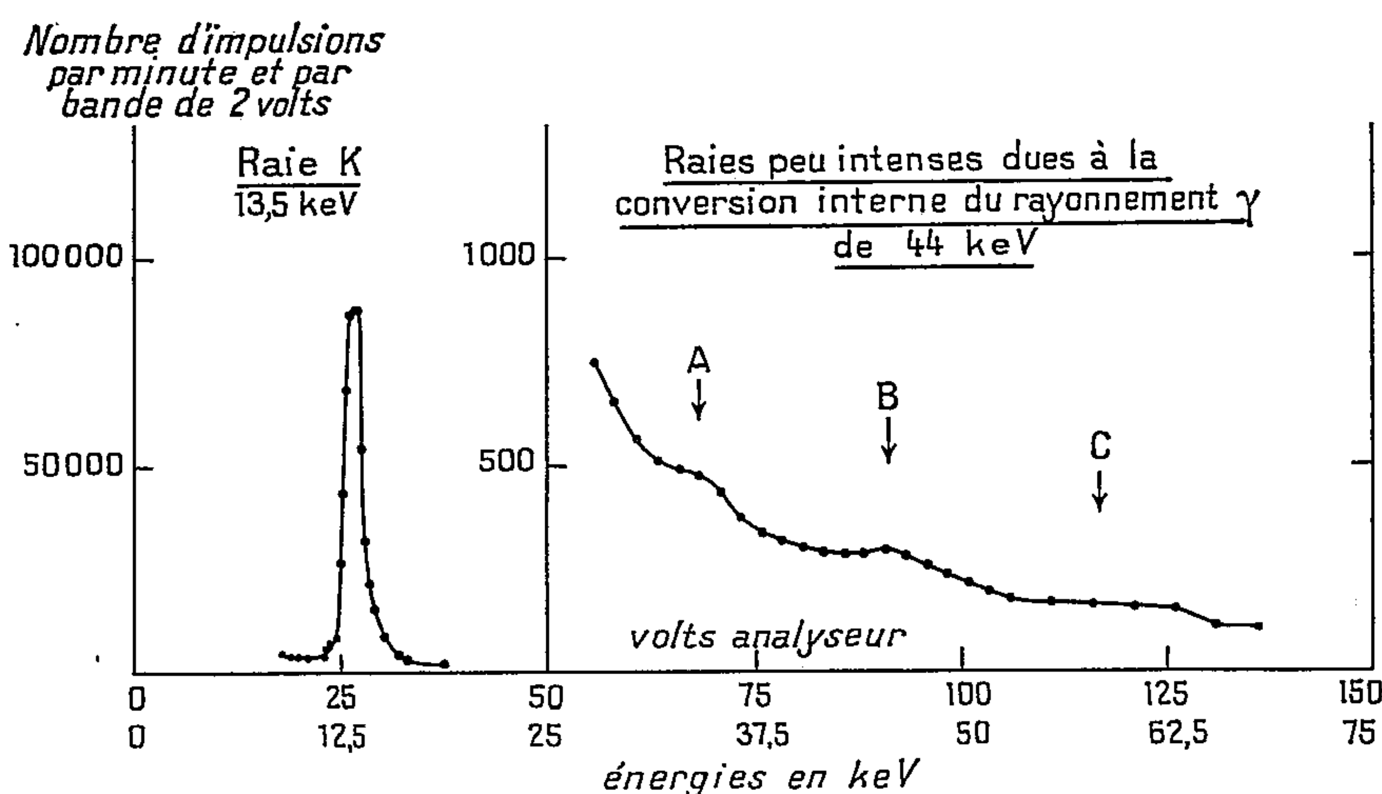
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Examen d'un faible embranchement dans la radioactivité de* ^{79}Kr. Note (*) de MM. **Michel Langevin** et **Pierre Radvanyi**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans l'étude de ^{79}Kr au compteur proportionnel on a exploré le domaine d'énergie compris entre 200 eV et 70 keV. En dehors des raies K et L on a pu mettre en évidence les raies dues aux électrons de conversion interne du rayonnement γ de 44 keV. On estime que l'intensité de ceux de ces électrons qui suivent une capture électronique est de $(3 \pm 1).10^{-3}$ par rapport au total des captures K.

(³) Sewell, Heinrich et Vale, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 739.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

Nous avons poursuivi l'étude de ^{79}Kr au compteur proportionnel et recherché s'il y avait entre 200 eV et 70 keV des raies autres que les raies K et L déjà étudiées ([1]). Bergström ([2]) a signalé une raie peu intense de conversion K due à un rayonnement γ de 44 keV; il n'avait pas trouvé de raie de conversion L appréciable et en avait conclu à un ordre de multipolarité petit, donc aussi à une faible vie moyenne de la transition de 44 keV. Nous avons trouvé trois raies peu intenses A, B et C à environ 34, 46 et 60 KeV; B est la plus intense, C est la plus faible. Pour des électrons de 60 keV, l'effet des parois du compteur doit être appréciable, bien que la diffusion en arrière soit importante.



Ces trois raies doivent correspondre à la conversion interne du γ de 44 keV. En effet des captures K de ^{79}Kr suivies par des électrons de conversion K se manifesteront au compteur proportionnel par trois raies $(44+13,5)-(2 . 11,9)$ keV (émission de deux photons K_α non absorbés dans le gaz du compteur); $(44+13,5)-11,9$ keV (émission d'un électron Auger K et d'un seul photon K_α non absorbé); $(44+13,5)$ keV (émission de deux électrons Auger K : toute l'énergie est absorbée dans le compteur). Les trois raies doivent en fait être complexes par suite de la capture L et d'une éventuelle conversion L, ainsi que par suite des différents processus de réarrangement atomique. A, B et C correspondent à peu près en énergie et en intensité à un tel schéma. On peut encore conclure de l'existence de la raie C que la durée de vie moyenne de l'état de 44 keV doit être inférieure à 3 10^{-6} s environ, car autrement les impulsions dues à la capture et celles dues à la conversion interne ne pourraient pas s'additionner dans le compteur. Cela confirme le petit ordre de multipolarité du γ de 44 keV.

(1) M. Langevin et P. Radvanyi, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 77.

(2) *Arkiv för Fysik*, 5, n° 14, 1952, p. 191.

Une émission β^+ conduisant au même niveau de 44 keV ne contribuerait pas à la raie : l'énergie du β^+ ajoutée à l'énergie du processus de conversion donnerait tout un spectre qui contribuerait au fond continu.

Nous avons comparé par planimétrie la surface des raies A, B et C à la surface de la raie K. Nous avons trouvé :

$$N(A + B + C) = 838 \pm 250 \text{ impulsions/mn} \quad \text{et} \quad N_K = 123000 \text{ impulsions/mn}.$$

D'où :

$$\frac{\left(\begin{array}{c}\text{intensité des électrons de conversion suivant des}\\ \text{captures électroniques conduisant au niveau de}\\ 44\,\text{keV}\end{array}\right)}{(\text{intensité totale de la capture K})} = (3 \pm 1).10^{-3}.$$

Bergström indique (1) que l'intensité de la raie de conversion K du γ de 44 keV (il s'agit là de l'intensité totale de la raie de conversion) comparée à l'intensité du spectre β^+ est de l'ordre de 2.10^{-2}. Si le rapport capture K/émission β^+ est égal à 14 ± 4 (3), l'intensité des électrons de conversion comparée à celle de la capture K serait alors de l'ordre de $1,5.10^{-3}$. On voit que notre résultat est du même ordre de grandeur que celui de Bergström, mais doit être un peu plus précis. Il semble en tout cas que le faible embranchement de ^{79}Kr conduisant au niveau de 44 keV se fait en majeure partie par capture d'électrons orbitaux.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du traitement chimique sur l'absorption hertzienne de l'oxyde de zinc.* Note (*) de M. **Raymond Rohmer** et Mme **Marguerite Tiennot**, présentée par M. Louis Hackspill.

Des échantillons d'oxyde de zinc préparés par des procédés différents donnent des courbes d'absorption en fonction de la température différentes, mais caractéristiques de chaque mode de préparation, chaque traitement, aussi bien physique que chimique introduisant des imperfections différentes dans le réseau.

Des travaux antérieurs (1) ont montré que la détermination de la constante diélectrique et de l'absorption hertzienne constitue un moyen d'étude des défauts dans les réseaux des semi-conducteurs. Nous avons tracé les courbes donnant l'absorption hertzienne ε'' ou $\text{tg}\,\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ en fonction de la température (de — 180 à + 20°C) pour des échantillons d'oxyde de zinc pur de provenances différentes. Nous y avons créé des défauts de réseau en les chauffant uniformément à 1100° C pendant 6 h. A chaque échantillon correspond une courbe différente; les bandes d'absorption apparaissant à des températures différentes

(3) P. Radvanyi, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 289.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) M. et R. Freymann, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1125 et *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 589.

et leur intensité varie d'un produit à l'autre. Nous avons pensé que ce fait était dû au traitement antérieur, aussi bien physique que chimique, de l'oxyde. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons préparé ZnO par différents procédés et nous avons soumis tous les échantillons au même traitement physique : chauffage à 1100° pendant 6 h, en creuset couvert.

Pour éliminer autant que possible les défauts dus aux impuretés chimiques, nous sommes toujours partis de zinc pur provenant d'un même lot, que nous avons transformé en oxyde par : *a*. dissolution chlorhydrique, précipitation par l'ammoniaque et chauffage de l'hydroxyde; *a'*. dissolution nitrique, précipitation à pH différent de celui réalisé en *a* et chauffage; *b*. précipitation à l'état de carbonate et action de la chaleur; *c*. oxydation directe du zinc par l'air vers 900°.

La figure 1 donne la variation de $\operatorname{tg}\delta$ en fonction de la température de réchauffement de — 180 à + 20°. On observe : pour l'oxyde de synthèse (courbe *c*), un maximum à — 158° et un autre à — 110°; pour l'oxyde provenant du carbonate (courbe *b*), un maximum à — 102° et un autre à — 16°; pour l'oxyde préparé suivant la méthode de *a'* un maximum à — 163° et un autre à — 101° (courbe *a'*); enfin pour l'oxyde préparé suivant la méthode *a*, un maximum à — 160°, un autre à — 102°, un troisième à — 16° (courbe *a*); ce dernier, comme celui de *b* à — 16°, pourrait être dû à de l'eau adsorbée pendant le refroidissement. La forme de la courbe *a* permet de conclure à l'existence très probable d'un autre maximum vers — 72°.

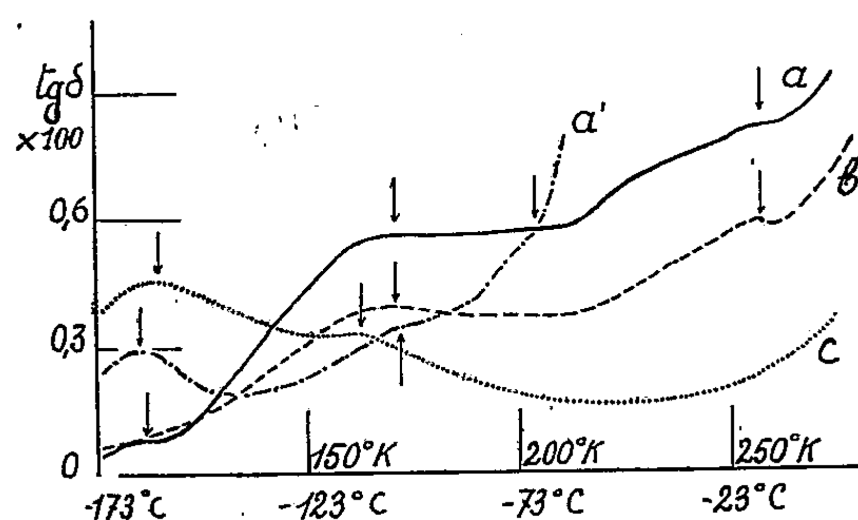


Fig. 1.

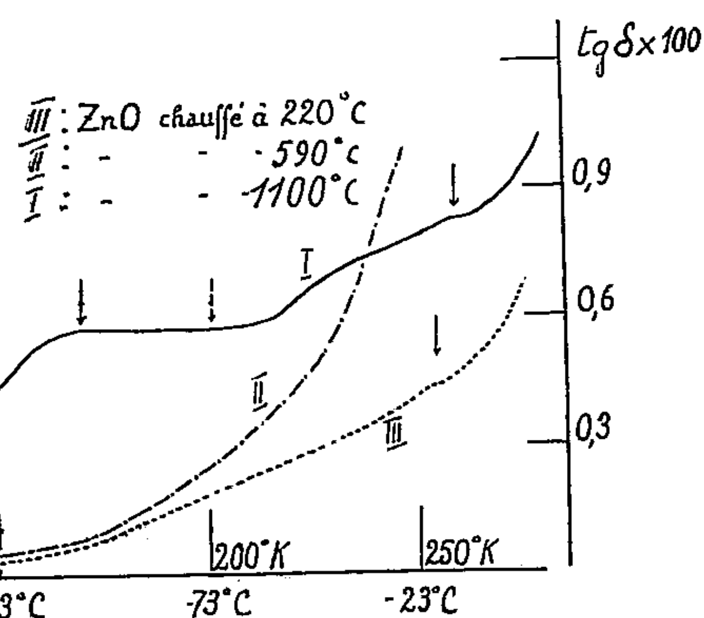


Fig. 2.

On voit que le nombre des maxima et le nombre de types de défauts de réseau dépend de la méthode de préparation de l'oxyde. Ainsi tous les échantillons traités à 1100° présentent le défaut qui se manifeste par la bande d'absorption à — 102°, mais le nombre de défauts du même type varie avec la méthode de préparation; il est indiqué par la valeur de $\operatorname{tg}\delta$ maximum, abstraction faite de la conductibilité ionique; par contre le procédé de préparation *a* introduit des défauts supplémentaires. Un même défaut ne se retrouve pour une même

méthode de préparation que si l'on opère dans les mêmes conditions de concentration, de pH, de température : courbes *a* et *a'* différentes.

La figure 2 rend compte de l'influence du traitement physique. Elle a été obtenue avec des échantillons préparés suivant la méthode *a*, mais ayant subi un traitement thermique à trois températures différentes. L'oxyde chauffé à 220° et à 590° ne révèle pratiquement pas de défauts, sauf une trace d'eau; par contre, à 1100°, on retrouve les défauts déjà mis en évidence par la courbe *a* de la figure 1 sur un autre échantillon.

Toutes les mesures ont été faites pour une même fréquence, 10 kHz. Mais on a opéré pour différentes fréquences, ce qui permet de déterminer l'énergie d'activation de diffusion des défauts en traçant les courbes : $\log \nu_{max} - 1/T$ (1). Il est remarquable que toutes les valeurs trouvées sont voisines de trois valeurs particulières : 0,18 eV, 0,28 eV et une troisième moins sûre, qui correspondent aux niveaux d'énergie qu'on retrouve toujours si l'on opère convenablement et qu'on chauffe l'oxyde à 1100°. Ces défauts semblent être des atomes Zn ou des ions Zn^{++} ou Z^{+} en positions interstitielles (2).

CATALYSE. — *Modèle cinétique de l'adsorption activée sur les catalyseurs semi-conducteurs.* Note (*) de M. **Jean Eugène Germain**, présentée par M. Paul Pascal.

Le modèle statique de l'adsorption activée par transfert d'électrons (1) est ici envisagé d'un point de vue cinétique, l'équilibre d'adsorption n'étant probablement pas atteint sur un catalyseur en activité, du fait même de la réaction. On peut en effet considérer l'adsorption activée d'une molécule M à la surface d'un semi-conducteur comme une réaction présentant les particularités suivantes :

1° l'énergie de réaction E diminue;

2° l'énergie d'activation d'adsorption Q_a augmente;

3° l'énergie d'activation de désorption Q_d reste constante lorsque la réaction progresse, c'est-à-dire lorsque le nombre N de molécules adsorbées par unité de surface croît, à température constante. Les deux premiers points sont bien établis par l'expérience.

Mécanisme de l'adsorption. — Une molécule M arrive au contact de la surface (choc de durée variable, si l'on tient compte des attractions de Van der Waals),

(2) G. Heiland, *Z. Phys.*, 132, 1952, p. 367-385; O. Fritsch, *Ann. Phys.*, 22, 1935, p. 375-401.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) Aigrain et Dugas, *Z. Elektr. angew. physik. Chem.*, 56, 1952, p. 363.

et l'on peut la considérer comme une trappe à électrons si c'est une molécule accepteur, d'électro-affinité $\mathcal{E}$ (²). Les centres donneurs du réseau superficiel (³) D, de niveau E_d, sont partiellement ionisés selon (*fig.* 1) :



(I) $$D \rightleftharpoons D^{\oplus} + e$$

et l'électron libéré se déplaçant dans la bande de conduction peut rencontrer une molécule M, d'où la réaction :



(II) $$M + e \rightleftharpoons M^{\ominus}.$$

La chimiesorption résulte de la suite de ces deux processus



(III) $$D + M \rightleftharpoons D^{\oplus} + M^{\ominus}$$

et cet équilibre règle le nombre N de molécules chimiesorbées sous forme d'ions $M^{\ominus}$.

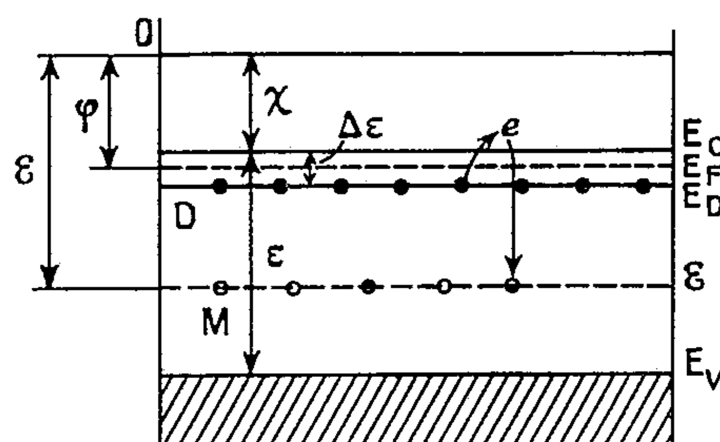


Fig. 1.

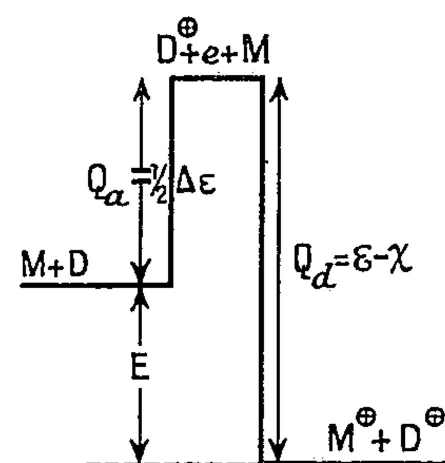


Fig. 2.

La vitesse d'adsorption est égale à celle d'ionisation des centres D selon (I); or l'énergie d'activation de ce processus est

(IV) $$Q_a = \varphi - \chi$$

(φ travail d'extraction du réseau cristallin et χ profondeur de la bande de conduction).

De plus elle doit contenir dans le facteur pré-exponentiel le nombre de chocs par seconde de molécules M, ou la concentration moyenne de ces molécules par unité de surface du cristal; ces quantités sont proportionnelles à la pression P du gaz.

La vitesse de désorption est celle du processus (II) renversé ; l'énergie d'acti-

---

(²) Cette valeur de $\mathcal{E}$ est celle relative à la molécule M déformée dans le champ externe du cristal (position de Van der Waals).

(³) Le diagramme correspondant aux surfaces du réseau ne coïncide pas forcément avec celui de la masse.

vation de ce processus est

(V) $$Q_d = \mathcal{E} - \chi$$

et le facteur pré-exponentiel doit contenir le terme N.

Écrivons qu'à l'équilibre ces deux vitesses (adsorption et désorption) sont égales, et l'on obtiendra une équation de l'isotherme. Si l'on remarque que Q_d est constant, mais que φ est une fonction de N ([4]), elle se réduit à

(VI) $$\frac{P}{N} \exp - (\varphi_e - \chi)/RT = f(T) \qquad (\varphi_e \text{ à l'équilibre}).$$

Le calcul complet d'un isotherme d'adsorption est donc en principe possible : il faudrait expliciter la fonction $\varphi(N)$, qui dépend de la densité N_d de niveaux donneurs et de leur position E_d.

Conséquences. — Les trois particularités annoncées au début résultent immédiatement des valeurs de Q_a, Q_d, et

(VII) $$E = Q_d - Q_a = \mathcal{E} - \varphi \quad (\textit{fig. } 2).$$

Les valeurs de E ont été discutées ailleurs ([1]). Nous insisterons davantage sur la cinétique de l'adsorption. Si l'on considère la vitesse d'adsorption initiale, on constate que l'énergie d'activation de l'adsorption Q_a est alors de l'ordre de $\Delta\varepsilon/2$. L'introduction dans le catalyseur d'impuretés appropriées (promoteurs) diminue considérablement l'énergie d'activation d'adsorption, qui serait de l'ordre de $\varepsilon/2$ pour le catalyseur pur. Cette valeur de $Q_a (\Delta\varepsilon \sim 0{,}02\,\text{eV})$ correspond aux ordres de grandeurs observés sur les oxydes et sulfures (quelques kilocalories par mole). Elle conduit à des vitesses d'adsorption notables dans des domaines de température beaucoup plus bas : Cet effet des promoteurs est bien connu.

Si l'on reste dans un domaine de N assez petit, on peut expliciter selon

(VIII) $$\varphi = \varphi_0 + a N^2$$

et il en résulte :

(IX) $$\frac{dN}{dt} = A \exp(-aN^2) \qquad (A, a = \text{const}),$$

loi cinétique à rapprocher de l'équation empirique d'Elovich ([5]) :

(X) $$\frac{dN}{dt} = A \exp(-aN).$$

Notons en terminant qu'une théorie entièrement analogue s'applique à l'adsorption de molécules M donneurs sur un semi-conducteur P.

([4]) Weisz, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1531.

([5]) Taylor et Thon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4169.

ÉLECTROCHIMIE. — *Application de l'équation de Gibbs-Duhem-Margules aux réseaux de courbes potentiométriques de neutralisation, déplacement ou formation de complexe.* Note de M. **Jean Byé**, présentée par M. Paul Pascal.

L'application simultanée de l'équation de Gibbs-Duhem-Margules et d'une autre relation due à l'auteur permet, à partir des réseaux de courbes potentiométriques de neutralisation, déplacement ou formation de complexe, de déterminer la formule moyenne des isopolyanions et des ions complexes.

Considérons d'abord le système constitué par 1 mole d'un gaz parfait A et x moles d'un gaz parfait B, ces deux gaz se combinant ou se condensant, en donnant naissance à d'autres gaz parfaits, suivant des réactions réversibles du type :



$$nA + qB \rightleftharpoons A_nB_q. \tag{1}$$

Soit T la température, P la pression, V le volume du système; N le nombre de moles réel total des divers gaz; pA et pB les cologarithmes décimaux des concentrations réelles de A et B; μ_A et μ_B leurs potentiels chimiques.

J'ai déjà établi la relation [1], valable à V et T constants :

$$N(x) = N(0) + \int_0^x \frac{\partial pB}{\partial \log V} dx. \tag{2}$$

Pour V et T constants, l'équation de Gibbs-Duhem-Margules s'écrit

$$d\mu_A + x\, d\mu_B = V\, dP = RT\, dN \tag{3}$$

ou

$$\mathrm{Log}_e 10(-RT\, dpA - xRT\, dpB) = RT\, dN. \tag{4}$$

On en déduit que, à V et T constants

$$pA(x) = pA(0) - \int_0^x x\, dpB - \frac{1}{2,3}\int_0^x \frac{\partial pB}{\partial \log V} dx. \tag{5}$$

Si l'on sait mesurer pB, les équations (2) et (5) permettent de calculer N et pA [2]. La connaissance de pA et pB équivaut à celle des concentrations c_A et c_B et par suite des nombres de moles réels Vc_A et Vc_B de A et B. On en tire par différence le nombre de moles $(1 - Vc_A)$ de A et $(x - Vc_B)$ de B engagées dans les produits d'addition et de condensation, ainsi que le nombre total de

---

(1) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 99; *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, p. 1075.

(2) Si pB croît indéfiniment ou devient difficilement mesurable lorsque x tend vers zéro, on calculera ces intégrales à partir d'une limite inférieure x_1 aussi petite que possible, mais suffisante pour que pB soit correctement mesurable. On extrapolera ensuite graphiquement jusqu'à $x = 0$.

moles de ces produits

$$N' = N - Vc_A - Vc_B. \tag{6}$$

L'ensemble de ces produits peut être représenté par une formule moyenne, définie par la valeur moyenne ν du coefficient n des équilibres (1) et la valeur moyenne ξ du rapport q/n ;

$$\nu = \frac{1 - Vc_A}{N'} \quad \text{et} \quad \xi = \frac{x - Vc_B}{1 - Vc_A}. \tag{7}$$

Les résultats que nous venons d'établir s'appliqueront à des solutions électrolytiques si les lois des gaz parfaits sont valables pour les concentrations : solutions étendues de A et B dans une solution concentrée d'un sel de fond ne participant pas aux réactions.

Exemple d'application : acidification du molybdate neutre de sodium par l'acide chlorhydrique en présence de chlorure de sodium deux fois normal. — Ici, $A = MoO_4^{--}$ et $B = H^+$. Les mesures de pH ont été effectuées pour V = 20 et 40 l; les résultats, consignés dans le tableau ci-dessous, sont valables pour une dilution de 28,3 l, moyenne géométrique entre 20 et 40.

Les limites de l'erreur sur ν et ξ ont été calculées en admettant une erreur absolue de 0,01 sur N', Vc_A ou Vc_B.

x.	pH.	$\frac{\partial\, pH}{\partial \log V}$.	N.	$pMoO_4^{--}$.	ν.	ξ.
0,0	-	–	1,00	1,45	–	–
0,04	5,99	−0,70	0,97	1,47	–	–
0,2	5,84	−0,72	0,86	1,53	5,7 ± 1,9	1,17 ± 0,07
0,4	5,72	−0,74	0,71	1,63	6,8 ± 1,4	1,17 ± 0,03
0,6	5,57	−0,73	0,56	1,77	6,5 ± 0,8	1,15 ± 0,02
0,8	5,41	−0,71	0,42	1,95	6,8 ± 0,7	1,17 ± 0,02
1,0	5,10	−0,63	0,28	2,29	6,1 ± 0,4	1,17 ± 0,01
1,2	4,47	−0,27	0,19	3,02	6,1 ± 0,4	1,23 ± 0,01
1,3	3,90	+0,05	0,18	3,68	5,8 ± 0,3	1,30 ± 0,01
1,4	3,44	+0,37	0,20	4,35	5,3 ± 0,3	1,39 ± 0,01
1,5	2,89	+0,67	0,25	5,03	4,8 ± 0,2	1,46 ± 0,01
1,6	2,49	+0,84	0,32	5,72	4,3 ± 0,2	1,51 ± 0,01
1,8	2,04	+0,92	0,50	6,40	4,2 ± 0,2	1,54 ± 0,01
2,0	1,83	+0,88	0,68	6,73	3,8 ± 0,2	1,58 ± 0,01

On constate, de $x = 0$ à $x = 1$, la prédominance d'un ion condensé paramolybdique. Bien que les résultats bruts du calcul concordent mieux avec la formule de Rosenheim [3] ($\nu = 6$, $\xi = 1,17$) qu'avec celle de Delafontaine [4] ($\nu = 7$, $\xi = 1,14$), la précision de la méthode est insuffisante pour décider entre les deux, d'autant plus que la non-totalité des réactions doit avoir pour

(3) *Z. anorg. Chem.*, 96, 1916, p. 154.

(4) *Arch. Sc. phys. et nat. de Genève*, 23, 1916, p. 15.

effet de diminuer ν et d'augmenter ξ. Le produit final de l'acidification est un tétramolybdate ($\nu = 4$, $\xi = 1,5$), se comportant comme un sel de biacide presque fort. Les valeurs de ν et de ξ entre $x = 1$ et $x = 1,5$ peuvent s'interpréter en admettant que le passage du para au tétramolybdate se fait par l'intermédiaire d'un « trimolybdate » en Mo_6($\nu = 6$, $\xi = 1,33$).

CHIMIE THÉORIQUE. — *L'interaction des configurations dans le butadiène calculé par la méthode du champ moléculaire self-consistent.* Note de Mmes **Alberte Pullman** et **Jeanne Baudet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode du champ moléculaire self-consistent ([1]), semble donner de bons résultats pour les caractéristiques de l'état fondamental des molécules et en particulier pour la valeur du moment dipolaire ([2]), ([3]). Mais en ce qui concerne les grandeurs et les intensités des transitions spectroscopiques, les résultats obtenus jusqu'ici ([4]), ([2]) ne sont pas entièrement satisfaisants. Il nous a paru particulièrement intéressant d'étudier qu'elle serait l'influence, sur ces résultats, de la prise en considération aussi complète que possible de l'interaction des configurations.

Nous avons effectué le calcul pour le butadiène, en partant des orbitales self-consistentes obtenues par Parr et Mulliken ([4]). Les calculs ont été effectués pour la forme *s-trans*, le schéma géométrique postulé et les intégrales électroniques étant ceux de la référence ([4]). Pour la symétrie A_g nous avons pris en considération les neuf premiers singulets excités, ne négligeant que les deux configurations triexcitées et la configuration tétraexcitée dont l'interaction avec le singulet fondamental est nulle. Toutes les configurations B_u ont été introduites. Les résultats relatifs aux énergies (en e. v., à $4\,W_{2p}$ près) et après interaction sont données dans le tableau I. On trouvera également dans le tableau les poids respectifs des différentes configurations dans l'état le plus bas de chaque symétrie. [Les notations sont les notations habituelles ([5]); les fonctions d'ondes des différentes configurations sont orthogonales ([6]).]

Le tableau II indique les grandeurs des charges électriques, des transitions $N \to V_1$ et $N \to V_2$ et des intensités d'absorption pour la première bande ${}^1A_g \to {}^1B_u$ avant et après interaction. (Les transitions $A_g \to A_g$ sont interdites.)

([1]) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1950, p. 69.
([2]) G. Berthier, *J. Chim. Phys.* 50, 1953, p. 344.
([3]) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, (sous presse).
([4]) *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1338.
([5]) A. Julg et A. Pullman, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 459.
([6]) Pour des détails, *voir* A. Pullman, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

TABLEAU I.

	A_g				B_u		
	sans interaction.	avec interaction.	Poids dans E_0 (%).		sans interaction.	avec interaction.	Poids dans E_1^{23} (%).
E_0	−48,8	−51,0	87				
E_1^{13}	−38,7	−43,9	0	E_1^{23}	−40,7	−41,4	95
E_1^{24}	−37,9	−40,2	0	E_1^{14}	−36,3	−37,5	0
E_2^{23}	−37,3	−37,6	5	E_2^{1233} ...	−31,4	−36,3	1
E_2^{13}	−31,6	−35,5	1	E_2^{2234} ...	−30,8	−32,4	2
$E_2^{1234}(b)$.	−30,7	−35,5	0	$E_3^{122,433}$.	−27,0	−30,2	1
E_2^{24}	−30,6	−34,4	1	E_2^{1134} ...	−26,2	−27,1	0
E_2^{14}	−27,2	−16,0	1	E_2^{1244} ...	−25,8	−21,6	0
$E_2^{1234}(a)$.	−25,4	−14,3	5	$E_3^{112,443}$.	−21,2	−13,2	1

TABLEAU II.

	Charges électriques.	Premières transitions (eV). $^1A_g \to {}^1B_u$.	$^1A_g \to {}^1A_g$.	Intensités.
Sans interaction........	$q_1 = 0,975$; $q_2 = 1,025$	8,1	10,1	1,04
Avec interaction........	$q_1 = 0,979$; $q_2 = 1,021$	9,6	7,1	0,44
Valeurs expérimentales...	− −	6 (4)	7,2 (4)	0,53 (7)

L'ensemble de ces résultats fait ressortir les faits suivants :

a. Bien que l'on soit parti des « meilleures orbitales possibles » pour la configuration fondamentale, *l'interaction des configurations a encore pour effet d'abaisser l'énergie de cet état de* 2,2 eV. Cependant la configuration fondamentale a encore le poids considérable de 87 %. En accord avec ce dernier résultat, *les charges électriques sont très peu modifiées par l'introduction des configurations excitées*, contrairement aux prédictions de Coulson et Jacobs (8), qui annonçaient une inversion de la polarité lors de l'introduction de l'interaction configurationnelle. Cette constatation est rassurante quant à la validité des résultats obtenus pour les grandeurs des moments dipolaires par la méthode du champ moléculaire self-consistent.

b. Malgré l'introduction de toutes les configurations, l'état le plus bas de symétrie B_u n'est que très peu abaissé par l'interaction (0,66 eV), si bien que la valeur de la première transition $^1A_g \to {}^1B_u$, qui est assimilable à la transition $N \to V_1$, n'est pas améliorée mais *s'éloigne* de la valeur expérimentale. Ce fait n'est pas nouveau (9) mais est encore accentué dans le cas d'orbitales de départ self-consistentes.

(7) R. S. MULLIKEN et C. A. RIEKE, *Rep. Prog. Phys.*, 8, 1941, p. 231.

(8) C. A. COULSON et J. JACOBS, *Proc. Roy. Soc.*, *A*, 206, 1951, p. 287.

(9) J. SERRE et A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 447.

c. Le premier singulet excité A_g est, en revanche, notablement abaissé par l'interaction, si bien que la transition assimilable à $N \rightarrow V_2$ atteint une valeur tout à fait comparable à la valeur expérimentale. Le fait qu'elle se trouve numériquement inférieure à $N \rightarrow V_1$ semble dû à la mauvaise approximation que l'on a pour les états B_u ([6]).

d. Comme toujours, l'interaction des configurations améliore les valeurs des intensités d'absorption, le calcul montrant ici que cela vient essentiellement de l'introduction des configurations excitées dans la fonction d'onde de l'état fondamental.

CHIMIE THÉORIQUE. — *L'étude du diacétylène par la méthode du champ moléculaire self-consistent*. Note de Mme **Josiane Serre**, présentée par M. Louis de Broglie.

Continuant nos recherches sur les composés acétyléniques ([1]), nous avons appliqué la méthode du champ moléculaire self-consistent ([2]) au diacétylène. Nous avons adopté les conventions habituelles : les huit électrons mobiles de la molécule sont décrits par des combinaisons linéaires d'orbitales hydrogénoïdes $2p\pi$, complexes, π_+ et π_-, de charge effective $Z = 3,18$; les autres électrons de la molécule sont inclus dans le squelette. Les intégrales à trois et quatre centres on été introduites et calculées par la formule de Sklar ([3]), y compris celles du type $(\pi_+\pi_-; \pi_-\pi_+)$ ([4]).

Nous avons désigné par X_1, X_3, X_5, X_7, respectivement les orbitales du type π_+ des carbones *a*, *b*, *c*, *d*, et par X_2, X_4, X_6, X_8, les orbitales correspondantes du type π_- et nous avons adopté les distances $ab = cd = 1,207$ Å et $bc = 1,375$ Å ([5]). La molécule appartient au groupe de symétrie $D_{\infty h}$. Les I_{pq} et G_{pq}, donc les L_{pq}, reflètent la symétrie moléculaire. Les I_{pq} et G_{pq} entre orbitales de parité différente sont nuls; il en est donc de même pour les L_{pq}. Le tableau I contient les résultats obtenus.

Tableau I.

Orbitales moléculaires.	Symétrie.	e_i (eV), à W_{2p} près.
$\varphi_1 = \varphi_2 = 0,3534(X_1 + X_7) + 0,4492(X_3 + X_5)$	Π_u	$-4,30$
$\varphi_3 = \varphi_4 = 0,4841(X_1 - X_7) + 0,4270(X_3 - X_5)$	Π_g	$-1,23$
$\varphi_5 = \varphi_6 = 0,6606(X_1 + X_7) - 0,4918(X_3 + X_5)$	Π_u	12,98
$\varphi_7 = \varphi_8 = 0,5904(X_1 - X_7) - 0,7825(X_3 - X_5)$	Π_g	16,68

(1) J. Serre et A. Pullman, *J. Chimie Phys.*, 50, 1953, p. 447.
(2) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 69.
(3) *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 984.
(4) Pour une justification, voir J. Serre, *J. de Chimie Phys.*, à paraître.
(5) A. Vallance-Jones, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 860.

Dans l'état fondamental, les électrons occupent par paires les niveaux 1, 2, 3, et 4 du tableau I et ont une énergie totale $W_\pi = 8W_{2p} - 264,81$ eV dont la différence avec l'énergie W_K de la structure à triples liaisons localisées donne la contribution des électrons π à l'énergie de résonance verticale du diacétylène : $E_R = 0,455$ eV, valeur supérieure à celle obtenue pour le butadiène [6] (0,3 eV) mais inférieure à son double ; ce résultat semble indiquer que chaque électron π d'une molécule acétylénique est moins délocalisé qu'un électron π d'une molécule éthylénique.

La distribution des charges électriques est la suivante : $q_a = q_d = 1,939$; $q_b = q_c = 2,061$. Dans le butadiène, on aurait : $q_a = q_d = 0,969$; $q_b = q_c = 1,031$ pour l'isomère *s-cis* ; $q_a = q_d = 0,975$; $q_b = q_c = 1,025$ pour l'isomère *s-trans* [7]. Le premier potentiel d'ionisation, égal à l'énergie de l'orbitale 3 ou 4 est : $I_1 = -W_{2p} + 1,23 = 12,14$ eV, si l'on adopte la valeur $W_{2p} = -10,91$ eV [8]. Cette valeur n'est pas très satisfaisante [valeur expérimentale : 10,79 eV [9]] mais reste inférieure à la valeur trouvée pour l'acétylène, calculée dans les mêmes conditions. [Les mêmes calculs, conduits pour $Z = 3,43$, donnent de meilleurs résultats pour le potentiel d'ionisation de ces deux molécules. Pour une discussion détaillée, *voir* [4]].

Le tableau II contient les symétries des douze singulets monoexcités et la valeur des transitions correspondantes.

TABLEAU II.

Symétrie.	Saut électronique.	N → V eV.	Symétrie.	Saut électronique.	N → V eV.
Σ_u^-	3-5	5,64	Σ_u^-	1-7	11,71
Δ_u	3-6	5,96	Δ_u	1-8	11,92
Σ_g^-	1-5	8,67	Σ_u^+	3-5	12,65
Σ_g^-	3-7	8,99	Σ_g^+	1-5	15,37
Δ_g	1-6	9,00	Σ_g^+	3-7	15,67
Δ_g	3-8	9,28	Σ_u^+	1-7	15,98

Le singulet et le triplet Σ_u^- étant dégénérés, la transition $\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^-$ peut être identifiée, sans correction, à la transition $N \rightarrow V_1$: on obtient un effet bathochrome de cette transition par rapport à la valeur obtenue pour le butadiène [7] : $N \rightarrow V_1 = 7,8$ (*cis*) et 8,2 (*trans*). Par rapport à l'acétylène, calculé dans les mêmes conditions ($N \rightarrow V_1 = 5,54$ eV), on constate un léger effet hypsochrome, alors que les valeurs expérimentales, très proches également l'une de l'autre, indiquent un léger effet bathochrome. [$N \rightarrow V_1 = 5,04$ eV pour le diacé-

(6) R. S. MULLIKEN et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1271.

(7) Calculées à partir des données de R. S. MULLIKEN et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1338.

(8) R. S. MULLIKEN, *J. Chimie Phys.*, 46, 1949, p. 497.

(9) A. D. WALSH, *Quart. Rev.*, 2, 1948, p. 81.

tylène ([10]); 5,23 eV pour l'acétylène ([11])]. Cette difficulté est peut-être due aux approximations inévitables adoptées dans le calcul des intégrales multicentriques. Mais il est possible également que cela provienne de la surestimation des intégrales monocentriques, inhérente à la méthode ([12]) ([4]).

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Le processus élémentaire des réactions organiques. Sur une question de nomenclature.* Note de M. **Charles Prévost**, présentée par M. Paul Pascal.

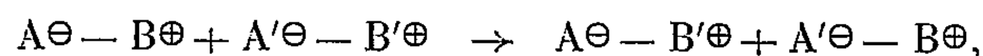
Il est incontestable que l'École anglaise, plus particulièrement celle de C. K. Ingold ([1]) a apporté, à la connaissance du processus élémentaire des réactions organiques une contribution d'importance primordiale. Il convient donc de ne pas trop s'écarter de la ligne tracée par cette École, mais il n'est interdit ni de formuler certaines critiques, ni de rechercher quelques éclaircissements.

Prenons l'exemple simple d'une réaction d'échange entre un composé organique RX et une molécule minérale AY, ionisable au sens d'Arrhénius. La substitution $RX + AY \rightarrow RY + AX$, est considérée comme électrophile si la rupture de la covalence RX est hétérolytique en faveur de R : ($RX \rightarrow R^-, X^+$) et comme nucléophile si cette rupture hétérolytique est en faveur de X : ($RX \rightarrow R^+, X^-$). On arrive donc facilement à la notion de *substitution* électrophile ou de *substitution* nucléophile. Mais j'insiste sur le fait que ces expressions n'impliquent que le *bilan* réactionnel et non un *mécanisme* de réaction.

L'École anglaise tend à confondre les deux choses, puisqu'elle admet que la substitution nucléophile, par exemple, ne saurait suivre que deux voies principales : la voie SN_1 où la phase lente serait la dissociation de RX en R^+, X^-, et la voie SN_2 où la phase lente serait la formation d'un complexe intermédiaire entre RX et Y^-.

A vrai dire, si le mécanisme SN_2 ne soulève aucune objection d'ordre cinétique, il est loin d'en être ainsi pour le mécanisme SN_1, et, de fait, il n'est aucun exemple de réaction pour laquelle un ordre 1 ait pu être mis en évidence *directement* et les arguments indirects invoqués en faveur d'un ordre 1 réel sont loin d'être incontestables.

Si l'on considère la réaction d'échange la plus générale :



$$A^{\ominus} - B^{\oplus} + A'^{\ominus} - B'^{\oplus} \rightarrow A^{\ominus} - B'^{\oplus} + A'^{\ominus} - B^{\oplus},$$

([10]) F. Bohlmann, *Ber.*, 84, 1951, p. 785.

([11]) W. King et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2740.

([12]) W. Moffitt, *Proc. Roy. Soc.* A, 210, 1951, p. 224; *voir* aussi : R. Pariser, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 568.

([1]) *Structure and mechanism in organic chemistry* (*Cornell University Press*, 1953, exposé d'ensemble.)

il est évident que tant que l'on n'a rien précisé sur la nature de A, A′, B, B′, il est indifférent de la classer comme *substitution* nucléophile ou comme *substitution* électrophile. Cependant s'il est possible de démontrer que la phase lente du processus élémentaire est l'attaque de $A'^{\ominus} — B'^{\oplus}$ par A^- ce sera une *attaque nucléophile*; si au contraire cette phase lente est l'attaque de $A^{\ominus} — B^{\oplus}$ par B'^+ ce sera une *attaque électrophile*.

Si l'on suppose maintenant que A, A′, B′, sont des radicaux minéraux et B un radical organique, ces deux *attaques*, dont l'une est électrophile, l'autre nucléophile apparaîtront du point de vùe étroit de l'organicien, comme des *substitutions nucléophiles*.

Mais on peut aussi admettre que la phase lente du processus est l'ionisation de $A^{\ominus} — B^{\oplus}$ en A^-, B^+, que $A'^{\ominus} — B'^{\oplus}$ soit ionisé au sens d'Arrhénius, ou que l'attaque nucléophile ou électrophile de $A'^{\ominus} — B'^{\oplus}$ par A^- ou B^+ soit bien plus rapide que l'ionisation de $A^{\ominus} — B^{\oplus}$. Tous ces processus apparaissent encore à l'organicien comme des substitutions nucléophiles, auxquelles je me limiterai ici.

Ces mécanismes ne sont pas tous équivalents en ce qui concerne les conséquences stériques ou structurales. Toutefois l'attaque nucléophile de $A^{\ominus} — B^{\oplus}$ par B'^+, tout comme ceux des processus unimoléculaires qui supposent l'ionisation lente de $A^{\ominus} — B^{\oplus}$, et, ou bien l'ionisation préalable de $A'^{\ominus} — B'^{\oplus}$, ou bien l'attaque électrophile rapide de $A'^{\ominus} — B'^{\oplus}$, par A^- se terminent, par l'union de B^+ et A'^-. Si B^+ est l'ion carbénium (ou l'ion mésomère) les conséquences stériques ou structurales sont identiques dans les trois cas. Il s'ensuit que le processus biparticulaire pour lequel je propose la notation PE_2 (processus électrophile biparticulaire) et les processus unimoléculaires P_1, que l'École anglaise confond sous le sigle SN_1 (substitution nucléophile unimoléculaire), bien qu'essentiellement différents, *ne peuvent être distingués par leurs conséquences stériques ou structurales* (racémisation ou synionie parfaite).

Le sigle PN_2 représentera symétriquement l'attaque de la molécule organique par une particule nucléophile.

Parmi les processus unimoléculaires il y a lieu d'envisager aussi ceux dont la phase rapide serait l'attaque de la molécule $A'^{\ominus} — B'^{\oplus}$ par l'ion carbénium (ou l'ion mésomère) $B^+(P'_1)$. Je ne saurais affirmer qu'il en existe; il est vraisemblable qu'ils conduiraient eux aussi à la racémisation si B^+ est un reste asymétrique, et à une synionie parfaite si B^+ est un ion mésomère, mais avec des proportions de métamères BA′ différentes de celles engendrées dans l'hypothèse d'un processus P_1 ou PE_2.

Ayant montré que dans des conditions bien déterminées, les réactions : $RCl + AgX \rightarrow RX + AgCl$, sont du type PE_2 [2] et, tout en constatant que des mécanismes PE_2 (ou autres) sont à envisager pour des nombreuses réac-

---

[2] Ch. Prévost, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 288.

tions que l'École anglaise considère comme du type SN_1, je ne suis cependant pas autorisé à généraliser, et à nier la possibilité des types P_1, P'_1, mais je crois devoir insister sur la confusion qu'implique l'emploi du même symbole S pour désigner à la fois le *bilan* de l'opération et son *mécanisme*. L'emploi des lettres S et P ferait cesser cette confusion.

Bien entendu, je fais toutes réserves sur l'exclusivité des processus P_1, P'_1, PN_2 et PE_2, des attaques entre molécules entières ou des processus triparticulaires ([3]) ne paraissant pas impossibles.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'orientation d'une sous-structure fine observée au microscope électronique sur les faces des cristaux de l'aluminium et de ses alliages.* Note (*) de M. **Pierre Bussy**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Nous avons déjà indiqué ([1]), ([2]) qu'une sous-structure apparaît sur l'aluminium et ses alliages polis électrolytiquement. Cette sous-structure, que l'on observe seulement au microscope électronique, présente suivant les cas l'aspect d'une fine striation ou celui de cellules allongées. Nous avons indiqué que l'orientation générale varie sur un même échantillon d'un cristal à l'autre. Dans cette Note, nous nous sommes proposé de préciser cette orientation par rapport à celle de la face d'attaque du cristal.

Dans le cas de l'aluminium pur ou de l'aluminium de pureté technique, il suffit de faire apparaître simultanément par une attaque convenable la sous-structure et des figures de corrosion aussi bien développées que possible. Par exemple, la figure 1 nous montre la face d'un cristal d'aluminium pur sensiblement parallèle au plan (110). Nous observons que la direction d'allongement de la sous-structure est parallèle à l'arête du dièdre formé par les deux faces (100) de la figure d'attaque, c'est-à-dire que cette direction serait parallèle à [110] ou à [100].

Dans le cas des alliages aluminium-cuivre, la technique précédente est difficile à utiliser parce que l'attaque provoque l'apparition d'un très grand nombre de piqures qui masquent le phénomène. Nous avons alors utilisé comme repère de l'orientation le précipité de la phase $\theta'(Al_2Cu)$. Par un revenu de courte durée à 350° il se localise dans les plans (100). Ainsi, sur la figure 2, où l'on observe une seule direction de la structure fine, on a toujours des particules alignées parallèlement ou perpendiculairement à la direction de la sous-structure.

([3]) C. Gardner Swain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1119.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) P. Bussy et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2323.

([2]) P. Bussy, *Revue de Métallurgie*, 50, 1953, p. 629-634.

Sur la figure 3 on observe deux directions principales de la structure fine et on trouve les lignes de particules du précipité qui sont situées paral-

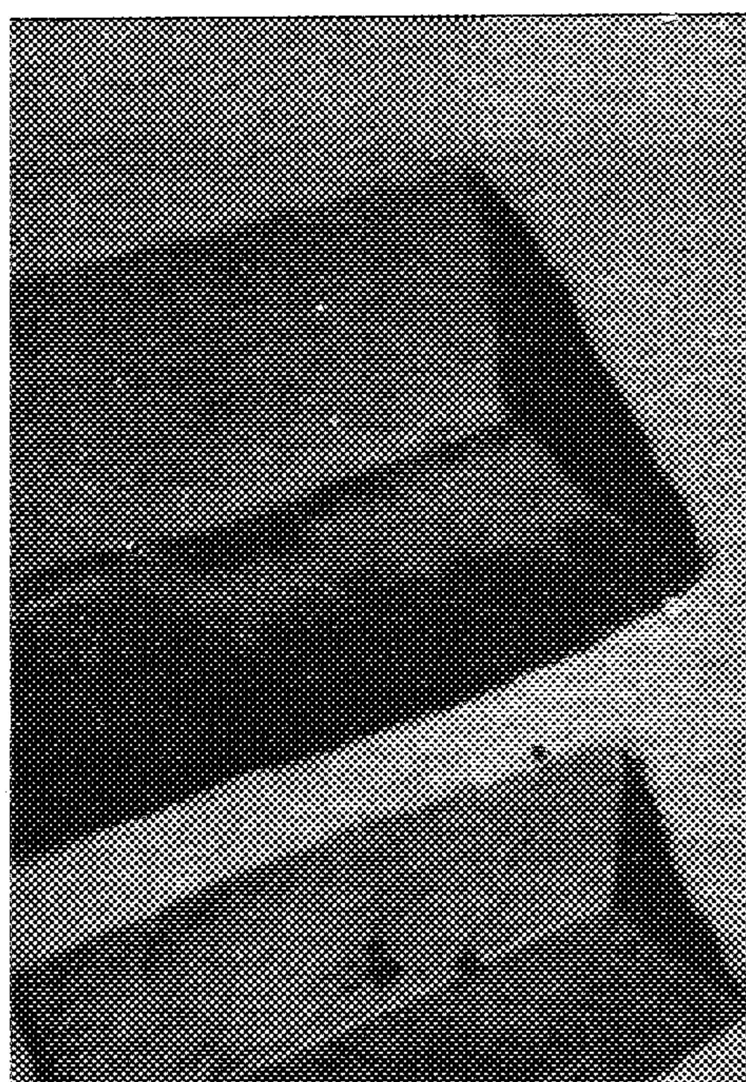


Fig. 1.

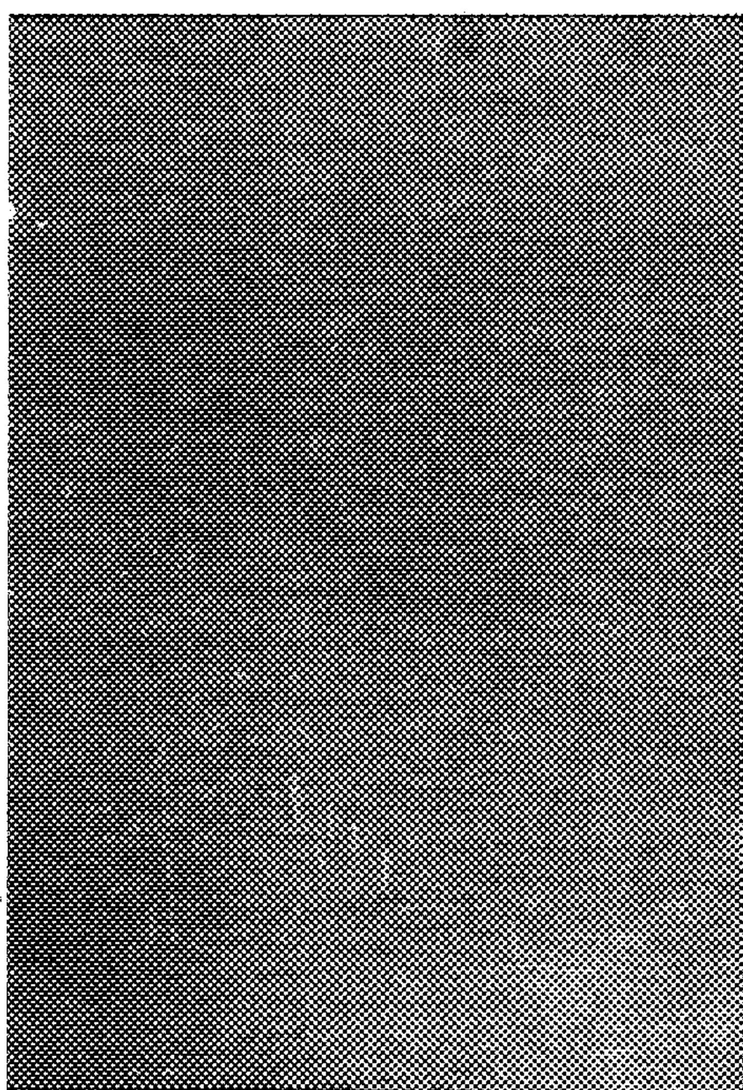


Fig. 2.

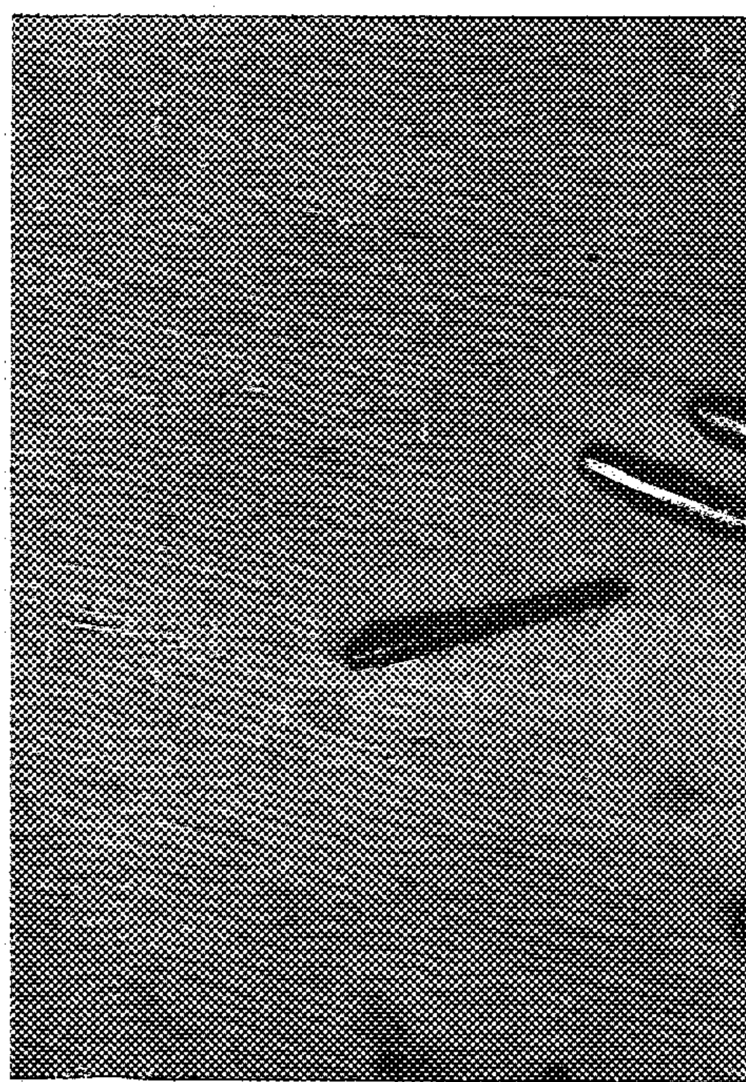


Fig. 3.

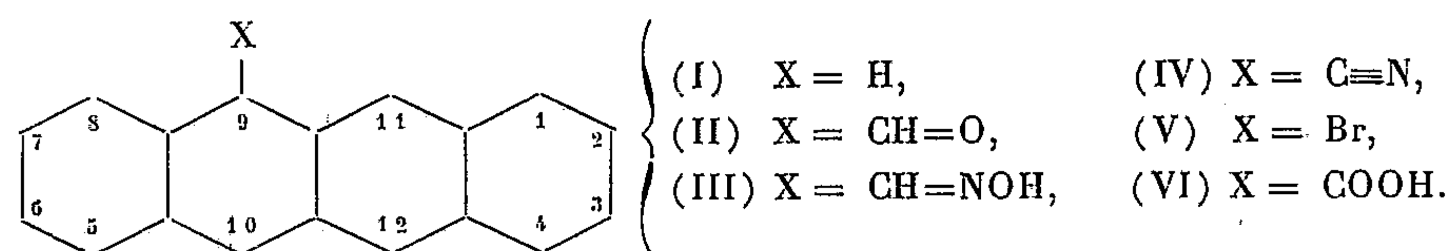
lèlement à l'une et à l'autre de ces directions, mais également suivant la perpendiculaire à la bissectrice de l'angle des deux directions précédentes.

Dans une Note récente, P.-A. Jacquet (³) montre une structure analogue bien que plus fine, sur les cristaux de laiton α et il a précisé que la direction de cette sous-structure est parallèle à l'une des arêtes des figures d'attaque.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans le groupe du naphtacène* (I). *Dérivés fonctionnels monosubstitués. Formyl-9- et cyano-9-naphtacènes*. Note de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation du naphtacène avec le N-méthylformanilide, en présence de $POCl_3$, conduit au formyl-9-naphtacène. L'aldoxime correspondante se laisse déshydrater, par $(CH_3CO)_2O$, en cyano-9-naphtacène identique à celui qui résulte de l'action de CuCN sur le bromo-9-naphtacène. Les mesures d'absorption ont permis de préciser la structure des produits formés lors de la photopxydation des solutions alcooliques.

Abstraction faite des produits de substitution halogénés ou hydroxylés, les dérivés fonctionnels du naphtacène ne semblent pas avoir été étudiés jusqu'ici, bien que les travaux de M. Dufraisse sur les photo-oxydes aient depuis longtemps signalé cet hydrocarbure à l'intérêt des chimistes. Poursuivant des recherches spectrales dans la série aromatique, j'ai été conduit à préparer un certain nombre de dérivés naphtacéniques *méso*-substitués. Je décrirai brièvement dans la présente Note l'aldéhyde et le nitrile. La condensation du naphtacène (I) avec le N-méthylformanilide, en présence d'oxychlorure de phosphore, conduit avec un bon rendement au formyl-9-naphtacène (II) qui se combine aisément aux réactifs habituels des aldéhydes. La déshydratation de l'aldoxime (III), à l'aide de l'anhydride acétique, permet d'obtenir, sans difficulté, le cyano-9-naphtacène (IV) qui se distingue par sa résistance aux agents d'hydrolyse et de saponification. La position *méso* des groupements fonctionnels dans les substances étudiées a été établie par la synthèse : le cyanonaphtacène résultant de la condensation du bromo-9-naphtacène (V) avec le cyanure cuivreux est identique à celui obtenu par la déshydratation de l'aldoxime. Le point de fusion du mélange ne subit aucune dépression et les spectres d'absorption sont les mêmes.



La couleur des solutions des substances étudiées s'atténue à la lumière, à

(³) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1248.

l'air, mais on n'observe pas de décoloration complète. Ainsi les solutions alcooliques, qui sont rouges pour l'aldéhyde et orangées pour le nitrile, pâlissent progressivement pour devenir jaunes. L'étude spectrographique du phénomène a permis d'établir d'une manière certaine la structure des produits de photo-oxydation présents dans les solutions stabilisées. Il s'agit dans les deux cas cités non pas des peroxydes mais des quinones bien caractérisées qui présentent des courbes d'absorption très proches de celle de la naphtacène-quinone-9.10. La transformation de l'aldéhyde est presque complète au bout d'un mois.

Substance.	Solvant, concentration.	Positions (Å) et intensités (Log ε) approximatives des maxima des bandes principales. Solutions fraîches.	Solutions après 30 jours.
—CH=O.....	Alcool N/2000	5060 (3,65); 4065 (3,58); 3830 (3,18); 2865 (5,07); 2600 (4,55).	3995 (3,60); 2945 (4,37); 2815 (4,48).
—C≡N.......	Alcool N/5000	4835 (3,80); 4000 (3,87); 3780 (3,40); 3590 (3,12); 3005 (4,07); 2795 (5,27); 2555 (4,45).	3905 (3,48); 2925 (4,37); 2805 (4,63).
Naphtacène-quinone-9.10.	Alcool N/2000	3960 (3,75); 2940 (4,50); 2820 (4,52).	

Partie expérimentale. — *Formyl-9-naphtacène* $C_{19}H_{12}O$ (II). — A un mélange de 32 g de N-méthylformanilide et 24 cm³ d'*o*-dichlorobenzène on ajoute d'abord, peu à peu, 32 g de $POCl_3$, puis en une seule fois 27 g de naphtacène. Après avoir chauffé 4 h à 100° et laissé refroidir, on verse le mélange dans une solution aqueuse de CH_3—COONa et entraîne à la vapeur d'eau. La masse résineuse non entraînable est purifiée par lavage à l'alcool et cristallisation dans le benzène ou dans le cyclohexane. Rdt 21 g (70 %). L'aldéhyde se présente en cristaux rouge grenat facilement solubles dans le benzène, peu solubles dans l'alcool et le cyclohexane. F 148°. Trouvé %, C 88,97 et 88,62; H 4,75 et 4,74; calculé %, C 89,06; H 4,68. On isole à côté de l'aldéhyde des traces d'une substance moins soluble qui cristallise dans le benzène en fines aiguilles rouge brun fondant à 243°. D'après le spectre d'absorption et la composition centésimale il pourrait s'agir d'*acide naphtacène-carbonique*-9 (VI) $C_{19}H_{12}O_2$. Trouvé %, C 84,32; H 4,40; calculé %, C 83,82; H 4,41. Toutefois, le produit étant insoluble dans les alcalis, cette constitution doit être envisagée avec réserve. *Oxime* $C_{19}H_{13}ON$ (III). Obtenue selon la technique habituelle, en présence de CH_3—COONa. Cristaux orangés (Benzène). F 202°. Trouvé %, C 84,57 et 84,02; H 5,26 et 5,21; N 4,91 et 4,75; calculé %, C 84,13; H 4,79; N 5,16.

Cyano-9 naphtacène $C_{19}H_{11}N$ (IV). — 1° *Par déshydratation de l'oxime de formyl-9 naphtacène :* un mélange de 16 g d'oxime et de 80 cm³ de $(CH_3CO)_2O$

est chauffé à reflux pendant un quart d'heure. Par refroidissement de la solution la plus grande partie du nitrile cristallise. On essore, lave à l'alcool et purifie au sein d'acide acétique. Le filtrat initial et l'alcool de lavage sont soumis à un entraînement à la vapeur d'eau et le résidu non entraînable est purifié comme la fraction principale. Rdt 13,4 g (90 %). Après une nouvelle cristallisation dans l'alcool, le nitrile se présente sous forme de petites aiguilles rouges. F 190°. Il est peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique, facilement soluble dans le benzène. Trouvé %, C 89,92 et 90,06; H 4,84 et 4,86; N 5,82 et 5,76. Calculé %, C 90,11; H 4,36; N 5,53. Au cours de la purification, j'ai isolé des traces de dihydro-9.10 naphtacène et de naphtacène-quinone-9.10.

2° *A partir de bromo-9 naphtacène :* 3,5 g de bromure, 1,25 g de CuCN et 1,1 cm³ de pyridine sèche sont chauffés à 215-225°, pendant 11 h. La masse encore tiède est triturée avec un mélange d'ammoniaque dilué et de benzène. Après avoir filtré, on lave l'extrait benzénique successivement à NH_4OH et HCl dilués puis à l'eau. Par évaporation il abandonne le nitrile sous forme de cristaux rouges (0,7 g). Purifiés au sein d'alcool, ils fondent à 190° et sont parfaitement semblables à ceux obtenus à partir de l'aldoxime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des échangeurs d'ions sur la condensation de la cyclohexanone avec quelques aldéhydes aliphatiques.* Note de Mlle **Paulette Lambert**, MM. **Georges Durr** et **Gérard Millet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs étudient la condensation de la cyclohexanone sur des aldéhydes aliphatiques en présence d'échangeurs de cations.

Dans un précédent travail, l'un de nous (¹) a étudié l'action de la cyclohexanone sur la benzaldéhyde en présence de différents échangeurs d'ions. Nous avons étendu ce travail à certains aldéhydes aliphatiques, soit avec les échangeurs d'anions, soit avec les échangeurs de cations; les échangeurs d'anions ne nous ayant pas donné des résultats satisfaisants, nous n'exprimerons ici que les résultats obtenus avec les échangeurs de cations. Nous avons choisi l'Amberlite IR 120 (résines SO_3H^-). D'après les auteurs qui ont étudié ces condensations, il apparaît qu'elles sont très difficiles à obtenir par les méthodes habituelles, à la soude aqueuse ou alcoolique qui sont les agents les plus employés de crotonisation.

Garland et Reid (²) affirment : « Que dans les cas des aldéhydes propylique, butylique et heptylique, il se déclenche une vive réaction dans laquelle l'aldéhyde se condense sur elle-même, la cyclohexanone restant inaltérée ».

(¹) G. Durr, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1571.
(²) *Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 2335.

Vavon et Mitchovitch (³) signalent les mêmes difficultés mais ont pu préparer l'éthylidène et la propylidène cyclohexanone. On verra que les échangeurs de cations nous ont permis d'étendre à des aldéhydes plus lourds cette crotonisation. Les rendements sont faibles mais acceptables puisque la partie de cyclohexanone qui ne réagit pas est presque totalement récupérable.

La méthode a été appliquée d'abord à l'acétaldéhyde, pour contrôle et, dans les mêmes conditions, au butanal et à l'œnanthol.

Mode opératoire. — La cyclohexanone et l'aldéhyde sont mélangés à poids égal avec 30 % d'Amberlite IR 120, à reflux sur bain de sable dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et d'un appareil de Dean Stark permettant d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation. La réaction est maintenue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'évolution d'eau.

Action de la cyclohexanone sur l'acétaldéhyde. — On obtient une faible quantité d'un produit de condensation dont les constantes sont : É_8 115°; n_D^{22} 1,498; semicarbazone F 192°.

Ces constantes correspondent à celles trouvées pour la condensation de la cyclohexanone sur l'acétaldéhyde en présence de soude (³). Il semble qu'on peut conclure à l'identité des deux produits et que nous sommes bien en présence de l'éthylidène cyclohexanone.

Action de la cyclohexanone sur le butanal. — On obtient une quantité un peu plus importante de butylidène cyclohexanone, produit de condensation dont les constantes sont : É_3 95-100°; n_D^{22} 1,4800.

La dinitro-2.4-phénylhydrazone F 134°; la semicarbazone F 138°.

Action de la cyclohexanone sur l'œnanthol. — On obtient l'œnanthylidène cyclohexanone, produit de condensation dont les constantes sont : É_3 110-116°; n_D^{22} 1,484.

La dinitro-2.4-phénylhydrazone F 128°; la semicarbazone F 142°.

Tous les points de fusion ont été pris au bloc Maquenne.

Conclusions. — Il semble que l'échangeur de cations Amberlite IR 120 permet les condensations des aldéhydes aliphatiques avec certaines cétones cycliques impossibles avec les méthodes employées précédemment.

— Ces condensations se font mieux à chaud qu'à la température ambiante; cependant il faut éviter d'élever la température trop au delà de 100°. En chauffant davantage, les proportions de cyclohexylidène cyclohexanone et de résines augmentent au détriment du corps cherché.

— Dans tous ces cas, nous pouvons conclure que la fonction cétone de la cyclohexanone n'entre pas en réaction et que l'oxygène de la molécule d'eau éliminée est fournie par les groupements aldéhydiques.

(³) *Bull. Soc. Chim.*, (4), 45, 1929, p. 964.

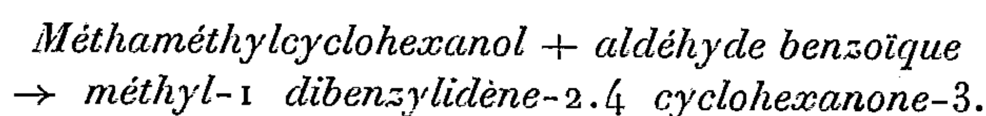
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des échangeurs de cations sur la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec divers cyclohexanols.* Note de MM. **Pierre Mastagli**, **Zafiri Zafiriadis** et Mlle **Germaine Lagrange**, présentée par M. Marcel Delépine.

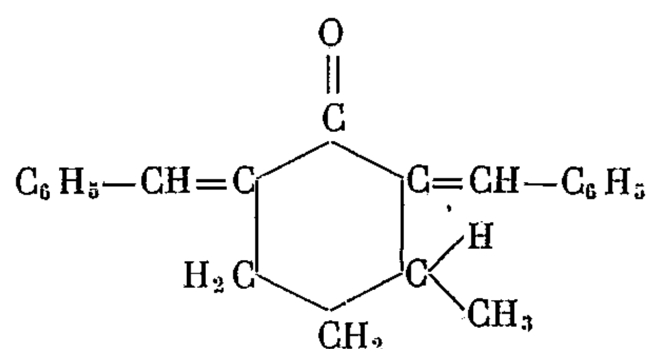
D'après le présent travail, les échangeurs de cations se sont montrés catalyseurs dans la formation de dibenzilidène-cyclohexanones à partir d'un mélange d'aldéhyde benzoïque et de quelques cyclohexanols.

Dans des Notes précédentes, nous avons étudié l'action des échangeurs de cations sur l'aldéhyde benzoïque en présence d'alcools aliphatiques puis de polyols (1), (2).

Dans ce travail, nous avons étudié l'action des échangeurs de cations sur un mélange d'aldéhyde benzoïque et successivement de l'orthométhylcyclohexanol, le métaméthylcyclohexanol, le paraméthylcyclohexanol, le cyclohexanediol-1.4, le cyclohexanediol-1.3 et le cyclohexanediol-1.2. Nous avions déjà montré que le cyclohexanol avec l'aldéhyde benzoïque en présence d'échangeur de cations conduit à la formation de dibenzylidène-cyclohexanone (3).

1° *Action sur les méthylcyclohexanols.* — 50 g d'aldéhyde benzoïque, 25 g d'une méthylcyclohexanol sont chauffés en présence de 10 g d'échangeur de cations (du type résine phénolique sulfoné) au bain d'huile à 130-140° jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeur d'eau (3 à 4 h). On filtre pour enlever l'échangeur et l'on enlève l'excès d'aldéhyde benzoïque par distillation. Il cristallise, dans le cas des méta et para méthylcyclohexanols, de la dibenzylidène-méthylcyclohexanone. Mais la réaction ne se produit pas avec l'ortho. Dans ce cas, il est probable que l'oxydation est empêchée stériquement et que la condensation ne peut se faire sur l'alcool lui-même.


Méthaméthylcyclohexanol + aldéhyde benzoïque → méthyl-1 dibenzylidène-2.4 cyclohexanone-3.



F 115° (4)

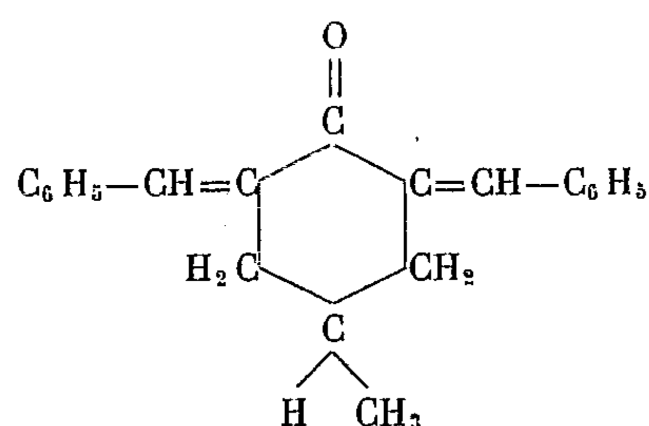
Analyse.	C (%).	H (%).
Trouvé........	87,23	6,92
Calculé	87,50	6,94

(1) G. Lagrange, P. Mastagli et Z. Zafiriadis, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 616.

(2) P. Mastagli, Z. Zafiriadis et G. Lagrange, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 187.

(3) P. Mastagli, Z. Zafiriadis, Durr, Floc'h et G. Lagrange, *Bull. Soc. Chim.*, **20**, 1953, p. 693.

Paraméthylcyclohexanol + aldéhyde benzoïque
→ méthyl-1 dibenzylidène-3.5 cyclohexanone-4.



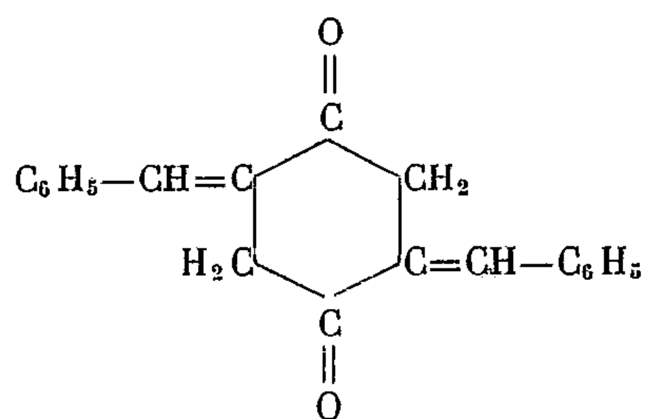
F 99° (¹)

Analyse.	C (%).	H (%).
Calculé	87,50	6,94
Trouvé........	86,54	7,39

2° *Action sur les cyclohexanediols.* — 50 g d'aldéhyde benzoïque, 25 g de cyclohexanediol sont chauffés en présence de 10 g d'échangeur de cations (du type résine phénolique sulfoné) au bain d'huile à 140-150° jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeur d'eau (3 à 4 h). On filtre pour enlever l'échangeur et l'on enlève l'excès d'aldéhyde benzoïque. Il cristallise de la dibenzylidène-cyclohexanedione dans le cas du cyclohexanediol-1.4.

Dans le cas des cyclohexanediols-1.3 et 1.2, il n'y a aucune réaction.

Cyclohexanediol-1.4 + aldéhyde benzoïque
→ Dibenzylidène-3.6 cyclohexanedione-1.4.



F 138°.

Analyse.	C (%).	H (%).
Calculé	83,33	5,55
Trouvé........	82,25	5,90

Conclusions. — 1° Nous pouvons constater que les échangeurs de cations comme dans les cas précédents, se montrent bons catalyseurs dans la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec les alcools.

2° Dans les expériences faites, le rendement n'est que de 20 à 30 %, mais comme dans la formation d'acétals à partir des alcools aliphatiques et des polyols, il ne se forme pas de résines. Par conséquent, on peut récupérer la partie du cyclohexanol et de l'aldéhyde qui n'a pas réagi et l'on peut recommencer l'opération avec une nouvelle quantité d'échangeur.

(¹) VORLÄNDER, *Berichte der Chem. Gesel*, 54, 1921, p. 2262.

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Sur l'élimination de l'oxygène au cours de la pyrolyse des houilles.* Note (*) de MM. **Constantin Georgiadis** et **Gilbert Gaillard**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'étude du départ de l'oxygène, au cours de la pyrolyse des charbons, montre que cet élément est associé étroitement aux phénomènes physicochimiques qui accompagnent la cokéfaction.

Il a été montré par l'un de nous ([1]) que les propriétés essentielles des houilles dépendent étroitement de l'indice des matières volatiles et de la teneur en oxygène.

L'influence de ce dernier facteur ayant été peu étudiée, nous avons jugé bon d'examiner pour quelques charbons comment varie, au cours de la pyrolyse, la teneur en oxygène à diverses températures. Pour cela on chauffe la houille à vitesse constante (10°/mn) sous courant d'azote purifié et on suit, au cours de la carbonisation, le départ de l'oxygène [par analyse directe ([2])] et des matières volatiles (par perte de poids).

Les charbons étudiés proviennent soit du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais : un charbon à coke, deux charbons gras, un flambant gras, soit du Bassin de Lorraine : un gras B frais et un gras B oxydé préalablement; leurs teneurs initiales en oxygène sont respectivement de : 3,25, 4,50, 5,25, 7,90, 9,50 et 11,50 %.

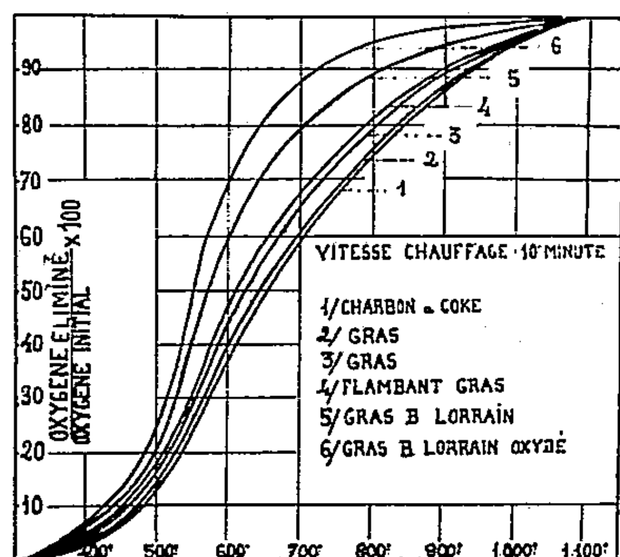


Fig. 1.

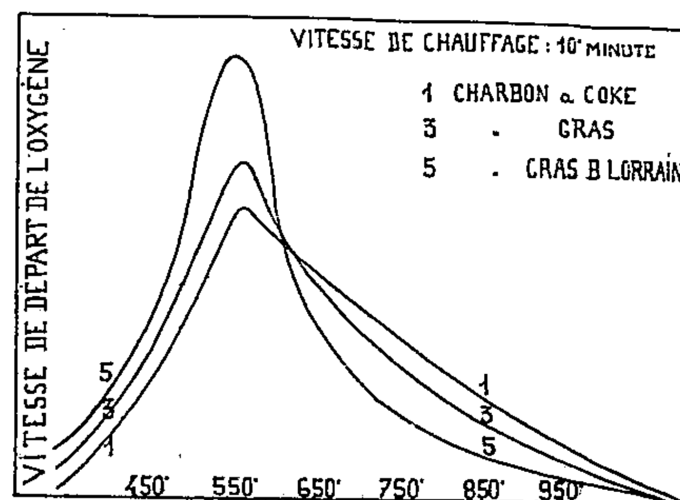


Fig. 2.

On a d'abord représenté (*fig.* 1) les courbes de variations du pourcentage de l'oxygène libéré en fonction de la température de pyrolyse. Elles présentent la même allure et leur classement est le même que celui que l'on

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) C. Georgiadis, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Lille, 1944.

([2]) C. Georgiadis, *Chaleur et Industrie*, 335, 1953, p. 159-162.

peut établir, pour ces charbons, en se basant sur leur teneur initiale en oxygène. On remarque encore que toutes ces courbes convergent vers 1 100°, température pour laquelle l'oxygène est éliminé complètement des charbons.

On a tracé également les courbes représentant la variation de la vitesse d'élimination de l'oxygène en fonction de la température pour la loi de chauffe considérée (10°/mn) (*fig.* 2). Elles indiquent qu'au commencement de la pyrolyse, la vitesse de départ de l'oxygène, qui est d'autant plus élevée que la teneur initiale du charbon en oxygène est plus grande, croît d'une manière continue jusqu'à un maximum qui se situe entre 500 et 550° et décroît ensuite d'autant plus vite que le charbon est initialement moins riche en oxygène, à tel point que l'ordre de ces vitesses se trouve complètement inversé à la fin de la pyrolyse.

Ces observations peuvent être interprétées de la manière suivante. Dans le domaine de température situé avant le maximum le départ de l'oxygène pourrait correspondre à un début de décomposition des composés peroxygénés formés par l'oxygénation en surface du charbon (peroxydes —C—O—O—C— ou hydroperoxydes —C—O—O—H). Ensuite, aux températures correspondant à ce maximum, il y aurait transformation complète de ces composés oxygénés en dérivés d'un autre type, plus stables (époxyde C—O—C— par exemple) de structure comparable aux oxydes graphitiques. Enfin, au delà du maximum le départ de l'oxygène correspondrait à la rupture de ces liaisons stables carbone-oxygène avec départ complet de ce dernier élément à 1 100°.

La pyrolyse donnant lieu, comme on le sait, à la libération de matières volatiles et à des modifications de structure du charbon, nous avons examiné s'il y avait une relation entre les grandeurs qui rendent compte de ces phénomènes et la vitesse de départ de l'oxygène.

Une comparaison a été faite d'abord avec la variation de la vitesse de départ des matières volatiles en fonction de la température qui, elle aussi, passe par un maximum [*voir* ([4])]. Ainsi, pour le charbon gras B Lorrain riche en oxygène, on constate que ce maximum est en deça (420°) du maximum de vitesse de départ de l'oxygène (vers 500°), tout comme le point de resolidification P. R. (450°). (*Voir* figure 3 se rapportant à la vitesse de chauffe utilisée en général dans les fours à coke, 2°/mn.)

D'autre part, l'étude, au moyen des rayons X, des variations de structure au cours de la pyrolyse a montré que la dimension C des cristallites pour deux charbons très différents, le charbon à coke et le charbon gras B Lorrain, passe par un maximum au voisinage de 500° [*fig.* 4 et *voir* également Riley ([3])], c'est-à-dire dans le domaine de température correspondant au

([3]) *Ultrafine Structure of Coals and Coke*, London, 1944.
([4]) Van Krevelen, *Fuel*, 30, 1951, p. 253-258.

maximum de vitesse du départ de l'oxygène dont il a été question plus haut. De plus, le départ très lent de l'oxygène après 600° pour le charbon gras B, riche en oxygène, explique la graphitisation plus difficile de celui-ci.

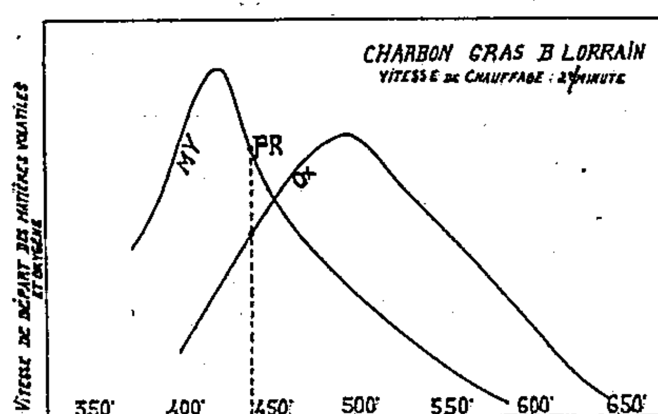


Fig. 3.

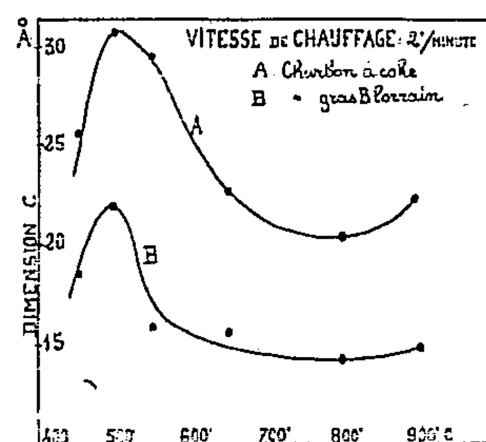


Fig. 4.

Tous ces résultats mettent en relief le rôle important que joue l'oxygène fixé au charbon dans la cokéfaction des houilles.

MINÉRALOGIE. — *La Ghassoulite, pôle magnésien de la série des Montmorillonites.* Note (*) de M. **Georges Millot**, transmise par M. Charles Mauguin.

Historique. — Les Marocains nomment « ghassoul » les terres qui servent au lavage du linge. Dans la province de Ksabi, au Maroc oriental, un gros gisement de ghassoul est exploité. Le contrefort du Moyen Atlas, qui domine la Vallée de la Moulouya et où sont percées les galeries, porte le nom de Djebel Ghassouel. La formation est sédimentaire, son âge est oligomiocène (¹) et son origine est lacustre avec un faciès basique dont témoignent les calcaires à silex encaissants. Ce Ghassoul marocain est exporté de longue date.

Dès 1843, Damour (²) l'étudia et en fit l'analyse chimique. SiO_2, 55; Al_2O_3, 1,2; Fe_2O_3, 1,4; MgO, 2,8; CaO, 1,01; K_2O, 0,52; H_2O, 10,35; sable, 1,5; total, 98,98.

Damour, raisonnant sur la composition chimique de ce minéral ne veut pas l'assimiler aux saponites, car il le trouve trop pauvre en alumine. Il opte pour ce silicate de magnésie qu'on nommait autrefois Magnésite, pour l'appeler plus tard Sépiolite.

A. Lacroix (³), J. Barthoux (⁴), G. Migeon (⁵) et J. de Lapparent (⁶) ont conservé cette détermination.

(*) Séance du 21 décembre 1953.
(¹) A. Jeannette, *Notes et Mém. Serv. Carte Géol. Maroc*, n° 87, 1952, p. 376.
(²) *Ann. Phys. Chim.*, 8, n° 2, 1843, p. 316-321.
(³) *Minér. France*, 1, n° 95, 1893, p. 455-458.
(⁴) *Ann. Mines*, 1923, p. 19.
(⁵) *Bull. Soc. Fr.*, 59, 1936, p. 12.
(⁶) *IIe Congrès Mondial Pétrole*, Paris, juin 1937.

Étude aux rayons X. — Reprenant en 1949 [7] l'examen de ce sédiment par l'analyse aux rayons X j'obtenais un spectre caractéristique du groupe des Montmorillonites avec sa raie centrale très forte correspondant à une équidistance basale de 15 Å. Ayant fait agir le glycérol, un spectre typique de Montmorillonite glycérolée apparut donnant les équidistances principales suivantes : 17,5 très forte; 8,8 moyenne; 5,85 faible; 4,48 faible; 3,55 faible.

D'autres spectres faits depuis sur les échantillons communiqués par le Service Géologique du Maroc en 1948 ou prélevés sur le gisement confirmèrent cette détermination. Tous les spectres montrent que la bonne qualité de Ghassoul est formée essentiellement d'un minéral pur appartenant au groupe des Montmorillonites.

Formule structurale. — La formule chimique du minéral argileux pur contenu dans le Ghassoul peut être calculée. En assignant à chaque cation sa place dans le réseau de la Montmorillonite, on parvient au résultat suivant :



$$(OH)_2 \quad (CA_{0,07}K_{0,05})\,(Mg_{2,86}Fe_{0,07})\,(Si_{3,76}Al_{0,09})\,O_{10}.$$

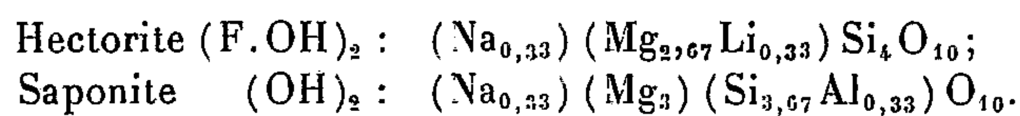
On s'aperçoit que les quantités du fer qui remplace le magnésium, et de l'aluminium qui remplace le silicium sont inférieures à 0,1 cation. En valeur relative ces remplacements se font dans la proportion de 1 cation pour 40, ce qui est très faible.

On a donc le droit d'écrire la formule structurale :



$$(OH)_2 \quad Mg_3Si_4O_{10}.$$

Place dans la classification. — Les minéraux argileux magnésiens, du groupe de la Montmorillonite sont bien connus depuis longtemps. Ils représentent l'équivalent trioctaédrique ou octophyllite de la Montmorillonite proprement dite. Les deux types définis sont l'Hectorite et la Saponite. Leurs formules structurales sont [8] :



$$\text{Hectorite } (F.OH)_2 : \quad (Na_{0,33})\,(Mg_{2,67}Li_{0,33})\,Si_4O_{10};$$
$$\text{Saponite } \quad (OH)_2 : \quad (Na_{0,33})\,(Mg_3)\,(Si_{3,67}Al_{0,33})\,O_{10}.$$

Dans l'Hectorite le magnésium octaédrique subit un remplacement de la part du lithium, tandis que le fluor joue le rôle d'une partie des oxhydriles. Dans la saponite le silicium tétraédrique subit un remplacement de la part de l'aluminium. D'autres variétés présentent à la fois des remplacements dans les tétraèdres et les octaèdres de la part de l'aluminium : on les nomme des Saponites alumineuses [9].

---

(7) *Géol. Appl. Prosp. Min.*, 3, 1949, p. 201.

(8) C. S. Ross et S. B. Hendricks, *Prof. Pap.*, 205, *Géol. Surv.*, 1945.

(9) C. S. Ross et S. B Hendricks, *loc. cit.*

De même que la Beidellite a été distinguée de la Montmorillonite *sensu stricto* parce que les remplacements portaient tantôt sur le tétraèdre, tantôt sur l'octaèdre, de même, la distinction entre Hectorite et Saponite paraît utile.

Mais alors, dans le cas du Ghassoul, on se trouve devant un minéral du groupe de la montmorillonite, qui ne présente pas de remplacement isotypique sensible, et ceci mérite attention. Ceci est très rare, voire même inconnu dans cette famille si homogène par la structure de sesmembres, mais si variée par leurs compositions. Et si l'un de ces membres ne comporte que du magnésium avec le silicium, on se trouve *au pôle magnésien de la série*. Donner un nom à cette variété constitue un repère intéressant. Je propose celui de Ghassoulite.

GÉOLOGIE. — *Premiers résultats d'expériences de solifluxion périglaciaire.* Note de M. **Jean Tricart**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Une cinquantaine d'alternances de gel à — 30° et de dégel à + 10° en milieu humide ont permis de provoquer une solifluxion artificielle sur une pente de 16° dans des alternances de sable fluviatile et de limon. Des microcryoturbations au contact des diverses couches ont été observées.

Des expériences poursuivies au Laboratoire de Géographie de l'Université de Strasbourg ont eu pour objet d'essayer de reproduire artificiellement des cryoturbations de versant.

a. Conditions d'expérience :

Les matériaux étudiés ont été un lehm très argileux riche en débris d'enduits de radicelles calcaires (expérience 1) et une succession de couches parallèles alternantes de sable rouge grossier de la Bruche (diamètre 0,2-0,5 mm) et de limon fluviatile (expérience 2), de même provenance. Ils ont été disposés à plat dans des récipients en fer de 70 × 35 cm qui ont été ensuite inclinés à 15 et 16° respectivement. Une cinquantaine d'alternances de température entre + 10 et — 30°, d'une durée de 3 à 4 jours chacune, suffisante pour que l'ensemble ait le temps de geler et dégeler complètement, ont été réalisées, les matériaux étant maintenus constamment humides au moyen de glace placée à la partie supérieure des récipients. De la sorte, tout ruissellement a été évité mais une inhibition satisfaisante a été obtenue. La progression vers le bas des matériaux a été bloquée par le bord du récipient de sorte que la situation était approximativement celle d'un versant bordant un fond de vallée soumis à un ennoyage alluvial, cas très fréquent dans les régions périglaciaires.

Les faces des récipients n'étant pas isolées, les expériences ont été légèrement troublées par des phénomènes latéraux de paroi froide dont il sera fait abstraction dans l'exposé ci-dessous.

b. Résultats. — 1° Une translation en masse d'environ 3 cm (expérience 1) et 4,5 cm (expérience 2) a été observée, qui a provoqué un décollement généralisé par rapport au bord supérieur des récipients. Par mesure

de précaution, tous les déplacements ci-dessous sont mesurés en la déduisant.

2° Une modification de la forme générale du profil est apparue très nettement. La partie supérieure et moyenne de la pente s'est abaissée parallèlement à la surface primitive tandis que la partie inférieure (1/4, expérience 1 et 2/5, expérience 2) se gonflait par un afflux de matière, donnant un profil d'allure générale concave.

3° Des pierres placées dans la partie supérieure des récipients, au milieu du matériel fin, ont progressé nettement vers le bas : en moyenne 1 cm (expérience 1) et 3 cm (expérience 2). Dans l'expérience 2, certains galets ont pivoté, passant d'une position verticale à une position inclinée, soit vers l'amont, soit vers l'aval.

4° Un examen en coupe des alternances de limon et de sable de l'expérience 2 a montré un transfert en masse de matière vers le bas, plus marqué d'ailleurs pour les couches inférieures que pour les couches superficielles. Comme ces dernières regèlent plus vite, on peut donc penser que la période de congélation joue un rôle essentiel dans ces mouvements. Le transfert se traduit par un épaississement des couches vers le bas de la pente : de 15 à 35 mm pour la couche limoneuse la plus profonde, de 15 à 23 mm pour la couche sableuse sus-jacente. La couche de limon superposée et la couche sableuse de surface ont conservé leur épaisseur approximativement. Les contacts des couches, obtenus par sédimentation et rigoureusement plans à l'origine, se sont modifiés et montrent, dans la partie profonde, des contournements dont l'ampleur atteint environ 10 mm et qui ont exactement le même aspect, à échelle réduite, que les injections observées dans la nature.

5° Le limon et le lehm, compacts à l'origine, sont devenus très poreux au cours de l'expérience, prenant une texture caractéristique avec, à la fois, une disposition feuilletée et de nombreux petits trous vides, donnant un aspect spongieux à la masse. On peut rapprocher ce fait de la texture spongieuse et de la présence fréquente des bulles d'air qui ont été observées maintes fois dans la nature dans les « mollisols ».

6° Un réseau de fentes est apparu à la surface du matériel en cours d'expérience et s'est maintenu ensuite jusqu'à la fin, bien que la surface ait pris, à chaque dégel, une consistance boueuse très fluide. Il semble que de telles fentes, qui, dans le cas considéré, ne sont pas liées à la dessiccation, puissent jouer un rôle important dans la nature, notamment dans la formation des polygones.

7° Les modifications de forme du profil des pentes sont apparues très tôt et se sont ensuite accentuées progressivement.

8° Dans l'expérience 1, la surface du lehm, dans la partie moyenne et supérieure de la pente, a été complètement labourée par les aiguilles

de glace. Le matériel ainsi ameubli s'envole au moindre souffle, et, dans la nature, se trouverait de ce fait très sensible aux actions éoliennes. Les débris d'enduits calcaires de radicelles, ainsi que quelques petites coquilles fossiles, ont été concentrés en surface dans la même partie de la pente. La partie inférieure de la pente, saturée en eau, montre au contraire un lehm compact et homogène, très durci par la dessiccation tandis que celui de la partie supérieure reste meuble superficiellement.

GÉOLOGIE. — *Découverte de l'éocène supérieur marin dans la région de Gréolières (Alpes-Maritimes).* Note (*) de MM. **Jean Claret, Jacques Flandrin, Albert F. de Lapparent** et **Jacques Sigal**, transmise par M. Maurice Gignoux.

Au cours d'un stage de l'École du Pétrole effectué dans la haute vallée du Loup, nous avons eu la bonne fortune de découvrir, au voisinage des villages de Cipières et de Gréolières, deux témoins d'Éocène supérieur marin dont la présence modifie sensiblement les schémas d'extension de la mer priabonienne présentés jusqu'ici pour ce secteur des Alpes-Maritimes (1).

Le premier, extrêmement modeste et de valeur discutable, a été trouvé à 350 m au Nord-Est et en aval de Cipières. Il consiste en trois fragments de 5 à 15 cm de calcaire gréseux à *Nummulites fabianii* Prev. récoltés dans un petit lambeau d'éboulis terreux recouvrant des lumachelles infraliasiques à *Avicula contorta.* La présence de ces fragments de calcaires priaboniens, dans une région qui ne comporte au-dessus du point où ils ont été découverts que des formations jurassiques et crétacées, est difficile à interpréter. Elle ne permet pas de tirer des conclusions paléogéographiques, et nous n'aurions pas songé à la signaler, si nous n'avions pas reconnu, quelques kilomètres plus au Nord, des dépôts priaboniens en place qui témoignent de l'extension réelle de la mer de l'Éocène supérieur sur l'ensemble de la région.

Ces dépôts priaboniens apparaissent à 1 km à l'Ouest-Nord-Ouest de Gréolières sur le revers Nord de la grande dépression crétacée de Séranon-Coursegoules qui sépare la chaîne anticlinale du Cheiron s. l. de celle de l'Audibergue s. l. Ils se présentent, au milieu de vastes éboulis, sous la forme d'un petit synclinal que la route de Thorenc traverse en oblique à environ 300 m avant de franchir la faille bordant au Sud les calcaires jurassiques du Cheiron. Ce synclinal, pincé dans les calcaires gréseux du

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) J. Boussac, *Mém. Carte géol. France*, 1912, pl. XVII; A. F. de Lapparent, *Bull. carte géol. France*, n° 198, 40, 1938, p. 97 et 246, pl. IV.

Turonien et fortement déversé au Sud, ne s'étend que sur une centaine de mètres de longueur et environ 50 m de largeur. Sa coupe montre, du Sud au Nord, la succession des dépôts suivants :

I. Au-dessous de la route :

1. 50 m de calcaires jaunes, glauconieux et gréseux, à *Exogyra columba*, Polypiers et Turritelles de la faune d'Uchaux : Turonien;

2. Grès et calcaires gréseux gris et jaunâtres, sans fossile (2 à 3 m).

II. Au niveau de la route :

3. Formations rougeâtres de mauvaise tenue, faisant penser à des sédiments continentaux, mais riches cependant en microforaminifères et ostracodes priaboniens. On peut y distinguer :

a. marnes rougeâtres (2 m);

b. couche marno-sableuse jaunâtre, limitée à sa base et à son sommet par deux petits niveaux de calcaire marnosableux de teinte jaune, à débris végétaux et *Amphistegina* sp. (1 m);

c. marnes rouge-orangé (2 à 3 m).

III. Au-dessus de la route :

4. Grès et calcaires gréseux se terminant par un banc de 0,50 m de calcaire détritique et zoogène à petites Nummulites (3 à 4 m);

5. Calcaires grésoglauconieux jaunâtres, alternant avec des marnes sableuses et glauconieuses de même teinte, à Bryozoaires et *Hemiaster gauthieri* Pér. (dét. J. Sornay) du Turonien (env. 20 m);

6. Marnes et calcaires marneux gris, avec bancs de calcaires gréseux et niveau de glauconie : ces dépôts peuvent encore appartenir au Turonien ou représenter des termes laminés du Cénomanien et de l'Albien.

Toutes ces assises plongent régulièrement, de 10 à 20° vers le Nord. L'assise 1 et l'assise 5, attribuables au Turonien, se correspondent de part et d'autre du synclinal éocène. Nous n'avons pu reconnaître à la base de celui-ci ni discordance angulaire, ni surface de transgression. Les flancs du synclinal priabonien sont constitués par les assises 2 et 4, et son cœur par les formations rouges n° 3.

La microfaune récoltée dans ces dernières comprend entre autres les genres et espèces suivants :

Foraminifères, *Virgulina* sp. groupe de *V. dibollensis* var. *subtransversalis* Bandy, *V. schreibersiana* Czyziek, *Bolivina* cf. *salebrosa* Bandy, *B.* aff. *modoysensis* Cush. et Todd, *B.* sp. groupe de *B. advena* var. *elongata* Pijpers, *Eponides* cf. *principiensis* Cush., *Cibicides* cf. *pseudoungerianus* in Bandy, non Cush., *Pseudoparella almaensis* Samoilova, *Uvigerina gallowayi* Cush., *U. topilensis* Cush., *U.* cf. *carapitana* Hedberg, *Bulimina* aff. *sculptilis* Cush.

Ostracodes (dét. N. Grekoff), *Alatacythere cornuta* (Roemer), *Paracypris franquesi* H. et Ch., *Xestoleberis sarsi* H. et Ch., *Bairdia* sp., *Acuti-*

cythereis quinquespinosa Sutton et Williams, *Cytheridea* cf. *grigsbyi* H. et Ch., *Cytheridea* sp. Toute cette microfaune est caractéristique de l'Éocène supérieur.

Les Nummulites du niveau 4, très engagées dans la roche et difficilement déterminables, peuvent être rapprochées de *N. incrassatus* de la H., de *N. fabianii* Prever et de *N.* cf. *contortus* Desh. (1 échantillon).

Le petit témoin priabonien de Gréolières tire son intérêt de sa position au centre même de la région du Cheiron dont l'émersion pendant le Nummulitique supérieur avait été admise jusqu'ici. Il montre l'envahissement de cette région par la mer priabonienne et la disparition, à cette époque, du cap séparant le golfe de Saint-Vallier de celui de Puget-Théniers.

Sa découverte rejoint et étend celle que F. d'Yvoire (²) a faite récemment en reconnaissant la présence de formations néonummulitiques au Nord du Cheiron, dans le synclinal d'Aiglun.

Le faciès extrêmement littoral et à influences continentales certaines présenté par le Priabonien de Gréolières montre toutefois que, durant la fin de l'Éocène, le massif du Cheiron a dû jouer le rôle d'un haut-fond entre les régions de Saint-Vallier et de Puget-Théniers où les sédiments de même âge offrent un caractère plus franchement marin et des épaisseurs plus fortes.

GÉOPHYSIQUE. — *Corrélation entre l'intensité du doublet du sodium et l'intensité de la bande* (6,1) *de* OH *pendant la nuit.* Note de M. **Pierre Berthier**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude des clichés de six nuits de septembre et novembre 1952 montre que les variations d'intensité des émissions du sodium et des bandes de OH voisines de 6 470 Å, à la précision des mesures, sont quasi identiques.

J'ai étudié précédemment les variations des bandes infrarouges (6,2) et (7,3) de la molécule OH au cours de la nuit (¹). Une autre série de poses sur plaques Eastman 103 *a*E m'a permis de suivre les variations d'intensité des bandes de la même molécule dans la région visible et de les comparer à celles des raies du sodium et de l'oxygène (5 892, 6 300 et 6 364 Å).

Les poses d'une durée de 1 h, sont faites avec le spectrographe à deux prismes de J. Cojan (²), en visant à 11°5 au-dessus de l'horizon vers le Nord. Elles se succèdent sans interruption au cours de la nuit. L'étalonnage photométrique

(²) *Diplôme Études supérieures*, Paris, 1953.

(¹) *Comptes rendus*, 236, 1953 p. 1808.

(²) *Ann. d'Astrophys.*, 10, 1947 p. 33.

est réalisé avec un photomètre à pénombre (3) et les clichés dépouillés au moyen d'un microphotomètre enregistreur de Chalonge.

Les mesures effectuées au cours des six nuits des 19, 20 et 22 septembre 1952; 12, 15 et 19 novembre 1952 montrent un parallélisme frappant entre les variations de la bande (6,1) de OH, branche R à 6470 Å, et celles du doublet du sodium.

Voici, à titre d'exemple, les intensités obtenues pendant deux de ces nuits. J'ai pris arbitrairement l'intensité des deux radiations égales à 10 durant la première pose.

15-16 novembre 1952.

Heures T. U.	18 h 30.	19 h 30.	20 h 30.	21 h 30.	22 h 30.	23 h 30.
5892	10,0	11,75	11,9	11,7	11,85	12,2
6470	10,0	11,5	10,75	11,8	11,7	11,8

Heures T. U.	0 h 30.	1 h 30.	2 h 30.	3 h 30.	4 h 30.
5892	11,2	11,0	13,15	12,15	11,75
6470	12,7	11,0	13,25	11,7	11,2

19-20 novembre 1952.

Heures T. U.	18 h 20.	19 h 20.	20 h 20.	21 h 20.	22 h 20.
5892	10,0	10,9	9,3	8,65	8,3
6470	10,0	10,3	9,3	8,3	8,5

Heures T. U.	23 h 20.	0 h 20.	1 h 20.	2 h 20.
5892	8,25	7,85	10,3	7,8
6470	8,3	7,45	10,4	7,2

Les résultats obtenus au cours des autres nuits sont tout à fait analogues. On voit qu'à la précision des mesures, les intensités des deux radiations suivent une marche presque rigoureusement parallèle. Ces observations devront être répétées en diverses saisons pour savoir si le phénomène se reproduit identique à lui-même durant toute l'année.

Une corrélation moyenne analogue, mais qui semble moins serrée, a déjà été trouvée entre les intensités du doublet du sodium et des raies 6300-6364 Å de (OI) (4).

MÉTÉOROLOGIE. — *De la possibilité de grandes performances d'un genre nouveau en vol à voile.* Note de M. **Hubert Garrigue**, présentée par M. Charles Maurain.

Au cours de vols de prospection de la radioactivité de l'air dans la région du Puy de Dôme, la possibilité de longs vols en planeur, dans des conditions différentes de celles utilisées jusqu'ici, a été mise en évidence.

(3) D. Barbier, *Ann. d'Astrophys.*, 7, 1944, p. 86.

(4) J. Dufay et M. L. Tcheng, *Ann. de Géophys.*, fasc. 3, 2, 1946, p. 189 à 230.

Les vols de prospection sont effectués à bord de l'avion-laboratoire du S.A.L.S., spécialement équipé à cet effet. Cet aéronef, d'une puissance nominale de 90 CV, a été modifié et mis au point au cours de nombreux essais, en vue de son fonctionnement aux grandes altitudes. Il possède ainsi la particularité de tenir sa ligne de vol, au-dessus de son plafond pratique qui est de 2 500 à 3 000 m, dans de bonnes conditions de fonctionnement mécanique, jusqu'à une altitude de 6 000 m et plus. Il se comporte donc, à partir de cette altitude du plafond pratique, comme un objet en équilibre dans l'espace et suit par conséquent les ascendances ou descendances des courants aériens rencontrés au cours du vol.

Un des vols les plus caractéristiques mettant à profit cette particularité, a été effectué le 13 décembre 1953. A cette date, la situation météorologique était la suivante :

Localement : ciel nuageux, d'aspect chaotique, avec nuages variés à diverses altitudes, voiles de fœhn ayant tendance à se cumulifier. Voiles partiels à grande altitude. Vent au sol : Sud, modéré.

Généralement : Vaste anticyclone en Russie. Vaste cyclone des Açores à l'Islande : courant de Sud chaud, généralisé.

Les résultats suivants ont été notés au cours du vol :

Décollage : 12 h 55 m (altitude du sol : 330 m). Température : + 15°C.

13 h 00 : 2 000 m (au-dessus du sol), altitude atteinte en 5 mn par suite d'ascendances très fortes de basse altitude. Température : + 7°C.

13 h 05 : 2 200 m, + 4°C.

13 h 18 : 3 000 m, — 1°C, traversée de nuages moyens.

13 h 25 : 3 600 m, — 6°C.

13 h 35 : 4 000 m, — 10°C, on évolue dans des voiles légers d'aiguilles de glace inondant l'habitacle de l'aéronef. Le Soleil donne un parhélie inférieur.

13 h 45 : 4 500 m, — 11°C, on progresse en altitude dans des ascendances de voiles de cirrus de forme lenticulaire.

13 h 55 : 4 800 m, — 14°C.

14 h 10 : 5 300 m, — 15°C. Le groupe motopropulseur a été réglé à pleine admission, plein correcteur altimétrique et plein réchauffage de carburateur, conditions nécessaires pour tenir la ligne de vol au-dessus de 5 000 m.

14 h 25 : 6 050 m, — 21°C, on évolue sous des voiles de nuages paraissant être à plusieurs milliers de mètres plus haut. L'aéronef monte à la vitesse *de 2 mètres par seconde.*

Cette altitude (6 050 m, + 330 m) n'est pas dépassée, seulement pour des raisons de sécurité (manque d'inhalateur de l'opérateur).

La descente est laborieuse. L'aéronef est délesté de sa charge de carbu-

rant, de plus, il rencontre de vastes plages où les ascendances se sont encore développées.

Ce vol démontre combien on est en droit d'espérer la réalisation de vols de très grande amplitude, à bord de planeur, dans un système d'instabilité de masses d'air. A 6 000 m, la composante ascendante du vent est de 2 m/s. L'air étant parfaitement dépourvu de turbulence, un planeur pourrait évoluer à une vitesse de croisière de l'ordre de 100 k/h, à altitude constante ou légèrement croissante (La vitesse de chute minima en vol d'un planeur dit « de performance » est 0,70 à 1,00 m/s). Le vent à cette altitude est de l'ordre de 30 à 40 k/h (le sondage météorologique de Clermont-Ferrand-Aulnat indique, à 15 h, à 8 000 m : SW, 36 k/h). En choisissant un cap convenable et en évoluant dans les zones ascendantes des voiles de nuage à altitude élevée, un planeur peut donc accomplir un très long voyage, dans des conditions différentes de ce qui a été fait généralement jusqu'à présent (vols de distance dans les ascendances de basse altitude d'origine thermique, en été).

Tout le problème — en dehors de la question météorologique qui est, naturellement primordiale — réside dans l'aménagement d'un planeur spécial à caractéristiques « stratosphériques ».

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme des acides organiques chez une plante de plaine cultivée à haute altitude.* Note de M. **Georges Lascombes** (¹), présentée par M. Raoul Combes.

Sous l'effet des basses températures on observe chez la Betterave cultivée à haute altitude une accumulation considérable d'acides organiques et une augmentation de l'acide citrique par rapport à l'acide malique.

Les travaux récents mettent en lumière le rôle important du cycle de Krebs dans le métabolisme des tissus végétaux et attirent l'attention sur l'importance physiologique des acides organiques chez les plantes. Il est intéressant de rechercher l'influence des facteurs externes sur leur genèse et sur le déroulement du cycle au cours de la réaction d'un organisme végétal aux conditions particulières d'un milieu. A cet égard les plantes de plaine soumises aux conditions extrêmes du climat alpin nous ont paru constituer un matériel de choix.

Nos premières recherches ont porté sur une variété de Betterave demi-sucrière (Géante blanche) que nous cultivons simultanément et dans les mêmes conditions de sol à Toulouse (altitude 160 m) et au Jardin botanique de l'Observatoire du Pic de Midi de Bigorre (altitude 2860 m).

(¹) Avec la collaboration technique de Mlle Blanc.

Les dosages ont été faits sur matériel frais selon une technique dérivée de la méthode mise au point par Peynaud ([2]) pour l'étude des acides organiques dans les jus de fruits.

Dans nos dosages il n'a été tenu compte que des acides malique et citrique. L'acide oxalique, considéré comme un produit final des oxydations et non comme un métabolite actif, n'a pas été étudié bien qu'il soit abondant dans les feuilles de Betteraves.

Les résultats condensés dans le tableau ci-dessous sont exprimés en milliéquivalents et se rapportent à 100 g de poids frais de feuilles. Le matériel étudié provenait de pieds présentant sensiblement la même durée de végétation.

	Toulouse.		Pic du Midi.		
Dosage n°	1.	2.	3.	4.	5.
Date et heure de la récolte	18 oct. (16 h).	23 oct. (19 h).	13 oct. (9 h).	29 sept. (18 h).	30 sept. (16 h, 45)
Température au moment du prélèvement	+ 14°.	+ 15°.	+ 0°,5.	— 4°,5.	— 1°,5.
Acide malique	0,569	0,509	0,806	1,006	0,74
Acide citrique	0,55	0,705	1,562	2,533	3,9
TOTAL	1,119	1,214	2,168	3,539	4,64
Alcalinité des cendres	2,247	–	3,889	–	–
Acides indosés (%)	51	–	55	–	–

Ces valeurs numériques font apparaître un certain nombre de faits importants. C'est tout d'abord l'enrichissement considérable en acides organiques des plantes de haute altitude. C'est ensuite le déséquilibre très remarquable qui apparaît en montagne dans le rapport existant entre l'acide malique et l'acide citrique, celui-ci pouvant devenir 5,3 fois plus abondant, alors que les teneurs respectives de ces acides sont sensiblement égales chez les plantes de plaine.

La variabilité des résultats concernant les plantes de montagne nous paraît devoir être attribuée aux conditions thermiques du moment de la récolte et des jours qui l'on précédé. Pour le dosage n° 3, la température au moment du prélèvement était de + 0°,5, et les températures maxima des jours précédents de + 5° à + 9°,5. Par contre pour les dosages 4 et 3 la température au moment de la récolte était plus basse et les températures maxima des jours précédents oscillaient de — 2 à + 1°. Cela montre que les périodes de refroidissement s'accompagnent d'une accumulation progressive des acides organiques, les périodes de réchauffement entraînent au contraire leur diminution par suite d'une accélération du métabolisme et des oxydations en particulier. C'est ce

([2]) *An. Chim. anal.*, 28, 1946, p. 111 et 127.

que semblent confirmer les résultats d'un dosage fait sur des betteraves cultivées au Jardin alpin dans un chassis chauffé. Le dosage effectué sur des échantillons prélevés le 30 octobre à 16 h 45 nous a donné les chiffres suivants : acide malique : 0,25; acide citrique : 1; total : 1,25.

La température du chassis était de + 17° au moment du prélèvement et les maxima des jours précédents : + 16 à + 21°.

Ainsi, lorsque les conditions thermiques redeviennent analogues à celles de la plaine, la teneur totale en acides tend vers les valeurs qui caractérisent les plantes de basse altitude. Le déséquilibre entre l'acide citrique et malique doit être imputé à l'abaissement nocturne de la température dans le chassis, les minima étant de l'ordre de + 2 à + 5°.

Cette accumulation des acides organiques dans les betteraves cultivées à haute altitude n'est pas sans analogie avec ce qui se passe chez les plantes succulentes où, comme l'ont montré différents auteurs (Thomas et Beewers, Bonner) l'augmentation de la teneur en acides organiques est liée à une fixation importante du gaz carbonique aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité. Il ne paraît pas douteux que la constitution physique succulente en provoquant des concentrations internes exceptionnellement importantes en gaz carbonique conduit à favoriser le déplacement de l'équilibre biochimique dans le sens de la carboxylation. Or le caractère succulent des plantes cultivées à haute altitude est une morphose souvent signalée et que nous retrouvons chez la Betterave.

Par ailleurs le déséquilibre qui apparaît en montagne entre l'acide maliqne et citrique rappelle d'une façon curieuse les résultats obtenus par Pucher et coll. en étudiant les changements survenus dans les teneurs en acides et en glucides chez les feuilles de Crassulacées maintenues à l'obscurité à différentes températures. A basse température ces auteurs observent une perte de malate et un gain de citrate et d'isocitrate et cela sans variation appréciable des glucides ou des protides. Tout se passe comme s'il y avait conversion de l'acide malique en acide citrique sans perte de gaz carbonique.

Ces premiers résultats qui montrent un certain parallélisme entre le métabolisme d'une plante de plaine cultivée à haute altitude et celui des plantes de type succulent nous paraissent mériter une étude plus approfondie. On a coutume, en effet, d'attribuer aux plantes alpines une activité photosynthétique importante même au-dessous de 0°; il ne s'agit peut-être en fait que de carboxylations indépendantes de la fonction chlorophyllienne. Une telle fixation du gaz carbonique jointe à la lenteur du métabolisme expliquerait l'accumulation de grandes quantités d'acides organiques. Il sera intéressant de suivre parallèlement le métabolisme des acides organiques et des glucides.

PHYTO-VIROLOGIE. — *Sur un phénomène d'interférence entre le virus de la Mosaïque du Tabac et le virus X de la Pomme de terre, dans le cas d'une maladie complexe de la Tomate* (Streak). Note de M. **Demetrius Zachos**, présentée par M. Albert Demolon.

Chez les végétaux, comme chez les animaux, l'infection de l'hôte par un virus déterminé peut influencer la multiplication ou l'installation d'un autre virus dans les tissus : ceci caractérise le phénomène d'interférence. Jusqu'à présent, on a surtout étudié chez les plantes les interférences entre souches d'un même virus ou entre virus autonomes étroitement apparentés. Celles-ci se caractérisent presque toujours par une prémunition croisée.

Néanmoins, quelques faits relatifs à des interférences entre virus non apparentés ont déjà été constatés. D'une part, Bawden et Kassanis ([1]) ont mis en évidence l'inhibition de la multiplication du virus Y de la Pomme de terre en présence du virus du *severe etch* du Tabac. D'autre part Ross ([2]) a montré que la multiplication du virus X de la Pomme de terre était stimulée en présence du virus Y chez le Tabac, le *Nicotiana glutinosa* et la Pomme de terre. Dans certains cas la concentration du virus X dans les tissus en présence du virus Y était cinq fois plus élevée qu'en l'absence de ce dernier. Le même auteur en collaboration avec Rochow et Sieger ([3]) a même observé chez des Tabacs inoculés, soit simultanément par les virus X et Y, soit d'abord par le virus X et ensuite par le virus Y, un taux de virus X dix fois plus élevé que chez les témoins ayant reçu ce dernier virus seul.

Nos recherches ont porté sur un cas analogue à celui étudié par Ross et ses collaborateurs. Nous avons en effet recherché, dans le cas d'une maladie complexe de la Tomate (*Streak*) provoquée par l'action combinée de deux virus d'affinités mutuelles (virus de la Mosaïque du Tabac et virus X de la Pomme de terre) si un phénomène d'interférence pouvait être mis en évidence.

Nous avons examiné deux cas : dans le premier les deux virus étaient inoculés simultanément à un lot des Tomates (Maréchal Joffre); dans le second on inoculait le virus de la Mosaïque du Tabac à des Tomates préalablement infectées par le virus X.

Le dosage des deux virus, dans les extraits de plantes infectées, était effectué par la méthode sérologique quantitative (précipitation en tubes

---

([1]) *Ann. Appl. Biol.*, 32, 1945, p. 57.
([2]) *Phytopathologie*, 40, 1950, p. 24.
([3]) *Phytopathologie*, 42, 1952, p. 473.

à hémolyse et détermination de la dilution limite). Le pouvoir infectieux du virus X était déterminé parallèlement par la méthode des lésions locales sur une Amaranthacée hypersensible (*Gomphrena globosa* L.). Dans tous les cas examinés il y avait parallélisme entre la teneur en protéïne-virus, mesurée par la méthode sérologique et le pouvoir infectieux évalué par numération des lésions locales.

I. *Inoculation simultanée des deux virus.* — Le dosage du virus X a été effectué à deux stades différents.

Le premier stade (10-11 jours après l'inoculation) était postérieur de quelques jours au début de l'extériorisation des symptômes secondaires. Ceux-ci étaient caractérisés, à ce moment, par des lésions nécrotiques de couleur brun-foncé, sur le limbe des feuilles; de plus les pétioles et les tiges portaient des nécroses linéaires longitudinales. A ce stade les feuilles étaient encore vivantes. La concentration du virus X dans les organes atteints était deux fois plus élevée que chez les témoins infectés par le virus X seul (soit par exemple dans une des expériences, dilution limite 1/24 contre 1/12 pour le témoin).

Le deuxième stade (11-13 jours après l'inoculation) correspondait à la phase aiguë de la maladie, lorsqu'un certain nombre de feuilles étaient déjà fanées et desséchées. A ce stade, dans trois expériences successives, nous avons observé que le taux de virus X était quatre fois plus élevé que chez le témoin (dilution limite 1/48 contre 1/12 pour le témoin).

II. *Inoculation préalable du virus X.* — Le virus de la Mosaïque du Tabac était inoculé à des plantes infectées par le virus X depuis 20 jours environ. Le dosage des virus était effectué au stade aigu de la maladie. Dans ces conditions, la concentration du virus X était quatre fois plus élevée que chez les témoins n'ayant pas reçu le virus de la Mosaïque du Tabac (dilution limite 1/12 contre 1/3 pour le témoin).

Dans les deux cas envisagés on observe toujours une certaine inhibition de la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac en présence du virus X. Celle-ci s'est montrée variable dans les différents cas envisagés. Nos travaux sont poursuivis en vue de dégager le déterminisme des interférences observées.

PHYSIOLOGIE. — *Nature et conséquences du prélèvement effectué par la Rate allaitante sur son squelette.* Note de M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

L'influence de la lactation sur l'état du squelette maternel a fait l'objet de nombreux travaux. L'étude des bilans calciques de lactation, l'examen des os des femelles allaitantes, l'observation clinique ont conduit à la

notion classique d'un effet déminéralisant, décalcifiant de la lactation sur le squelette.

Des constatations nouvelles doivent faire subir de sérieuses retouches à cette opinion si répandue du rôle déminéralisateur de la lactation. Pour qu'il y ait vraiment une déminéralisation, il faut non seulement que le squelette perde des matières minérales, mais encore que le pourcentage de l'os en ces matières diminue. Cette dernière condition ne semble pas vérifiée.

Ellinger, Duckworth et leurs collaborateurs mesurent sur des coupes d'os la surface correspondant au canal médullaire et la surface totale de l'os (1). Ils constatent sur des os prélevés chez des Rates allaitantes une augmentation de la valeur normale du rapport de ces deux surfaces. Ce fait signifie que le canal médullaire s'élargit pendant la lactation.

En collaboration avec H. Susbielle, nous avons montré qu'au cours de la lactation, le poids des os longs de la Rate et leur teneur en Ca et en P s'abaissent dans une même proportion de 20 %. En conséquence, le pourcentage en Ca et en P des os n'est pas sensiblement influencé par l'état de lactation (2).

Ces deux séries d'expériences réalisées de façon si différente conduisent à une seule conclusion : l'os se résorbe, mais ne subit pas, à proprement parler, de déminéralisation. Une partie de la substance osseuse disparaît, celle qui demeure conservant ses caractères essentiels.

La théorie nouvelle de la résorption de l'os ne change rien au fait que la période d'allaitement s'accompagne d'une atteinte profonde du squelette. Un tel phénomène ne semblait pas inévitable aux premiers auteurs qui ont étudié les rapports existant entre la lactation et l'état des os. Ainsi Sherman et Mac Leod, en 1925, admettaient que l'ajustement du rapport Ca/P du régime, l'administration de vitamine D seraient peut-être capables de maintenir la teneur en cendres des os (3). Depuis, toutes les recherches ont conduit à des résultats si concordants que l'emprunt de lactation effectué aux dépens du squelette maternel paraît aujourd'hui obligatoire (4).

La nécessité du prélèvement osseux apparaît jusque dans les résultats des travaux les plus récents. Ellinger et ses collaborateurs constatent que des régimes renfermant des proportions différentes de Ca, 0,29, 0,54 ou 0,79 %, sont identiquement incapables de préserver le squelette de la

(1) G. Ellinger, J. Duckworth, A. Dalgarno et M. Quenouille, *Brit. J. Nutr.*, 6, 1952, p. 235.

(2) P. Fournier et H. Susbielle, *J. Physiologie*, 45, 1953, p. 547.

(3) H. Sherman et F. Mac Leod, *J. Biol. Chem.*, 64, 1925, p. 429.

(4) J. Duckworth et R. Hill, *Nutr. Abst. and Rev.*, 23, 1953, p. 1.

Rate allaitante (¹). Avec H. Susbielle, nous avons montré que si l'on fait varier dans de fortes proportions, non seulement l'ingestion calcique, mais aussi les quantités de protides, de matières minérales et de vitamines B apportées par le régime aux Rates allaitantes, le prélèvement osseux demeure sensiblement constant (⁵). Cependant le poids des mères, celui des portées sont fortement influencés par ces conditions d'apports alimentaires variables. En regard de ces fluctuations du poids corporel, la constance de l'atteinte du squelette semble indiquer l'existence d'un phénomène spécifiquement osseux.

Le nombre, l'importance, la concordance des résultats suffisent-ils à prouver définitivement que l'effet dépradateur de la lactation sur le squelette maternel est inévitable ?

Si la lactation causait la déminéralisation du squelette, l'impuissance des éléments minéraux à prévenir cette déminéralisation pourrait signifier qu'il s'agit là d'un fait inéluctable. Mais il en va tout autrement si l'on considère que l'os se résorbe. La fraction minérale, en particulier le calcium, peut très bien disparaître parce que son point d'appui vient à manquer. Et le métabolisme calcique ne serait qu'un reflet, un indicateur commode de la condition osseuse, une conséquence mieux connue que d'autres parce que plus aisée à constater.

Lorsqu'on examine les divers travaux relatifs à cette question des rapports entre le squelette maternel et la production lactée, on remarque que pratiquement toutes les recherches gravitent autour de l'influence de l'apport calcique sur la grandeur du prélèvement osseux. De ce fait, nous pensons que seule une petite partie d'un grand problème a été bien étudiée, avec, pour seule conclusion, celle de l'incapacité du calcium. Mais il nous semble insuffisamment justifié d'affirmer qu'il n'existe aucun moyen de garantir, en cours de lactation, l'intégrité du squelette maternel.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Sur l'existence de cellules neuro-sécrétrices chez quelques Onychophores.* Note de M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Louis Fage.

Mise en évidence, chez cinq espèces d'Onychophores, de cellules dont les caractères morphologiques sont identiques à ceux des cellules neuro-sécrétrices connues chez les Vertébrés, chez les Arthropodes et chez les Annélides polychètes.

Depuis les Mémoires classiques de Balfour (¹) et de Saint-Rémy (²),

(⁵) P. Fournier et H. Susbielle, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, séance du 17 octobre.

(¹) *Quart. J. Micr. Sc.*, 23, 1883, p. 213.
(²) *Thèse Sciences*, Paris, 1887.

les centres nerveux des Onychophores ont été étudiés par Holmgren ([3]), par Fedorow ([4]) et par Hanström ([5]). Grâce à ces recherches, l'anatomie microscopique des ganglions cérébroïdes et la topographie des nerfs qui en partent sont connues dans leurs grandes lignes. Il n'existe, par contre, que de très rares données histologiques sur les cellules nerveuses de ces animaux; les auteurs cités se sont bornés à des indications sommaires sur la taille et la forme générale des cellules qui constituent l'écorce ganglionnaire du cerveau et de la chaîne ventrale.

L'étude histologique de cinq espèces d'Onychophores (*Peripatopsis capensis* Grube, *P. Sedgwicki* Purc., *P. Moseleyi* Wood-Mason, *Opisthopatus Blainvillei* Blanch., *Ooperipatus insignis* Spenc.) m'a permis de déceler, dans les ganglions cérébroïdes et dans la chaîne ventrale de tous les individus, des cellules qui possèdent les caractères généraux du neurone et qui montrent, en outre, les traductions morphologiques d'un phénomène de sécrétion.

Les cellules neuro-sécrétrices des ganglions cérébroïdes forment cinq groupes, dont l'un est impair et médian, les autres étant pairs et latéraux.

Les cellules neuro-sécrétrices du groupe impair et médian forment un amas situé dans l'écorce ganglionnaire dorsale, à la face dorsale de la partie postérieure du corps central. Deux groupes latéraux se trouvent à proximité des tractus antennaires, dans la partie postérieure de leurs trajets; deux autres groupes latéraux, mais ventraux, siègent à proximité du segment postérieur des trabécules cérébraux.

Les caractères histologiques de tous ces éléments sont identiques; il s'agit de neurones de taille moyenne, grossièrement piriformes, dont le grand diamètre s'excède pas 15 μ; les noyaux sont centraux, assez pauvres en chromatine, semblables à ceux des neurones ordinaires de même taille. Les cytoplasmes des cellules neuro-sécrétrices sont assez pauvres en ribonucléines pyroninophiles; il en est de même des neurones banaux de taille correspondante et seuls les grands neurones des Onychophores se montrent riches en acide ribonucléique. La particularité essentielle des cellules neuro-sécrétrices est représentée par la présence, en quantité variable et souvent grande, d'un produit de sécrétion acidophile après mise en œuvre des colorations dites topographiques. Ce produit, qui se présente sous forme de grains assez petits, tassés les uns contre les autres, prend énergiquement l'azocarmin et l'hématoxyline au fer; il est colorable par l'hématoxyline chromique dans les conditions techniques de la méthode de Gomori et par la fuchsine-paraldéhyde ([6]) dans les mêmes conditions

([3]) *Kung. Svensk. Ventesnk. Hdl.*, 56, 1916, p. 1.
([4]) *Zool. Jhb. Anat.*, 48, 1926, p. 273 et 50, 1929, p. 279.
([5]) *K. fysiogr. Sallsk. Hdl.*, N. F., 46, 1935, p. 1.
([6]) M. Gabe, *Bull. Micr. appl., Paris* (sous presse).

techniques que le produit de neuro-sécrétion des Vertébrés, des Arthropodes et des Annélides Polychètes.

L'étude du cheminement du produit de neuro-sécrétion le long des axones s'avère très difficile après coloration par l'hématoxyline chromique-phloxine, méthode qui colore avec une intensité toute particulière la névroglie des Onychophores. La coloration par la fuchsine-paraldéhyde montre des images de cheminement dans la partie proximale des axones qui partent des cellules neuro-sécrétrices, mais aucun produit de sécrétion n'a pu être décelé dans le trajet extra-ganglionnaire des nerfs; il ne semble pas que l'organe infra-cérébral, dont le rôle endocrine a été envisagé, à titre d'hypothèse, par Cuénot ([7]), possède des connexions directes avec les cellules neuro-sécrétrices.

L'examen d'individus divers montre que les cellules neuro-sécrétrices des ganglions cérébroïdes parcourent les divers stades d'un cycle sécrétoire; le fonctionnement des cellules d'un même groupe ne semble pas être synchrone. Je n'ai pu déceler aucune traduction morphologique d'une intervention directe du noyau dans l'élaboration du produit de neuro-sécrétion.

Les cellules neuro-sécrétrices de la chaîne ventrale sont plus petites que celles des ganglions cérébroïdes; leur grand diamètre dépasse rarement 10 μ. Leurs caractères nucléaires ne présentent aucune particularité. Le produit de sécrétion possède les mêmes affinités tinctoriales que celui des éléments situés dans les ganglions cérébroïdes. Il se colore par tous les colorants acides, par l'hématoxyline ferrique et par l'hématoxyline chromique de Gomori, par la fuchsine-paraldéhyde. L'ensemble de ces affinités tinctoriales permet de rapprocher le produit de neuro-sécrétion des Onychophores de ceux qui ont été signalés chez des Vertébrés, des Arthropodes et des Polychètes. Il y a lieu de remarquer, toutefois, que la dissolution du produit de neuro-sécrétion des Onychophores par les fixateurs alcooliques est beaucoup moins complète que chez les animaux cités, tant et si bien que les cellules neuro-sécrétrices gardent leur acidophilie caractéristique même après fixation par un liquide riche en alcool.

HISTOCHIMIE. — *Localisation histochimique de l'acétyl-cholinestérase dans le muscle cardiaque.* — Note (*) de MM. **Louis Dumont** et **Michel Drouin**, présentée par M. Robert Courrier.

Les travaux de Gomori et de Ravin, Zachs et Seligman, ont signalé

([7]) *Traité de Zoologie*, 6, 1949, Paris, Masson.

(*) Séance du 4 janvier 1954.

la présence de cholinesterase dans le tissu nodal ([1]) et dans le myocarde ([2]) sans préciser la nature exacte de ces localisations.

Nos recherches ont été effectuées sur le cœur de veau (moins d'une heure après la mort), sur le cœur de cobaye (moins de 10 mn après la mort), sur le cœur de lapin (prélèvement du nœud sinusal sur l'animal vivant).

Coupes à congélation sans fixation préalable : les coupes sont recueillies directement sur lamelles (technique personnelle).

Caractérisation immédiate de l'acétyl-cholinestérase suivant la technique de Koelle ([3]), ([4]) :

Inhibition des cholinestérases non spécifiques par le diisopropylfluorophosphate à la concentration M 10^{-7}.

Solution d'incubation renfermant comme substrat de l'acétyl-thiocholine, tamponnée par du malleate acide de sodium au pH 6 en milieu cuprique (cuivre-glycine) et très concentrée en sulfate de soude qui provoque la précipitation *in situ* de la cholinestérase spécifique, ce qui diminue considérablement les phénomènes de diffusion; dans ce but également la solution d'incubation est saturée avec le produit qui doit se former en cours d'incubation, complexe cuivre-thiocholine.

Incubation à 37° pendant 30 à 45 mn.

La thio-choline libérée donne un complexe cuivre-thio-choline.

Après traitement par une solution de sulfure d'ammonium, les localisations de cuivre-thio-choline se trouvent matérialisées par un précipité brun de sulfure de cuivre.

Coloration nucléaire surajoutée.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° L'acétyl-cholinestérase est localisée électivement dans les régions nodales et juxta-nodales : nœud sinusal, nœud de Tawara, faisceau de His.

2° Il s'agit constamment d'acétyl-cholinestérase, c'est-à-dire de cholinesterase spécifique (la réaction est négative avec la butyryl-thio-choline comme substrat).

3° L'acétyl-cholinestérase est décelée :

— dans les cellules ganglionnaires (*fig.* 1);

— dans de nombreux faisceaux de fibres nerveuses, où elle semble localisée dans les cellules schwanniennes (*fig.* 2);

— dans des « éléments cellulaires à cytoplasme ramifié ou sinueux » qui enserrent les cellules nodales (*fig.* 3, 4).

([1]) Gomori, *Proc. Soc. Exper. Biol. and Med.*, 68, 1948, p. 354-358.

([2]) Ravin, Zachs et Seligman, *J. Pharm. Exper. and Therap. U. S. A.*, **107**, 1953, p. 37-53.

([3]) G. Koelle, *J. Pharm. Experm. and Therap., U. S. A.*, **103**, 1951, p. 153-171.

([4]) Lison, *Histochimie animale*. 1953, Paris, Gauthier-Villars,

Des études sont en cours pour préciser la nature exacte de tous ces éléments et leur systématisation dans l'innervation intracardiaque.

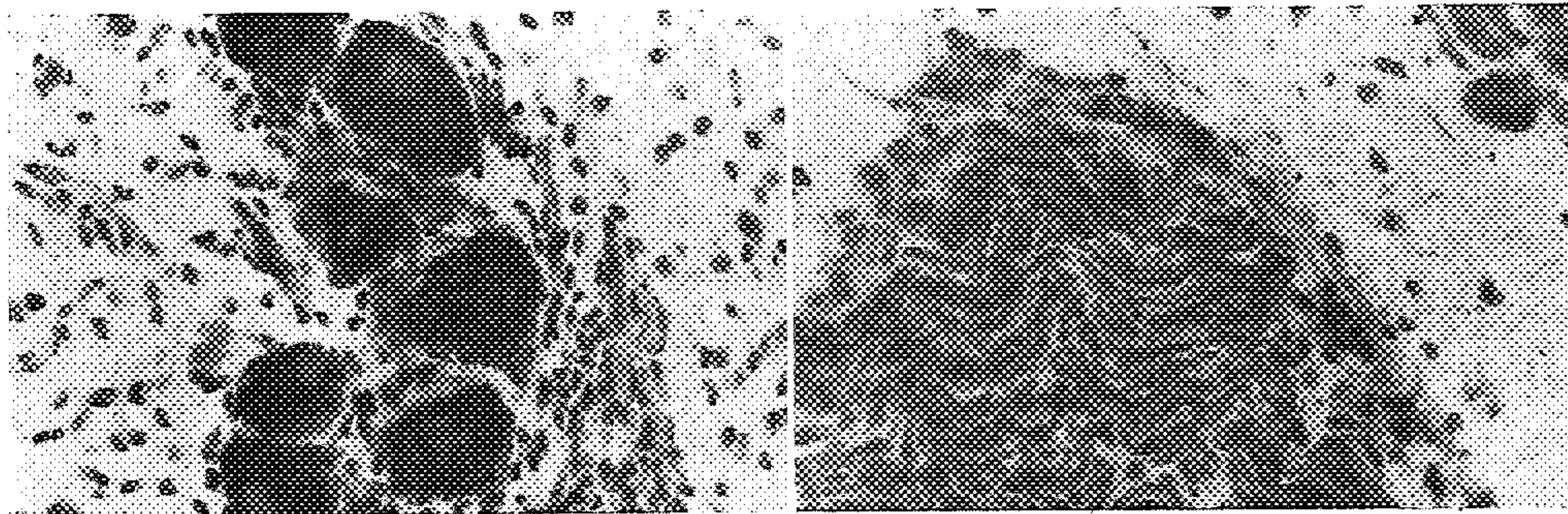
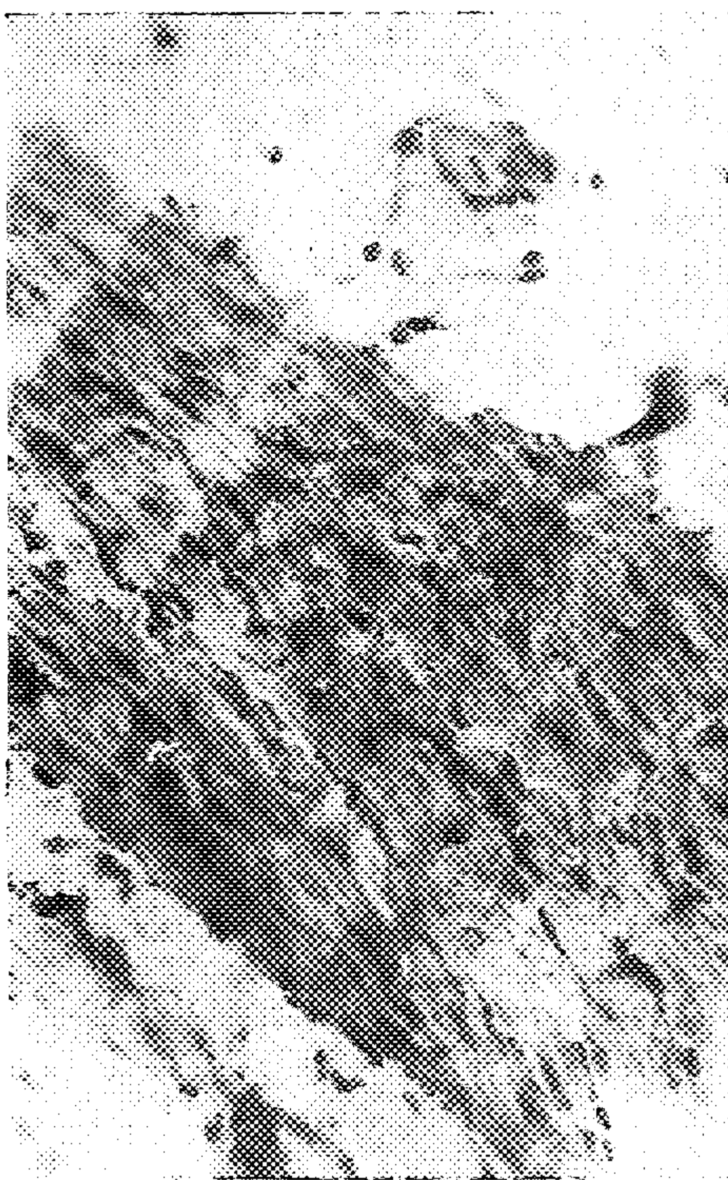


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cellules ganglionnaires, région du faisceau-de His (Veau). Incubation 30 mn. (Microphoto × 850.)
Fig. 2. — Zone du faisceau de His, faisceaux de fibres nerveuses. Incubation 40 mn. (Microphoto × 850.)



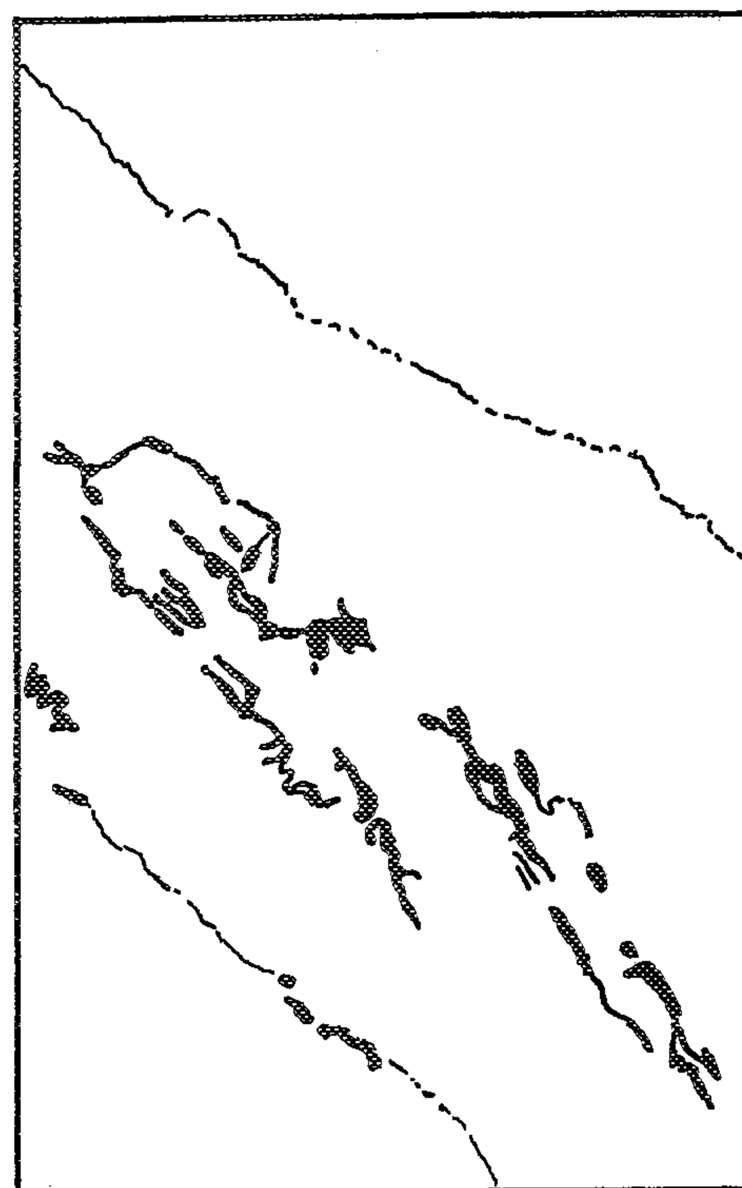


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Nœud sinusal (Lapin). Incubation 40 mn. (Microphoto × 350.)
Fig. 4. — Décalque d'une partie de la microphotographie 3 montrant les éléments cellulaires fusiliformes ou ramifiés chargés de cholinestérase qui entourent les cellules du nœud sinusal.

4° Nous n'avons trouvé aucune localisation intracellulaire d'acétylcholinestérase dans les cellules nodales (cellules de Purkinje, fibres...).

5° Nous n'avons pas trouvé d'acétyl-cholinestérase dans le myocarde ordinaire, sauf dans les rares filets nerveux du myocarde des régions juxtanodales, ce qui confirmerait que l'innervation motrice du cœur est limitée aux éléments du système cardio-necteur (5).

BIOLOGIE. — *Présence d'une phytoagglutinine spécifique anti-O chez le Champignon Ascomycète* Xylaria polymorpha (*Pearson*) *Grev*. Note (*) de Mlle **Andrée Tétry**, Mme **Éliane Sutton** et M. **Jean Moullec**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une Note précédente (1), nous avons démontré l'existence d'une phytoagglutinine spécifique anti-A_1 chez le *Clitocybe nebularis* (Fr.) Quélet. Poursuivant nos investigations, nous avons découvert chez un Champignon appartenant à une autre famille, une nouvelle phytoagglutinine spécifique.

La technique est analogue à celle décrite précédemment.

L'extrait pur agglutine très fortement les trois types de globules rouges humains A, B, O. Les titrages donnent les résultats suivants avec les différents globules :

	Extrait de Champignon							
Globules.	pur.	1/2.	1/4.	1/8.	1/16.	1/32.	1/64.	1/128.
O.........	+++	+++	+++	++	++	(+)	—	—
A_2.........	+++	+++	+++	+++	++	(+)	—	—
A_1.........	+++	+++	+++	++	++	(+)	—	—
B..........	+++	+++	+++	++	(+)	—	—	—

+++, agglutination très forte et rapide; ++, agglutination forte; + agglutination moins forte; (+) agglutination douteuse; —, pas d'agglutination.

Les essais d'absorption ne donnèrent pas des résultats bien nets, l'absorption étant ou trop forte ou insuffisante; cependant l'extrait absorbé à raison de diverses doses, semblait donner une agglutination plus rapide avec les globules O et A_2. Après de nombreux tâtonnements, l'absorption avec de la salive de sujets sécréteurs, nous a fourni des indications précises. L'absorption se faisait à raison de quatre gouttes de salive inactivée pour 10 gouttes d'extrait; l'absorption a été successivement réalisée avec des salives de sujets sécréteurs appartenant aux groupes A_1, O, B. Pour être certain qu'il s'agit bien d'une absorption et non de l'action d'une dilution, nous avons traité dix gouttes d'extrait mélangées à quatre gouttes d'eau physiologique. Le tableau ci-après donne les résultats obtenus :

(5) Stutler, Mac Mahon, *J. Comp. Neur.*, 87, 1947, p. 57-71.

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1566.

Extrait de champignon absorbé par salive.	Globules.														
	A_2.	A_1.	A_1.	A_1.	A_1.	O.	O.	O.	O.	O.	B.	B.	B.	B.	B.
A_1	+++	—	—	—	—	+++	+++	+++	+++	+++	—	—	—	—	+
O	+++	—	—	—	—	+++	+++	+++	+++	+++	—	—	—	—	+
B	+++	—	—	—	—	+++	+++	+++	+++	+++	—	—	—	—	+
Extrait de champignon + eau physiologique.	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++	++

Il ressort du tableau que :

1° Ce n'est pas la dilution qui intervient mais l'action des salives A_1, B, O;

2° Les réactions notées sont conformes à celles d'une agglutinine anti-O, seuls les globules O et A_2 sont agglutinés fortement.

Pour vérifier la présence d'une agglutinine anti-O, nous avons réalisé des essais systématiques sur 112 globules O, 92 globules A dont 20 A_2, 20 globules B; tous les globules O sont agglutinés rapidement et fortement, ainsi que les globules A_2. Mais il est important que les globules soient frais; des globules âgés de quatre jours et plus donnent des résultats peu nets, les agglutinations avec les globules O et A_2 étant plus lentes à apparaître. A noter que quelques globules B sont légèrement agglutinés; un essai d'absorption à peine plus forte pour faire disparaître cette agglutination avec les globules B, semble diminuer le pouvoir de l'anti-O.

Nous avons recherché si l'absorption par la salive résultait bien de l'action de substance de groupes en réalisant des absorptions par des salives de quatre sécréteurs et de trois non-sécréteurs; l'absorption se fait dans tous les cas; mais elle exige des quantités variables de salive; dans l'ensemble, il faut utiliser une plus grande quantité de salive de non-sécréteur sans qu'il s'agisse pour autant d'une action diluante.

Les titrages de l'extrait absorbé et non absorbé réalisé en tubes aux trois températures (4°, 12°, 37°) montrent un optimum à 37°; à cette température s'observe également une hémolyse non spécifique aussi bien pour l'extrait absorbé que pour le non absorbé.

Le Champignon *Xylaria polymorpha* renferme donc une agglutinine spécifique anti-O.

BIOMÉTRIE. — *L'utilisation du coefficient de variation dans l'interprétation de certaines données biologiques.* Note de Mme **Jeanne Leschi**, présentée par M. Léon Binet.

L'étude de la variabilité d'une série de mesures à l'aide du coefficient de variation, $100 \times \sigma / M$, doit tenir compte de la qualité des unités de mesure. Pour une même série, le coefficient de variation est trois fois plus élevé pour les mesures volumétriques et pondérales que pour les mesures linéaires. Ce fait est dû à la qualité de l'unité utilisée et non à une variabilité biologique plus grande.

Nous avons montré (¹), (²) qu'il existe dans l'espèce humaine, entre les diamètres longueur, L, largeur, l, et hauteur, H, du crâne un processus de compensation tel que tout se passe comme si les diamètres variaient de façon à laisser à la capacité cranienne, CC, une certaine constance.

Sur une série particulière de 65 crânes masculins de Dogons (Soudan), les coefficients de variation ont été calculés.

CV Longueur = 3,23, CV Largeur = 3,46,
CV Hauteur = 3,85, CV Capacité = 8,22.

Le coefficient de variation des parallélépipèdes L x l x H, dans lesquels sont inscrits les crânes est d'ailleurs égal à 8,09.

Si nous considérons, comme l'écrivent les auteurs qui comparent des mesures linéaires à des volumes et à des poids (³), (⁴), (⁵), (⁶), (⁷), que le coefficient de variation est indépendant de l'unité, la variabilité de la capacité cranienne paraît au moins deux fois plus grande que celle des diamètres et le processus de compensation tel que, quand un des diamètres augmente les deux autres diminuent, la somme des trois oscillant autour d'une valeur quasi constante, s'avère infirmé par le calcul de CV. Cependant sur notre série de crânes nous avons pour chaque crâne calculé le module des anthropologistes « $L + l + H$ » et recherché la valeur de CV. Elle est de 2,50, inférieure à celles de CVL, LV*l*, CVH : la somme de ces trois diamètres, non corrélatifs entre eux, est moins variable que chaque diamètre, l'augmentation de l'un étant compensé par la diminution de la somme des deux autres (¹), (²).

Le coefficient de variation de la capacité crânienne nous a paru aberrant. En effet, si nous prenons une série de cubes ayant comme valeur des côtés L, *l* et H, le CV de ces cubes est le suivant :

$CVL^3 = 9,9$, $CVl^3 = 10,7$, $CVH^3 = 12,0$.

Ces coefficients sont plus grands que le CV de la capacité et égaux à environ trois fois les coefficients correspondant aux mesures linéaires. Or, l'élévation du CV des volumes par rapport à ces mesures correspond à une réalité mathématique et non à une réalité biologique puisque ces séries ne sont réellement pas plus variables pour leur côté que pour leur volume. Si la valeur de l'unité n'intervient pas dans l'établissement du rapport $\sigma \times 100/M$, la nature de

(¹) *L'anthropologie*, 55, nº 5-6, 1951, p. 445-462.

(²) *L'anthropologie*, 56, nº 1-2, 1954 (sous presse).

(³) W. M. Feldmann, *Biomathematics*, Londres, Charles Griffin and Cº, 1935.

(⁴) Dawson-Sheperd, *University of London Press*, Londres, 1933.

(⁵) F. G. Chambers, *Statistical calculation, for Cambrige University Press*, 1946.

(⁶) J. G. Peatman, *Descriptive and Sampling statistics*, Harpers and Brothers publ., New-York et Londres.

(⁷) E. Morice et F. Chartier, *Analyse statistique*, 1, Institut de statistique de l'Université de Paris, 1949-1950.

l'unité intervient. Le coefficient de variation établi sur une série des $\sqrt{3}$ des capacités est égal à 2,96 seulement, du même ordre que le CV des modules.

Une série de mesures de poids chez l'Homme, suivant que nous prenions le poids du corps ou sa $\sqrt{3}$ donne les résultats suivants :

	n.	M.		CV.
Poids (kg)	64	64,7	4,41	6,7
Poids $\sqrt{3}$	64	401,5	9,1	2,2

CV poids = 3 fois CV $\sqrt{3}$ poids.

Le rapport $\sigma \times 100/M$ n'est pas un nombre abstrait totalement indépendant de l'unité comme l'écrivent les auteurs. Ce rapport donne simplement la valeur du σ en fonction de la moyenne et cette valeur n'est pas la même si les deux parties de ce rapport sont exprimées en unités linéaires, ou en unités de volume, de poids, ou de surface.

Ces remarques paraissent d'une certaine importance dans l'utilisation du coefficient de variation en biologie et dans l'interprétation de la variabilité. Certains auteurs comparant simplement des coefficients de variation, les uns ayant trait à des mesures linéaires, les autres ayant trait à des mesures pondérales, poids du corps ou poids d'un élément sanguin, concluent à une plus grande variabilité des données pondérales, des données physiologiques par rapport aux données morphologiques exprimées en unités linéaires ([8]), ([9]). Il est possible que biologiquement, il existe une variabilité plus grande pour certains éléments physiologiques mais la simple comparaison des coefficients de variation ne peut la mettre en évidence, si nous ne tenons pas compte de la nature de l'unité de mesure.

BIOPHYSIQUE. — *Sur l'énergie mise en jeu par l'hémoglobine.*

Note ([*]) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Dans une Note précédente([1]) nous avions proposé un mode de calcul suivant lequel chaque molécule d'hémoglobine *hb* fixait, au cours de sa période d'activité, un nombre de molécules d'oxygène constant, voisin de 85 000 chez un individu dont l'activité physique est moyenne; puis, en admettant qu'à chaque molécule de O_2 transportée correspondait une libération d'énergie de 138 000 cal ($2H_2 + O_2$) nous étions arrivés à cette conclusion, que l'énergie

([8]) E. Schreider, *Biothypologie*, 13, nos 1-2-3-4, 1952, p. 20.

([9]) E. Schreider, *Nature*, 171, 1953, p. 339.

([*]) Séance du 4 janvier 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1797.

mise en jeu par une molécule d'hémoglobine *hb* au cours de sa période d'activité, était égale à celle qui résulterait de la dématérialisation d'un électron.

Il nous a paru préférable de présenter cette dernière remarque d'une façon différente en considérant seulement l'énergie totale libérée par l'organisme de manière à ne pas faire intervenir le mécanisme mal connu de libération de cette énergie.

Un individu dont l'activité est normale ([2]) (travailleur moyen) dépense journellement 4 000 à 4 200 cal. Dans ces conditions, la durée de la vie des hématies est de 125 à 130 jours. Si la masse d'hémoglobine sanguine est comprise entre 700 et 800 g, il disparaît journellement une masse d'hémoglobine de 6 g environ qui représente $6 \times 6.10^{23}/17.10^3$ molécules d'hémoglobine *hb*.

D'une part, le bilan énergétique a pour valeur moyenne

$$W = 41.10^5 \times 4,18.10^7 \text{ ergs.}$$

D'autre part le nombre de molécules *hb* qui ont disparu dans le même temps est

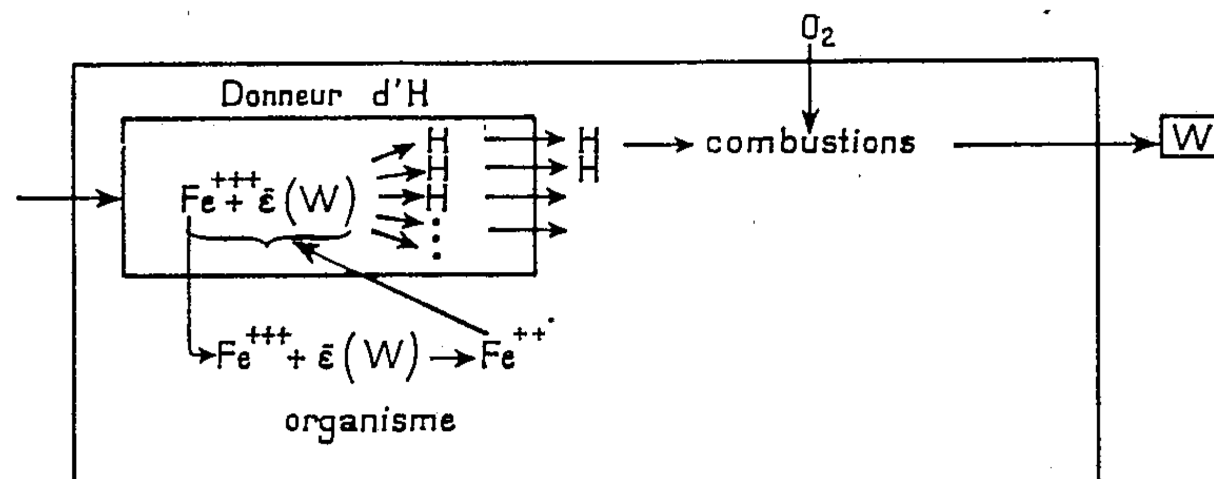
$$n = \frac{36}{17} 10^{20}.$$

A la disparition de chaque molécule *hb* correspond donc une production d'énergie :

$$E = \frac{17 \times 41 \times 4.18.10^{12}}{36.10^{20}} \simeq 8,1.10^{-7} \text{ ergs}$$

égale à celle que libérerait la dématérialisation d'un électron.

Dans cette même Note nous disions qu'il ne s'agissait peut-être là que d'une coïncidence mais qu'il n'était pas interdit de penser que la perte momentanée d'un électron d'un atome actif de la molécule de transit, pouvait expliquer ce résultat. Dans le cas de la molécule d'hémoglobine *hb*, par exemple, cette perte d'un électron correspondrait au passage momentané de l'ion ferreux Fe^{++} du protothème à l'état ferrique Fe^{+++} selon le schéma simplifié suivant et cette transformation entraînerait la disparition de la molécule d'hémoglobine *hb*.



([2]) Non travailleur : 2600 cal ; travailleur moyen : 4 180 cal ; travailleur de force 5300 cal.

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de l'hydratation des protéines par la méthode thermogravimétrique.* Note de MM. **Clément Duval** et **Ladislas Robert**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Étude thermogravimétrique par chauffage continu ou isotherme de diverses protéines (traitées ou non par l'acétaldéhyde) et hauts polymères (caséine, gélatine, fibrine, édestine, sérumalbumine de Bœuf, protamine, nylon, rilsan).

L'étude de l'affinité des protéines (et, en général, des hauts polymères) pour l'eau est susceptible de fournir des renseignements utiles sur le nombre et l'arrangement des groupements polaires, comme l'ont montré Bull, Pauling et autres (1), (2), (3). En outre, le « poids sec » des solutions protéiques pures est une des caractéristiques le plus souvent mesurées en vue d'en déterminer la concentration. Pourtant, Bull a montré dans son Mémoire désormais classique, que le poids sec d'une protéine est loin d'être indépendant de la température et de la durée de chauffage. En étudiant le poids des protéines après 2 h de maintien à des températures différentes (entre 80 et 137°), cet auteur arrive à la conclusion qu'il n'existe pas de température à laquelle un poids constant puisse s'obtenir. Ceci n'est pas parfaitement justifié car une étude cinétique du poids à des températures différentes ne semble pas avoir été effectuée. La thermobalance (4) est l'instrument de choix pour une telle étude car elle permet d'effectuer des enregistrements de poids à des températures constantes de longue durée.

Nous avons donc effectué deux sortes de mesures : 1° à température constante (80, 110, 150°) atteinte avec une vitesse de 100°/h; 2° en chauffage continu depuis 20 jusqu'à 250° environ en augmentant la température du four linéairement suivant 50, 100 ou 200°/h. Le poids de la substance est enregistré à la plume soit en fonction du temps, soit en fonction de la température. Les protéines étudiées sont préalablement saturées de vapeur d'eau à la température du laboratoire (16-20°) en les gardant pendant plusieurs jours sous une cloche en atmosphère saturée d'eau. La thermobalance choisie accuse une sensibilité de 1/10e de milligramme pour une charge de 1 g et la température est connue à mieux qu'un demi-degré près.

Les tracés obtenus présentent alors les caractéristiques suivantes. Ils offrent une forme en S semblable à celle que l'on trouve chez les isothermes

(1) H. B. Bull, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1499.
(2) L. Pauling, *ibid.*, 67, 1945, p. 555.
(3) A. D. Mc Laren et J. W. Rowen, *J. Polymer Sc.*, 7, 1951, p. 289.
(4) C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier, 1953.

d'adsorption ([3]). On n'atteint pas toujours un palier horizontal. Souvent, la courbe est continuellement descendante, parfois, il est vrai, avec une pente très faible (quelques dixièmes de milligramme de perte de poids à l'heure), en accord avec les constatations de Bull. Pour certaines protéines, toutefois, on trouve des paliers isothermes plus ou moins longs suivant lesquels le poids ne change pas; mais, la quantité d'eau perdue dépend étroitement de la température de l'isotherme. Il n'est pas toujours certain cependant que toute perte de poids soit exclusivement due à la vapeur d'eau. Les données suivantes sont relatives à un échantillon de caséine et de gélatine :

Eau perdue, rapportée à 100 g *de protéine sèche* (1re *méthode*).

	80°.	110°.	150°.
Caséine	12,95	16,68	16,61
Gélatine	37,6	38,8	43,6

Les quantités d'eau perdue sont calculées à partir des paliers horizontaux atteints entre 1 et 2 h de chauffage. La figure 1 montre les courbes de déshydratation pour la gélatine (*a* : 80°; *b* : 110°; *c* : 150°);.

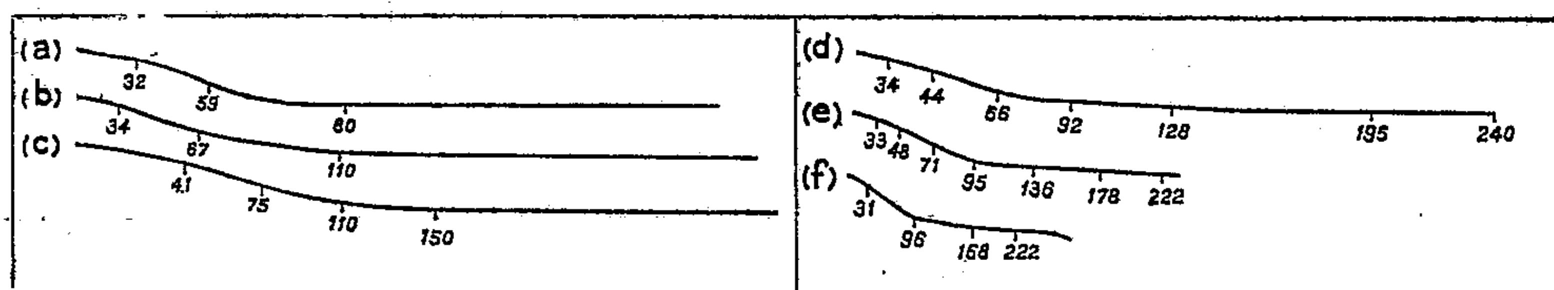


Fig. 1. Fig. 2.

L'étude de la cinétique de la perte de poids en fonction de la vitesse de chauffage est susceptible de fournir des renseignements sur l'énergie d'activation de la déshydratation des protéines (2e méthode). De telles études cinétiques sont justifiées car le phénomène de l'hystérèse cause parfois une ambiguïté pour l'interprétation thermodynamique des isothermes d'adsorption. Des considérations stériques du mécanisme de l'hydratation ([1]), ([3]) rendent plausible la nécessité d'une énergie d'activation relative au déplacement de l'eau de ces liaisons hydrogène avec les groupements hydrophiles des protéines. Des calculs approximatifs basés sur la pente des courbes originales de la figure 2 (gélatine traitée par l'acétaldéhyde; courbes en chauffage continu; *d* : 50°/h; *e* : 100°/h; *f* : 200°/h) conduisent à des valeurs de 1600 cal/mol (entre 100 et 200°) et 3 200 cal/mol (entre 50 et 100°). Pour la gélatine non traitée, ces valeurs sont respectivement 460 et 3 500 cal/mol. Des calculs semblables à partir des isothermes de la gélatine (méthode n° 1) donnent environ 600 cal/mol pour l'énergie d'activation (obtenues à partir des graphiques : logarithme

du pourcentage d'eau perdue en fonction de l'inverse de la température absolue). Ces valeurs relativement basses sont, pour le moment difficiles à interpréter en fonction de la structure de protéines hydratées et peuvent dépendre de la faiblesse relative des liaisons hydrogène entre les chaînes peptidiques de la gélatine signalée par Pauling (²).

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du calcium sur la cinétique de protéolyse de la lactoglobuline par la trypsine*. Note de Mlle **Jeannine Yon**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le calcium diminue la vitesse de digestion de la lactoglobuline par la trypsine par suite de la formation d'un complexe lactoglobuline-Ca. Nous donnons les constantes d'affinité et de vitesse ainsi que les énergies d'activation intervenant dans cette hydrolyse.

Au cours d'une protéolyse, l'influence des ions calcium peut s'exercer à la fois sur l'enzyme (³), (¹), (⁵) pour le protéger contre son inactivation aux pH alcalins (⁶), (⁹), et sur le substrat (³), (⁴). Nous nous sommes proposé de déterminer en présence de calcium les constantes de vitesse et d'affinité intervenant dans la protéolyse de la lactoglobuline par la trypsine, dont la cinétique avait déjà été étudiée dans les conditions normales (⁷) en tampon borate à pH 7,1 et 35°C.

Nous avons pu prouver que dans les conditions où nous nous sommes placé, l'action de calcium (ajouté sous forme de chlorure) s'exerce uniquement sur le substrat et retarde sa digestion par l'enzyme. La trypsine que nous ajoutons se trouve vers pH 5; toutefois la quantité utilisée est si faible que le pH de l'ensemble n'est pas modifié. Dans ces conditions le calcium ne modifie pas l'activité de l'enzyme; en effet, si le calcium est ajouté en même temps que la trypsine ou même s'il a été mis préalablement en contact avec l'enzyme, la vitesse d'hydrolyse est la même qu'en absence de calcium. Cette vitesse n'est ralentie que si le substrat a incubé au moins dix minutes en présence de calcium.

(¹) M. M. Bier et F. F. Nord, *Arch. Biochem. Biophys.*, 33, 1951, p. 320.
(²) Ch. Carr, *Arch. Biochem. Biophys.*, 40, 1952, p. 286.
(³) L. Gorini, *Biochem. Biophys. Acta*, 7, 1951, p. 318.
(⁴) L. Gorini et L. Audrain, *Biochem. Biophys. Acta*, 9, 1952, p. 180.
(⁵) M. M. Green et H. Neurath, *J. Biol. Chem.*, 204, 1953, p. 379.
(⁶) M. Kunitz et J. H. Northrop, *J. Gen. Physiol.*, 17, 1934, p. 591.
(⁷) F. Labeyrie et J. Yon, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 186.
(⁸) F. Mac Lean et A. B. Hastings, *J. Biol. Chem.*, 108, 1935, p. 285.
(⁹) J. H. Northrop, M. Kunitz et R. M. Herriot, *Cristalline Enzymes*, 2e édit., Colombia Press, 1948.

En comparant les vitesses initiales de protéolyse pour diverses concentrations de calcium, nous avons obtenu la constante de dissociation K_i du complexe lactoglobuline-Ca. Nous l'avons déterminée pour différentes concentrations de substrat. Les valeurs obtenues permettent de conclure que K_i est indépendant de la concentration, c'est une vraie constante d'équilibre. Sa valeur est de $3,5 . 10^{-3} \pm 0,5 . 10^{-3}$, donc voisine de celles qui ont été trouvées pour la fixation de calcium par d'autres protéines ([2]), ([8]).

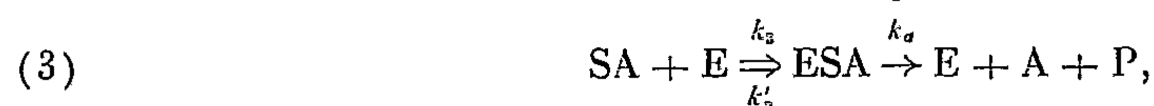
Pour étudier la cinétique, nous avons fait varier systématiquement les concentrations du chlorure de calcium, de l'enzyme et du substrat. Cette étude ainsi que l'examen de la digestion complète nous a conduit à adopter le schéma suivant pour rendre compte des résultats expérimentaux :



(1) $$E + S \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \overset{k_s}{\rightarrow} E + P,$$



(2) $$A + S \underset{k'_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} SA,$$



(3) $$SA + E \underset{k'_3}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} ESA \overset{k_a}{\rightarrow} E + A + P,$$

dans lequel (A) représente la concentration en calcium, E et S respectivement celle de l'enzyme et celle du substrat ; $K_m = (k'_1 + k_s)/k_1$, $K_i = k'_2/k_2$ et $K_a = (k'_3 + k_a)/k_3$, les k étant les constantes de vitesse spécifique. Nous connaissons déjà K_m, k_s et k_i ; en écrivant qu'à chaque instant la vitesse $v = k_s(ES) + k_a(ESA)$, nous obtenons une expression générale de la vitesse

$$v = \frac{k_s es K_i K_a + k_a es (A) K_m}{K_m K_a K_i + K_m K_a (A) + K_a K_i (A) + K_m s (A)},$$

e, s, étant les concentrations totales de l'enzyme et du substrat.

On retrouve l'équation de Henri-Michaëlis quand (A) est nul ou très petit. Quand (A) est très grand il résulte des données expérimentales que S devient négligeable devant SA et ES devant ESA et nous arrivons à une formule simplifiée exprimant la vitesse dans ce cas :

$$v = \frac{k_a es}{K_a \frac{[K_i + (A)]}{(A)} + s}.$$

Cette formule permet de calculer K_a et k_a et de connaître le mode d'action du calcium. Les constantes de vitesse et d'équilibre sont respectivement $0.6, 10^{-5}$ liaisons peptitiques détruites par minute et par milligramme d'azote et $5,8.10^{-4}$ mol/l, alors que pour la lactoglobuline seule k_s a une valeur de 2.10^{-5} liaisons peptitiques /mn/mg de N et K_m est égal à $1,7.10^{-4}$ M.

D'autre part nous avons fait des mesures à plusieurs températures, ce qui a permis de déterminer les variations d'énergie libre ΔF^*, d'enthalpie ΔH^* et d'entropie ΔS^* des processus d'activation des complexes. Le tableau ci-dessous

indique les valeurs obtenues ainsi que les valeurs de ΔF, ΔH et ΔS correspondant aux équilibres de formation de ces complexes. Les équilibres ne sont pas modifiés, seule varie la vitesse de protéolyse.

Réaction (1).		Réaction (2).	Réaction (3).	
Formation du complexe.	Activation du complexe.	Formation du complexe.	Formation du complexe.	Activation du complexe.
$\Delta F_1 = -$ 5 300 cal	$\Delta F_1^* =$ 19 700 cal	$\Delta F_2 = -$ 3 400 cal	$\Delta F_3 = -$ 4 700 cal	$\Delta F_3^* =$ 20 000 cal
$\Delta H_1 \sim \Delta S \sim 0$	$\Delta H_1^* =$ 28 000 cal	$\Delta H_2 \sim \Delta S_2 \sim 0$	$\Delta H_3 \sim \Delta S_3 \sim 0$	$\Delta H_3^* =$ 28 000 cal
	$\Delta S_1^* =$ 27 U. E.			$\Delta S_3^* =$ 24 U. E.

Il résulte de ce travail que la présence de calcium diminue la vitesse de digestion tryptique de la lactoglobuline; il s'établit un équilibre entre le substrat, le calcium et le complexe substrat-Ca. Ce complexe est encore susceptible d'être attaqué par l'enzyme mais avec une vitesse trois fois plus faible que pour la lactoglobuline seule. L'affinité de l'enzyme pour ce complexe est aussi plus faible. L'énergie d'activation reste la même lorsqu'il y a du calcium dans le milieu; on n'observe qu'une légère diminution de l'entropie.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification de l'inositomonophosphate préparé par hydrolyse diastasique de l'acide phytique. Comparaison avec l'ester obtenu par hydrolyse chimique.* Note (*) de MM. **Paul Fleury, André Desjobert** et **Jean Lecoq**, présentée par M. Maurice Javillier.

Si l'on excepte l'hexaphosphate, c'est sans conteste l'ester monoorthophosphorique qui, parmi les divers esters phosphoriques du méso-inositol, a fait l'objet du plus grand nombre de travaux. Il a été isolé avec un faible rendement pour la première fois en 1914 par Anderson dans les produits de l'hydrolyse enzymatique (1) et chimique (2) de l'acide phytique, puis retrouvé par un certain nombre d'auteurs parmi les produits d'hydrolyse de divers phosphatides (3). Il a été également obtenu en faible proportion au cours de recherches sur l'hydrolyse de l'acide phytique par J. Courtois avec Joseph (4) et avec Masson (5). A la suite de ces travaux, l'un de nous a pu mettre au point des techniques d'isolement permettant d'obtenir

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(1) R. J. Anderson, *J. Biol. Chem.*, 18, 1914, p. 441; S. Posternak et Th. Posternak, *Helv. Chim. Acta*, 12, 1929, p. 1165.

(2) R. J. Anderson, *J. Biol. Chem.*, 17, 1914, p. 171.

(3) H. Wittcoff, *The phosphatides*, Reinhold, New-York, 1951.

(4) J. Courtois et G. Joseph, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 30, 1948, p. 610 et G. Joseph, *Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Paris, 1948.

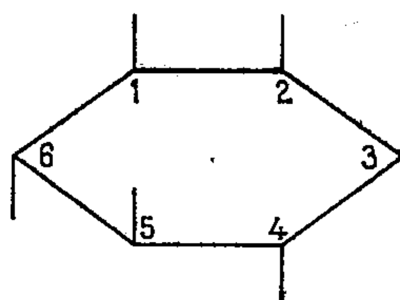
(5) J. Courtois et M. Masson, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 314 et M. Masson, *Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Paris, 1950.

l'ester avec des rendements convenables par hydrolyse de l'acide phytique par voie diastasique ([6]) et par voie chimique en milieu de pH supérieur à 7,5 ([7]).

Il nous a paru intéressant de chercher à déterminer la structure exacte des composés obtenus, ce qui, à notre connaissance, n'avait pas été tenté jusqu'à maintenant. En effet, la formule stéréochimique du mésoinositol laisse prévoir six isomères possibles qui sont, en suivant le mode de numérotation de Fletcher et collaborateurs ([8]) : deux composés inactifs par compensation (positions 2 et 5) et quatre actifs sur la lumière polarisée formant deux couples d'énantiomorphes (1 et 3 d'une part, 4 et 6 d'autre part).

Pour atteindre le but que nous nous étions assignés, nous avons comparé les corps obtenus selon les techniques déjà signalées ([6]), ([7]) à l'inositol-2-phosphate dont nous avons effectué la synthèse selon la technique de Iselin ([9]). Cette synthèse, effectuée à partir du scyllomésoinosose dont la structure a été fixée par Posternak ([10]) mène à un ester dont la structure paraît bien établie.

Cette comparaison ne nous a pas permis de les distinguer, ni par le point de fusion des acides libres, ni par leurs courbes de titration, ni par leur comportement vis-à-vis des agents chimiques d'hydrolyse, ni par leurs vitesses initiales d'oxydation par l'acide periodique.



Mésoinositol. Numération d'après Fletcher.

Par contre, l'examen de leurs spectres infrarouges ainsi que des figures de diffraction qu'ils donnent avec les rayons X (poudres de cristaux), montre que l'inositolmonophosphate obtenu par hydrolyse chimique de l'acide phytique (IP_1C) est différent de celui obtenu par hydrolyse diastasique (IP_1D), alors que ce dernier se révèle identique à l'inositol-2-monophosphate de synthèse. La description de nos divers essais ainsi que le détail des spectres obtenus feront l'objet d'une publication ultérieure.

([6]) A. Desjobert et P. Fleurent, Recherches inédites.
([7]) A. Desjobert, Recherches inédites.
([8]) H. G. Fletcher, L. Anderson et H. A. Lardy, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 1238.
([9]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3822.
([10]) *Helv. Chim. Acta*, 25, 1942, p. 746.

En conclusion, les déterminations effectuées permettent d'identifier IP_1D à l'inositol-2-monophosphate. Mais il n'est pas possible, en l'état actuel de nos travaux, de savoir si IP_1C est un corps homogène isomère de l'inositol-2-monophosphate ou un mélange de plusieurs isomères. Cependant son spectre infrarouge et son diagramme de rayons X ne contenant pas plus de bandes que ceux de IP_1D, nous sommes portés à penser qu'il s'agit bien d'un corps homogène. Dans ce dernier cas, il faudrait admettre que l'hydrolyse chimique de l'acide phytique telle que nous l'avons conduite (7) présenterait, elle aussi, une certaine spécificité.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet du jeûne protéique prolongé sur les acides pentosenucléiques et désoxypentosenucléiques du pancréas et des surrénales.* Note (*) de M. **Paul Mandel**, Mlle **Monique Jacob** et Mme **Liba Mandel**, présentée par M. Maurice Javillier.

Sous l'effet d'un jeûne protéique prolongé, on note une réduction considérable de la quantité absolue des acides pentose et désoxypentose nucléiques du pancréas et des surrénales comme de la rate. Le comportement de ces organes s'oppose à celui du foie, du cerveau, des muscles, dont l'ADN reste constant dans les mêmes conditions. La diminution de l'APN du pancréas est plus forte que celle des autres organes.

Au cours de recherches antérieures (1), nous avons constaté qu'à la suite d'un jeûne protéique prolongé, la quantité absolue d'acides pentosenucléiques (APN) du foie, des reins et des muscles diminue dans des proportions allant de 30 % pour le foie et les reins à 60 % pour le muscle strié, alors que l'APN du cerveau reste constant. La quantité absolue d'acides désoxypentosenucléiques (ADN) de tous ces organes s'avère par contre constante. D'autre part, il nous a été possible de constater que la quantité moyenne d'ADN par noyau de rein restait inchangée malgré un jeûne total de six jours et que la quantité moyenne d'ADN par noyau hépatique ne variait pas malgré un jeûne protéique sévère. Ce dernier fait a été confirmé par d'autres auteurs (2). L'ensemble de ces constatations tendait à montrer le caractère de constante quantitative tissulaire et nucléaire de l'ADN. En opposition avec les faits rapportés pour le cerveau, le rein, le foie et les muscles, l'ADN de la rate accuse une réduction notable sous l'effet d'un jeûne total ou protéique (3). Il nous a paru alors intéressant d'examiner le comportement de deux glandes,

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(1) P. Mandel, M. Jacob et L. Mandel, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 2019; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **32**, 1950, p. 80.

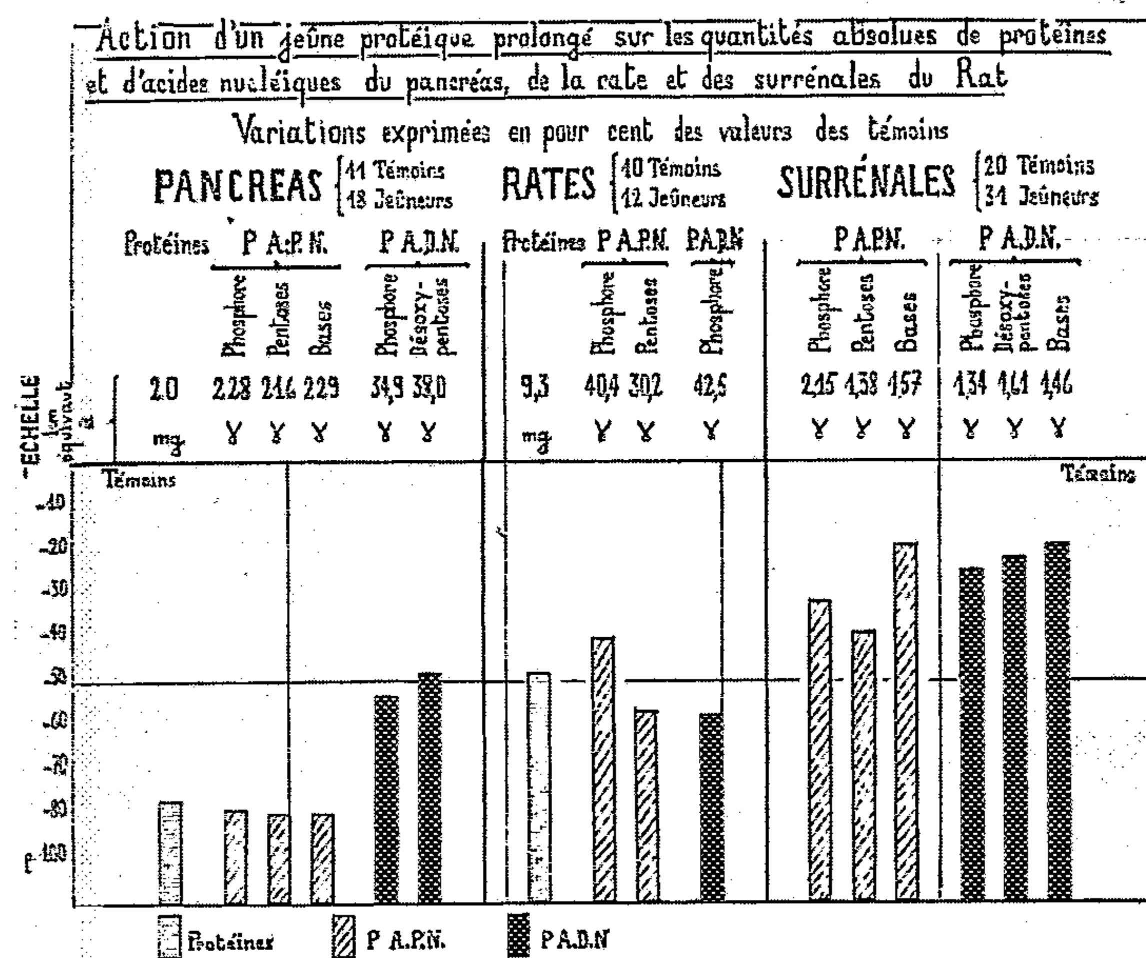
(2) R. M. Campbell et H. W. Kosterlitz, *Science*, **115**, 1952, p. 84.

(3) M. Jacob, L. Mandel et P. Mandel, *Experientia*, **7**, 1951, p. 269.

l'une endocrine et exocrine : le pancréas, l'autre endocrine : la surrénale, à la suite d'une dénutrition azotée.

Nos essais ont porté sur 79 rats blancs groupés en lots homogènes du même sexe et de la même portée. Dans chaque lot deux à trois sujets ont servi de témoins. Les autres ont été soumis à un régime synthétique dont la composition a été publiée antérieurement (1). Les animaux ont été sacrifiés par décapitation et les organes rapidement prélevés. Les acides nucléiques ont été fractionnés selon la technique de Schmidt et Thannhauser (4) avec une modification rapportée ailleurs concernant l'extraction lipidique (1). L'ADN a été précipité de l'hydrolysat alcalin par l'acide perchlorique et l'acide chlorhydrique. Nous avons adopté ce mode de précipitation à la suite des observations d'Ogur (5) montrant l'avantage de l'emploi de l'acide perchlorique pour le dosage des bases puriques dans l'ultraviolet. Nous avons déterminé dans la fraction ribonucléique, le phosphore, les pentoses et les bases azotées, dans la fraction contenant l'ADN, le phosphore et suivant le cas les désoxypentoses et les bases après extraction à l'acide perchlorique chaud (80°). Toutes les valeurs sont exprimées en équivalent de P nucléique.

Les résultats de nos essais sont consignés dans le graphique ci-dessous. La moyenne des valeurs des témoins est représentée par une ligne parallèle à l'axe des abcisses dont l'ordonnée est égale à 100 mm. Une échelle



consignée au-dessus de chaque colonne permet de retrouver les résultats expérimentaux. La même échelle a été adoptée pour les animaux en expérience. Ce mode de représentation permet de saisir directement les

(4) *J. Biol. Chem.*, **161**, 1945, p. 83.

(5) M. Ogur et G. Rosen, *Arch. Biochem.*, **25**, 1950, p. 262.

variations en pour cent. Nous avons joint aux résultats concernant le pancréas et les surrénales, ceux obtenus pour la rate.

Il apparaît que les trois organes : rate, pancréas, surrénales se comportent d'une façon analogue manifestant une réduction à la fois de la totalité des APN et des ADN à la suite d'un jeûne protéique prolongé. On est frappé par la réduction de l'APN du pancréas qui dépasse celle de tous les autres organes étudiés. Ce fait est à rapprocher des troubles graves de la fonction exocrine du pancréas observée dans les états de carence protéique en pathologie humaine. La diminution de l'APN du pancréas est bien plus importante que celle de l'ADN, ce qui n'est pas le cas pour la rate et les surrénales. Ainsi le comportement des deux glandes étudiées et de l'organe lymphoïde se trouve en opposition pour ce qui est de l'ADN avec les faits observés au niveau du foie, du rein, du cerveau et des muscles. Il est intéressant de noter d'autre part que si les valeurs obtenues par le dosage du phosphore, des pentoses et des bases, soit de la fraction APN, soit de la fraction ADN, diffèrent entre elles, le taux de la réduction est très sensiblement parallèle quel que soit le constituant des acides nucléiques que l'on dose.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur les composés aminés non saturés. X. Propriétés nicotiniques excitantes de sels d'ammonium quaternaires éthyléniques,* cis *et* trans. Note (*) de MM. **Joseph Jacob**, **Israël Marszak**, **Martin Olomucki** et **Roland Epsztein**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les activités nicotiniques de divers isomères éthyléniques *cis* et *trans* à fonction ammonium quaternaire ont été étudiées. Les influences de cette isomérie, de la longueur de la chaîne, de la présence d'une double liaison et de l'introduction d'un groupement CH=CH ont été dégagées.

Dans la Note précédente [1] nous avons décrit la synthèse et les propriétés parasympathomimétiques de divers isomères *cis* et *trans* à fonction ammonium quaternaire. Nous étudions ici les activités nicotiniques excitantes de certaines de ces substances auxquelles a été adjoint un nouveau couple de dérivés éthyléniques; les iodures de triméthylammonium-1 octène-2 *cis*, F 148° et *trans*, F 186° (tableau I).

Pour les dérivés actifs, on voit tout d'abord (tableau I, colonne *a*) que chacun des dérivés *cis* est nettement moins efficace que son isomère *trans*, sauf dans le cas du couple IV. Dans chacune des séries étudiées, *cis* et *trans*, l'activité la plus intense est présentée par le terme en C_6 (colonne *b*). Tous ces dérivée en α ou β sont moins efficaces que leur isomère ω (colonne *c*); de ces derniers

(*) Séance du 21 décembre 1953.

[1] I. Marszak, M. Olomucki, R Epsztein et J. Jacob, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 166.

rapports on peut déduire que chaque terme *cis* ou *trans* en α est moins efficace que son isomère en β de même configuration, ce qui a été vérifié par comparaison directe. D'autre part, en se basant sur les différences d'activités entre les éthyléniques en ω et les corps saturés correspondants ([2]), on peut déduire que ces derniers sont nettement plus actifs que les α- et β-éthyléniques lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne est égal ou inférieur à 6. Pour les termes en C_7, la comparaison expérimentale directe, nécessaire, a montré que IV-*cis* est plus efficace (1,3 fois) et le IV-*trans*, pratiquement aussi actif que l'iodure d'heptyltriméthylammonium. Tous ces faits rappellent ceux qui avaient été observés pour les composés acétyléniques correspondants ([2]), de sorte que, pour les propriétés nicotiniques, l'influence de la double liaison (aussi bien dans les composés *cis* que *trans*) est voisine de celle de la triple liaison.

TABLEAU I.

Activités nicotiniques excitantes des isomères cis *et* trans, *non oxygénés, à fonction ammonium quaternaire (hypertension chez le Chien atropinisé).*

	Rapport *cis-trans*	Activité des isomères			
		cis		*trans*	
	(*a*).	(*b*).	(*c*).	(*b*).	(*c*).
Série α ($CH=CH$ *en* 2-3).					
I. $CH_3CH=CHCH_2N(CH_3)_3I$	0,15	0,03	0,1	0,2	0,8
II. $C_2H_5CH=CHCH_2N(CH_3)_3I$	0,7	0,3–0,5	0,3	0,5–0,6	0,5
III. $C_3H_7CH=CHCH_2N(CH_3)_3I$	0,7	1	0,3	1	0,4–0,5
IV. $C_4H_9CH=CHCH_2N(CH_3)_3I$	1,5	0,7	0,5	0,7	0,3–0,4
V. $C_5H_{11}CH=CHCH_2N(CH_3)_3I$	0/0	→ 0	0/0	→ 0	0/0
Série β ($CH=CH$ *en* 3-4).					
VI. $CH_3CH=CH(CH_2)_2N(CH_3)_3I$	0,7	$\leqq 1$	0,5	0,6	0,6
VII. $C_2H_5CH=CH(CH_2)_2N(CH_3)_3I$	0,5	1	0,4	1	0,6

Sont prises comme unités expérimentales : *a*, l'activité de l'isomère *trans*; *b*, l'activité du terme en C_6 (pour chaque série); *c*, l'activité de l'isomère (*).

D'autre part, et pour les dérivés étudiés, l'introduction du groupement —$CH=CH$— accroît l'activité lorsque le composé qui en résulte possède dans sa chaîne un nombre de carbones égal ou inférieur au nombre optimal de 6, la diminue lorsque ce nombre est dépassé; ceci nous paraît indiquer nettement un rôle stérique pour ce groupement. De même, on serait tenté d'interpréter l'inversion des différents rapports (activités des α-éthyléniques/activités des

([2]) J. JACOB, I. MARSZAK, R. EPSZTEIN, M. OLOMUCKI et J.-P. GUERMONT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1289.

corps saturés, et activités des dérivés α-*cis*/activités des α-*trans*), observée lors du passage d'un terme en C_6 à un terme en C_7, sur une base également stérique : en effet, la double liaison raccourcit modérément la molécule et l'on peut penser que ce raccourcissement sera préjudiciable si la molécule saturée initiale est de longueur égale ou inférieure à la longueur optimale, favorable dans le cas contraire; et de même, la configuration éthylénique la plus courte, c'est-à-dire la configuration *cis*, est moins ou plus active que la forme *trans*, selon que cette différence de longueur tend à éloigner ou à rapprocher l'encombrement de la molécule de l'encombrement optimal. Ceci ne doit pas faire négliger des facteurs réactionnels qu'indique déjà la différence d'activité entre les isomères α et β éthyléniques.

TABLEAU II.

Influence de l'introduction d'un groupement CH=CH *sur l'activité nicotinique de composés non oxygénés.*

Nombre de C du corps éthylénique.	Nos.	CH=CH en 2-3 (α).		Nos.	CH = CH en 3-4 (β).	
		cis.	*trans.*		*cis.*	*trans.*
5	II	5-7	7-10	VI	12	15
6	III	1,2-1,5	1,5-2	VII	1,5	2,5
7	IV	0,6	0,4	–	–	–
8	V	→ 0	→ 0	–	–	–

Toutes ces activités ont été déterminées en comparant l'activité du composé éthylénique à celle du corps saturé comportant deux atomes de carbone de moins.

En tout état de cause, les activités nicotiniques n'évoluent pas, en général, comme les activités parasympathomimétiques; les deux différences essentielles nous paraissent être : *a.* le nombre optimal d'atomes de carbone (six, et non cinq); *b.* le caractère généralement semblable des influences des double et triple liaisons pour les activités nicotiniques, généralement différent pour les activités parasympathomimétiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la dégradation des acides cétoniques par les extraits de* Clostridium sporogenes. Note (*) de MM. **Bention Nisman** et **Susan B. Wiesendanger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

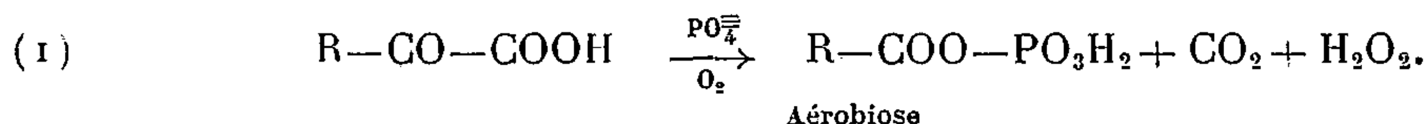
Les extraits de *Cl. sporogenes*, obtenus par les ultrasons, dégradent le pyruvate de Na, en présence de phosphate minéral et d'oxygène comme accepteur d'électrons en acétylphosphate. CO_2 et H_2O_2 (1), (2). En anaérobiose, la réaction oxydative dépend d'un système accepteur d'électrons tel que : l'alanine synthase, ou la glycine et la proline réductases.

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(1) B. Nisman, *Comptes rendus*, 1950, **230**, p. 248.

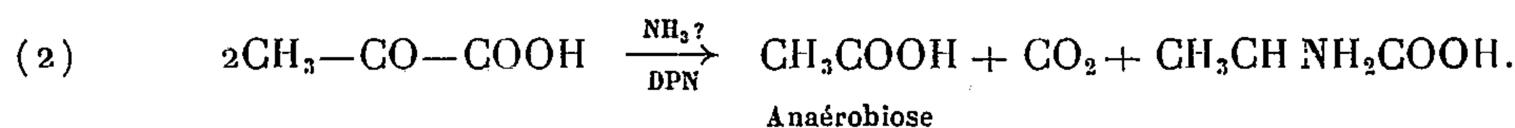
(2) B. Nisman et J. Mager, *Nature*, **169**, 1952, p. 709.

Réactions catalysées. — Les extraits de *Cl. sporogenes* oxydent les acides α-cétoniques comme suit :



$$(1)\qquad R{-}CO{-}COOH \xrightarrow[O_2]{PO_4^{\equiv}} R{-}COO{-}PO_3H_2 + CO_2 + H_2O_2.$$

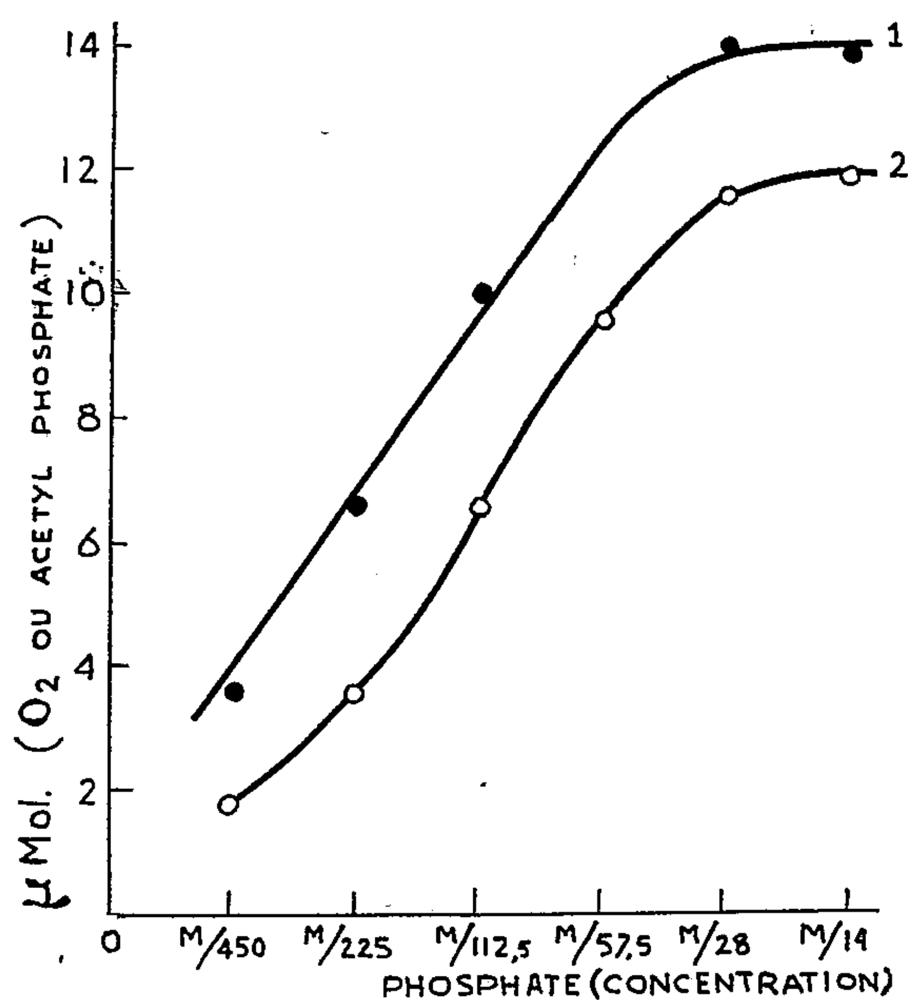
Aérobiose



$$(2)\qquad 2CH_3{-}CO{-}COOH \xrightarrow[DPN]{NH_3?} CH_3COOH + CO_2 + CH_3CH\,NH_2COOH.$$

Anaérobiose

Effet de la concentration en phosphate minéral sur la réaction 1. — La réaction oxydative dépend strictement de la concentration en phosphate minéral (*fig.* 1). L'oxydation des acides α-cétoniques est optima à pH 6,5.



50 µM de pyruvate + concentrations variables de phosphate + 0,5 ml d'enzyme (poids sec 40 mg environ) qui ne décompose pas l'acétyl-phosphate. Volume final : 3 ml. Phase gazeuse : air. Température : 37°C. Temps expérim. : 40 mn. I = acétyl-phosphate. II = consommation d'O_2. (Dans le puits central : 0,2 ml KOH à 20 %.)

Acides α-cétoniques dégradés. — Les extraits dégradent en dehors du pyruvate l'« α-céto-valine » et l'« α-céto-leucine » donnant naissance respectivement à l'isobutyryl-phosphate et à l'isovaléryl-phosphate. La vitesse de dégradation de ces substrats par rapport à celle du pyruvate est beaucoup plus faible (Tableau I).

Dépendance de l'activité oxydative de la présence du coenzyme A (CoA), *diphosphopyridine nucléotide* (DPN), *cocarboxylase* (DPT) *et de l'acide α-lipoïque.* — Des extraits préparés par broyage avec de l'alumine et élution par du tampon phosphate pH 6,4 possèdent une activité oxydative négligeable en absence des cofacteurs mentionnés plus haut. Les pyruvodeshydrogénases

de *Clostridium saccharobutyricum* (2), *Escherichia coli* et *Streptococcus fæcalis* (4) sont activées par les mêmes cofacteurs.

TABLEAU I.

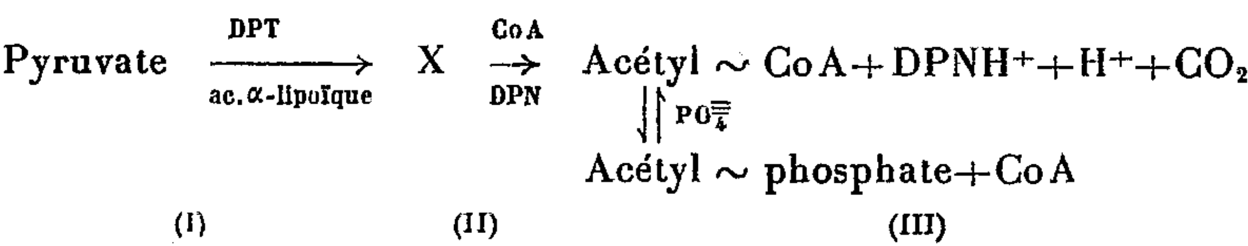
Substrat.	Oxygène consommé µ atomes.	Acyl-phosphate formé µM.	$\frac{-O_2}{\text{acyl-}PO_4}$	Tampon phosphate
Pyruvate 50 µM	23	12	0,96	225 µM
α-cétovaline 50 µM	18	9	1	»
α-cétoleucine 50 µM	8	4	1	»

Anaérobiose.

Substrat.	µM			Tampon.
	$+CO_2$.	+acétate.	+alanine.	
Pyruvate 50 µM	17,4	18	20	Phosphate 225 µM
Idem + α-cétoglutarate 10 µM	12,3	13	–	» »
Idem + glutamate 10 µM	17,4	14	–	» »
Pyruvate	11,8	12	–	Tris 100 µM
Idem + enzyme préincubé avec NH_2OH.	15,4	16	–	Phosphate 225 µM

Mécanisme de la réaction oxydative. — L'intervention du CoA et du phosphate minéral s'explique par le couplage de l'activité deshydrogénasique avec la phosphotransacétylase (III) (5).

La cocarboxylase (DPT) et l'acide α-lipoïque intervenant dans les stades primaires de la décarboxylation oxydative l'ensemble de cette réaction pouvant être schématisée comme suit (2) (4) :



La réoxydation du $DPNH^+$ étant assurée en aérobiose par une diaphorase et en anaérobiose par le système 2 (2), (3).

Étude de la réaction anaérobie de dégradation du pyruvate. — La dismutation anaérobie du pyruvate en alanine, acétate et CO_2, s'effectue en présence de phosphate comme en son absence (tableau I).

La vitesse de la dismutation est cependant plus rapide en présence de phosphate minéral. L'addition de glutamate en quantité catalytique ou d'α-céto-glutarate $+ NH_3$, aussi bien que la préincubation de l'enzyme avec de l'hydroxylamine (en vue d'éliminer le pyridoxal phosphate) ne modifient pas

(3) B. NISMAN, *Bacteriol. Rev.*, 18, 1954.
(4) I. C. GUNSALUS, *J. Comp. Cell. Physiol.*, 41, 1953, supp. 1, p. 113.
(5) E. R. STADTMAN, *J. Comp. Cell. Physiol.*, 41, 1953, supp. 1, p. 89.

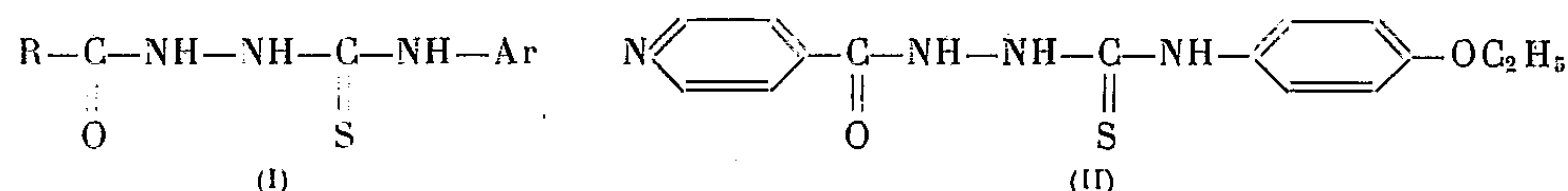
la vitesse de la dismutation. Ces derniers résultats sont en faveur d'une amination réductrice du pyruvate comme nous l'avons déjà montré précédemment ([6]).

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Une nouvelle famille de composés tuberculostatiques : les* 1-*acyl*-4-*arylthiosemicarbazides*. Note de MM. **N. P. Buu-Hoï**, **Ng. Dat Xuong** et **Ng. H. Nam**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

On montre que les arylsénévols réagissent aisément avec les hydrazides pour donner des 1-acyl-4-arylthiosemicarbazides, composés nouveaux d'intérêt pharmacodynamique possible en raison de leur activité tuberculostatique. On formule l'hypothèse que le mécanisme d'action de ces corps est lié à leur pouvoir de chélation vis-à-vis des métaux.

Des études faites ces dernières années sur les relations entre constitution chimique et activité tuberculostatique des molécules, il ressort que de très nombreuses substances doivent leur activité inhibitrice vis-à-vis du bacille de Koch à leurs propriétés complexantes vis-à-vis des métaux ayant un rôle biocatalytique. La molécule d'une telle substance serait formée de deux parties : un groupement toxophore, capable de concourir avec des protéines enzymatiques bacillaires pour la captation de certains oligoéléments, et un support qui permet au groupement complexant de parvenir dans la zone où il doit exercer au mieux son action compétitrice. Cette hypothèse explique l'activité des hydrazides, acides hydroxamiques, *ortho*-hydroxycétones, ou thiocarbanilides ([1]).

Nous décrivons ici une famille nouvelle de tuberculostatiques : les 1-acyl-4-arylthiosemicarbazides (I). Ces composés s'obtiennent, avec des rendements



en général quantitatifs, lorsqu'on fait réagir un arylsénévol Ar—N=C=S sur une hydrazide R—CO—NH—NH_2 en milieu alcoolique. Le tableau ci-après réunit plusieurs de ces 1-acyl-4-arylthiosemicarbazides. En partant d'hydrazides elles-mêmes tuberculostatiques (isonicotinhydrazide, nicotinhydrazide, 5-chlorosalicylhydrazide) et d'arylsénévols *p*-substitués, on aboutit à des molécules telles que la 1-isonicotinoyl-4-*p*-éthoxyphénylthiosemicarbazide (II), qui participe à la fois de la structure du rimifon et de celle du 4.4-diéthoxythiocarbanilide, c'est-à-dire de deux produits hautement actifs ([2]). Lorsqu'on part

([6]) B. Nisman et J. Mager, *Nature*, 167, 1952, p. 709.

([1]) Buu-Hoï et Xuong, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 498.

([2]) Mayer, Eisman et Konopka, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 82, 1953, p. 769.

Thiosemicarbazides.	Formules brutes.	Point de fusion.	$^0/_{00}$ N calculés.	$^0/_{00}$ N trouvés.
1-isonicotinoyl-4-paratolyl-	$C_{14}H_{14}ON_4S$	206°	19,5	19,2
1-isonicotinoyl-4-*p*-méthoxyphényl-	$C_{14}H_{14}O_2N_4S$	199	18,5	18,3
1-isonicotinoyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{15}H_{16}O_2N_4S$	202	17,7	17,5
1-isonicotinoyl-4-*o*-éthoxyphényl-	$C_{15}H_{16}O_2N_4S$	203	17,7	17,4
1-isonicotinoyl-4-*p*-isoamyloxyphényl-	$C_{18}H_{22}O_2N_4S$	217	15,6	15,5
1-isonicotinoyl-4-(2.4-xylyl)-	$C_{15}H_{16}ON_4S$	200	18,7	18,4
1-isonicotinoyl-4-α-naphtyl-	$C_{17}H_{14}ON_4S$	232	17,3	17,0
1-isonicotinoyl-4-β-naphtyl-	$C_{17}H_{14}ON_4S$	208	17,3	17,1
1-isonicotinoyl-4-*p*-fluorophényl-	$C_{13}H_{11}ON_4SF$	217	19,3	19,2
1-isonicotinoyl-4-(2.3-xylyl)-	$C_{15}H_{16}ON_4S$	214	18,7	19,0
1-isonicotinoyl-4-(2-diphénylyl)-	$C_{19}H_{16}ON_4S$	203	16,0	15,8
1-nicotinoyl-4-*p*-méthoxyphényl-	$C_{14}H_{14}O_2N_4S$	169	18,5	18,2
1-nicotinoyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{15}H_{16}O_2N_4S$	168	17,7	17,8
1-nicotinoyl-4-*p*-isoamyloxyphényl-	$C_{18}H_{22}O_2N_4S$	170	15,6	15,3
1-nicotinoyl-4-α-naphtyl-	$C_{17}H_{14}ON_4S$	208	17,3	17,5
1-nicotinoyl-4-β-naphtyl-	$C_{17}H_{14}ON_4S$	210	17,3	17,2
1-nicotinoyl-4-(2-diphénylyl)-	$C_{19}H_{16}ON_4S$	195	16,0	15,7
1-salicoyl-4-paratolyl-	$C_{15}H_{15}O_2N_3S$	218	13,9	13,6
1-salicoyl-4-*p*-fluorophényl-	$C_{14}H_{12}O_2N_3SF$	210	13,8	13,6
1-salicoyl-4-(2.3-xylyl)-	$C_{16}H_{17}O_2N_3S$	189	13,3	13,0
1-salicoyl-4-(2.4-xylyl)-	$C_{16}H_{17}O_2N_3S$	201	13,3	13,1
1-salicoyl-4-*p*-méthoxyphényl-	$C_{15}H_{15}O_3N_3S$	214	13,2	12,9
1-salicoyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{16}H_{17}O_3N_3S$	212	12,7	12,5
1-salicoyl-4-*p*-isoamyloxyphényl-	$C_{19}H_{23}O_3N_3S$	209	11,3	11,0
1-salicoyl-4-α-naphtyl-	$C_{18}H_{15}O_2N_3S$	215	12,5	12,6
1-salicoyl-4-β-naphtyl-	$C_{18}H_{15}O_2N_3S$	208	12,5	12,3
1-(5-chlorosalicoyl)-4-*p*-méthoxyphényl-	$C_{15}H_{14}O_3N_3SCl$	216	11,9	11,6
1-(5-chlorosalicoyl)-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{16}H_{16}O_3N_3SCl$	213	11,4	11,4
1-(5-chlorosalicoyl)-4-*p*-isoamyloxyphényl-	$C_{19}H_{22}O_3N_3SCl$	215	10,3	9,9
1-(5-chlorosalicoyl)-4-(2.4-xylyl)-	$C_{16}H_{16}O_2N_3SCl$	202	12,0	11,9
1-(5-chlorosalicoyl)-4-*p*-fluorophényl-	$C_{14}H_{11}O_2N_3SClF$	231	12,3	12,0
1-(5-chlorosalicoyl)-4-α-naphtyl-	$C_{18}H_{14}O_2N_3SCl$	201	11,3	11,1
1-(5-chlorosalicoyl)-4-β-naphtyl-	$C_{18}H_{14}O_2N_3SCl$	208	11,3	11,5
1-(5-chlorosalicoyl)-4-(2-diphénylyl)-	$C_{20}H_{16}O_2N_3SCl$	188	10,5	10,3
1-(3.5-dichlorosalicoyl)-4-paratolyl-	$C_{15}H_{13}O_2N_3SCl_2$	197	11,3	11,0
1-(3.5-dichlorosalicoyl)-4-*p*-méthoxyphényl-	$C_{15}H_{13}O_3N_3SCl_2$	195	10,8	10,6
1-(3.5-dichlorosalicoyl)-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{16}H_{15}O_3N_3SCl_2$	184	10,5	10,5
1-(3.5-dichlorosalicoyl)-4-α-naphtyl-	$C_{18}H_{13}O_2N_3SCl_2$	190	10,3	10,0
1-(5-bromosalicoyl)-4-*p*-méthoxyphényl-	$C_{15}H_{14}O_3N_3SBr$	216	10,6	10,4
1-(5-bromosalicoyl)-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{16}H_{16}O_3N_3SBr$	212	10,2	10,3
1-(5-bromosalicoyl)-4-(2.4-xylyl)-	$C_{16}H_{16}O_2N_3SBr$	192	10,6	10,4
1-(5-bromosalicoyl)-4-α-naphtyl-	$C_{18}H_{14}O_2N_3SBr$	217	10,0	9,7
1-(5-bromosalicoyl)-4-β-naphtyl-	$C_{18}H_{14}O_2N_3SBr$	204	10,0	9,9
1-(5-bromosalicoyl)-4-(2-diphénylyl)-	$C_{20}H_{16}O_2N_3SBr$	189	9,5	9,3
1-(3.5-dibromosalicoyl)-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{16}H_{15}O_3N_3SBr_2$	178	8,6	8,4
1-lauroyl-4-*p*-isoamyloxyphényl-	$C_{24}H_{41}O_2N_3S$	149	9,6	9,5
1-palmitoyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{25}H_{43}O_2N_3S$	143	9,4	9,2
1-palmitoyl-4-*p*-isoamyloxyphényl-	$C_{28}H_{49}O_2N_3S$	147	8,6	8,5
1-phénoxyacétyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{17}H_{19}O_3N_3S$	140	12,2	12,0
1-phénacétyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{17}H_{19}O_2N_3S$	167	12,8	12,5
1-coumariloyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{18}H_{17}O_3N_3S$	188	11,8	11,5

d'une dihydrazide, on peut fixer deux molécules de sénévol : nous avons ainsi obtenu la 1.1'-adipoyl-*bis* [(4-*p*-éthoxyphényl) thiosemicarbazide], F 212° (trouvé : 15.6 % N; calculé : 15.8 %) et la 1.1'-adipoyl-*bis* [4-*p*-isoamyloxy-phényl) thiosemicarbazide] F 204° (trouvé : 13.8 % N; calculé : 13.6 %).

Les 1-acyl-4- arylthiosemicarbazides cristallisent de l'alcool en aiguilles soyeuses incolores, se décomposant par la chaleur. Elles possèdent des propriétés complexantes remarquables : Ainsi, les 1-isonicotinoyl-4-arylthiosemicarbazides donnent avec Cl_3Fe des colorations vert foncé, avec Cl_2Cu, des précipités brun foncé, avec Cl_2Co et Cl_2Ni, des colorations jaunes ou jaune orangé; les 1-(5-chlorosalicoyl)-4-arylthiosemicarbazides donnent avec Cl_3Fe des colorations brun violet intense, et avec Cl_2Cu des précipités bruns.

BACTÉRIOLOGIE. — *Influence, sur l'action diastasique des filtrats de culture de différents germes, du formol et de la chaleur agissant simultanément.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Raoul Kourilsky** et Mlle **Jacqueline Schlaepfer**, présentée par M. Gaston Ramon.

Additionnés de 1 °/₀₀ de formol, les filtrats de culture de *B. subtilis*, de *Penicillium notatum* et d'*Actinomyces griseus* conservent la plus grande partie de leur pouvoir antidotique, même après chauffage pendant 30 à 45 mn à 52-55° (1). Les filtrats, ainsi traités, se trouvent même stabilisés dans une certaine mesure (2).

Toutefois, G. Ramon (3) devait constater que, sous l'influence d'une plus grande quantité de formol et de la chaleur ménagée, les filtrats tétaniques perdent non seulement leurs propriétés toxiques, mais aussi leurs propriétés gélatinolytiques.

Nous avons effectué des essais du même ordre en ce qui concerne les filtrats de culture de *Proteus*, de *Pseudomonas æruginosa* et de *B. subtilis*.

Ces filtrats étaient additionnés de 5 °/₀₀ de formol et placés à l'étuve à 40°. A diverses reprises, nous avons titré, dans ces filtrats formolés, le pouvoir gélatinolytique.

Le tableau ci-après rend compte des résultats obtenus.

De même qu'elles se montrent résistantes au chauffage (4), puisqu'elles ne sont guère détruites qu'après 30 mn à 60-80°, les propriétés gélatino-

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(1) G. Ramon et R. Richou, *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 213; **222**, 1946, p. 121; **222**, 1946, p. 772.

(2) G. Ramon, R. Richou et Cl. Gerbeaux, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 663.

(3) Ce fait a été également constaté par M. E. Schultze, *Z. Physik Chem.*, **274**, 1942, p. 157.

(4) *Voir*, à ce propos : R. Richou, R. Kourilsky et Mme R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, **147**, 1953, p. 401.

lytiques des divers filtrats de culture étudiés apparaissent également très résistantes ([5]) à l'action simultanée du formol et de la chaleur ménagée, alors que les propriétés fibrinolytiques sont nettement moins résistantes.

Temps de séjour à l'étuve.	Pouvoir gélatinolytique (en unités). Filtrat de *Proteus* n° 1.	n° 2.	n° 3.	Filtrat de *P. æruginosa*.	Filtrat de *B. subtilis*.
0 jour....	500	500	+50 —100	+1000 —2000	+500 —1000
7 jours...	+100 —300	+100 —300	—	—	—
11 » ...	—	—	+ 3 — 10	+ 100 — 500	+100 — 500
21 » ...	+ 50 —100	+ 10 — 50	—	—	—
28 » ...	+ 10 — 30	+ 10 — 30	—	—	—
35 » ...	+ 3 — 10	+ 10 — 30	—	—	—
56 » ...	+ 1 — 3	+ 3 — 10	—	—	—
68 » ...	+ 1 — 3	3	—	+ 50 — 100	+ 10 — 30
74 » ...	+ 1 — 2	+ 2 — 3	0	+ 50 — 100	+ 10 — 30
93 » ...	0	+ 1 — 2	0	+ 10 — 30	+ 1 — 3
103 » ...	0	0	0	+ 10 — 30	0
133 » ...	0	0	0	+ 5 — 7	0
147 » ...	0	0	0	0	0

Toutefois l'action du formol et de la chaleur s'exerçant sur les filtrats de culture de *Proteus*, de *P. æruginosa*, de *B. subtilis* se montre capable de détruire, après un temps plus ou moins long, qui peut atteindre et même dépasser 90 jours, le pouvoir gélatinolytique de ces filtrats.

Nous recherchons présentement si les filtrats ainsi traités ont été simplement détruits ou s'ils ont été transformés en une substance nouvelle, analogue aux anatoxines, ayant perdu tout pouvoir diastasique, mais ayant conservé la propriété de faire apparaître dans l'organisme auquel on l'injecte des antiferments spécifiques pouvant s'opposer, par la suite, à l'action diastasique de ces filtrats ([6]).

PATHOLOGIE ZOOLOGIQUE. — *Sur un changement de type de réaction inflammatoire expérimentale chez les Mollusques céphalopodes par l'emploi préalable d'un facteur de diffusion, l'hyaluronidase.* Note de MM. **Antoine Jullien** et **André-Pierre Jullien**, présentée par M. Léon Binet.

On admet, à la suite de travaux portant sur les Vertébrés supérieurs, qu'un facteur de diffusion, l'hyaluronidase, joue un rôle important dans

([5]) Rappelons, à titre de comparaison, que les toxines microbiennes (diphtérique, tétanique) sont détruites après addition de 5 °/₀₀ de formol et séjour, pendant 1 mois, à l'étuve à 40°.

([6]) On sait, en effet, que certaines diastases : diastase gélatinolytique des filtrats de culture du bacille tétanique (G. Ramon), streptokinase et streptodornase (Tillett et Cherry), etc. sont douées de propriétés antigènes.

les réactions inflammatoires, en accroissant la perméabilité capillaire à certains éléments figurés du sang, facilitant ainsi leur diapédèse, en même temps qu'elle favorise leur infiltration et leur migration, loin des vaisseaux, au sein du tissu conjonctif.

Des observations récentes sur la Seiche, nous ont montré que l'hyaluronidase aurait, chez les Céphalopodes, un comportement différent; elle serait ici, susceptible, en bloquant l'arrivée des leucocytes, de modifier la réponse organique à un agent irritatif donné et de changer complètement le type habituel de réaction inflammatoire.

Nous envisagerons donc un premier cas où l'irritant est injecté seul et un second cas où, préalablement à l'introduction du même irritant, on injecte, au même point, de l'hyaluronidase.

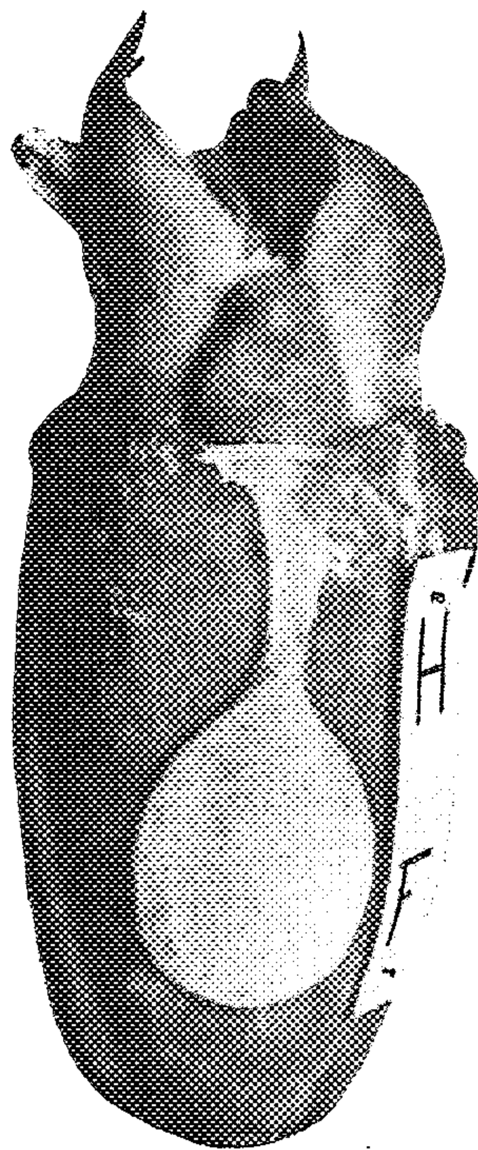
Nous avons choisi un irritant doué d'une forte agressivité : le formol du commerce, dilué au 1/10 dans de l'eau de mer; la quantité injectée, dans le lieu préférentiel que constitue la peau de la paroi ventrale du sac viscéral, est de 0,50 à 1 cm^3.

Dans le premier cas (irritant seul), une inflammation puissante et rapide se déclenche; elle aboutit, en deux ou trois jours, à la tombée d'une masse cohérente de tissus mortifiés, à contour ovalaire régulier, comprenant la peau et les plans externes de l'épais muscle sous-jacent. Cette tombée s'opère par le processus que nous avons décrit antérieurement [1] : formation, à la périphérie de la zone lésée, d'un sillon d'élimination, creusé dans l'épais amas des leucocytes réactionnels et liée à l'entrée en jeu et aux transformations de leurs granulations éosinophiles.

Mais (second cas), la réponse de l'animal au même agent irritant est bien différente, si l'on injecte, au préalable, une solution d'hyaluronidase (hyaluronidase testiculaire). 22 h après l'injection initiale de 1 cm^3 de ce dernier produit, on introduit, exactement au même point, le formol dilué. A ce moment, la boule d'œdème, créée par l'injection d'hyaluronidase, n'a pas encore complètement disparu; on ne décèle aucune altération de la peau dont la coloration et la texture apparaissent normales. Mais, très rapidement, dans les 18 h qui suivent l'injection de formol, il y a résorption totale de la boule d'œdème et développement d'une large tache blanche (par disparition des chromatophores), de forme circulaire, de plusieurs centimètres de diamètre, sans surélévation et sans formation de sillon d'élimination en bordure. Ce faciès reste à peu près sans modification pendant les deux jours qui suivent et jusqu'au moment de la fixation de l'animal. Macroscopiquement, l'action habituelle du formol a été transformée par l'hyaluronidase; on n'observe aucune tendance à la

(1) A. JULLIEN, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 526.

chute du disque tissulaire dévitalisé, alors qu'avec le formol seul, cette tombée s'effectuait en deux ou trois jours. Le type de lésion, obtenu dans



Seiche. — Inflammation par le formol (F) après injection préalable d'hyaluronidase (H). La zone lésée, de couleur blanche, est en forme de raquette dont le manche correspond à l'emplacement de l'aiguille ayant servi à l'injection.

le second cas, rappelle celui que nous avons décrit antérieurement par l'emploi du dibenzanthracène ([2]). On doit alors se demander, dans quelle mesure s'est produite l'intervention des éléments de défense : les granulocytes; celle-ci, comme le révèlent les coupes histologiques, est extrêmement faible dans le tissu conjonctif dermique et nulle dans le muscle sous-jacent; c'est l'insuffisance de la réaction leucocytaire qui est responsable de l'absence de sillon d'élimination.

En résumé, l'hyaluronidase change le type réactionnel de la Seiche à l'égard d'un même agent irritatif : le formol. A l'inflammation habituelle, caractérisée par le développement d'un sillon d'élimination et la chute d'une escarre, elle substitue, par blocage leucocytaire, un type de lésion extensif, sans sillon d'élimination et sans escarre, se rapprochant de celui provoqué par certains corps cancérigènes, comme le dibenzanthracène.

([2]) R. Jacquemain, A. Jullien et R. Noel, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 441.

PHYSIQUE MÉDICALE. — *Enregistrement de tachygrammes cardiaques.* Note de MM. **Renaud Koechlin** et **Pierre Laubry**, présentée par M. Louis Bazy.

Un tachygramme est obtenu en traçant des lignes successives qui se décalent parallèlement à elles-mêmes durant l'enregistrement. La longueur de chaque ligne est fonction de la durée de chaque pseudopériode. Les origines ayant mêmes ordonnées, le lieu géométrique des extrémités figure la courbe du rythme équivalent, avec mise en évidence de chacune des pseudopériodes. Quatre exemples de rythmes cardiaques.

La mesure la plus courante en médecine est celle du rythme cardiaque. La pratique habituelle consiste à compter le nombre des pulsations qui apparaissent au palper durant un quart, une demi- ou 1 mn; il s'agit donc d'une valeur moyenne qui ne met pas en relief l'allure constante ou variable du rythme. Des anomalies telles que le pouls trigéminé peuvent présenter une valeur moyenne constante avec récurrence de pseudopériodes très différentes. L'allure des variations du rythme étant importante à connaître, il est courant de compter les pulsations enregistrées sur une bande cardiographique pendant un certain temps de déroulement puis de construire point par point la courbe du rythme. Il nous a semblé utile de faire apparaître de façon plus immédiate le rythme et ses variations, sous la forme d'un diagramme enregistré directement pendant une durée de une demi- à plusieurs minutes. Le rythme cardiaque est pris ici comme exemple.

Le principe de l'enregistrement est illustré par les figures 1 et 2. Un enregistrement de neuf pulsations est pris en exemple sur la figure 1. Les pulsations sont repérées par les lettres *a* à *i*. Sur chacun des fronts d'ondes un point précise l'instant qui sert de référence pour mesurer les pseudo-périodes. Par exemple, le point H correspond à la fin de la pseudo-période *g* et au début de la suivante *h*. Les durées successives de ces neuf pulsations sont traduites par le diagramme de principe de la figure 2, en vue de faire ressortir leurs variations individuelles. Sur ce diagramme, les pseudo-périodes successives sont portées côte à côte, en ordonnées de haut en bas, et la durée de l'enregistrement est portée en abscisse. Chaque trace a une longueur proportionnelle à la pseudo-période correspondante. Le lieu géométrique des extrémités renforcées des traces dessine une courbe; celle-ci représente le rythme qui équivaudrait à chaque pulsation si sa pseudo-période restait constante durant 1 mn.

Les pulsations électriques, mécaniques ou pneumatiques sont appliquées au tachygraphe qui comporte un oscillographe. Sur l'écran de ce dernier, le spot se déplace dans les conditions indiquées ci-dessus. Pendant la durée de l'enregistrement du tachygramme on voit les traces successives

se dessiner parallèlement les unes aux autres; comme le montrent les exemples pratiques, cette durée est normalement supérieure à une trentaine de secondes. Le balayage horizontal est proportionnel au temps, mais on

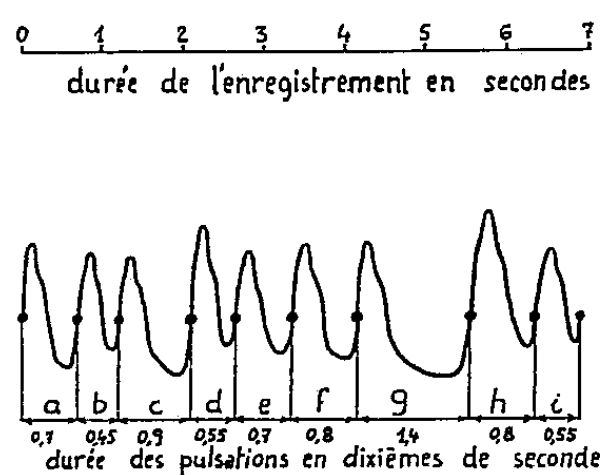


Fig. 1.

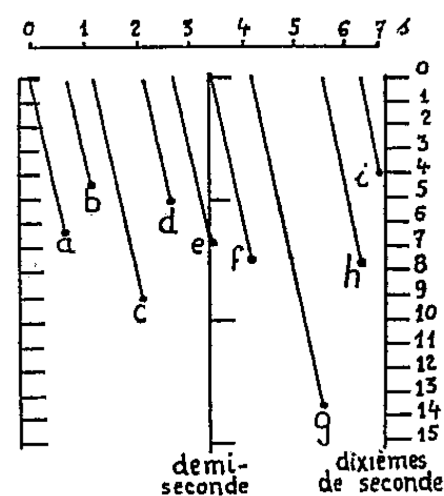


Fig. 2.

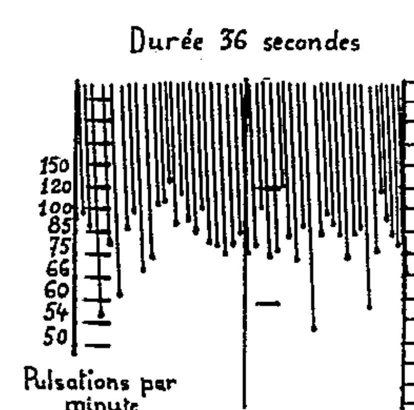


Fig. 3.

Fig. 1 : Courbe de neuf pulsations. — Fig. 2 : Tachygramme des neuf pulsations.
Fig. 3 : Tachygramme d'arythmie.

peut utiliser aussi une avance constante entre chaque trace. Le balayage vertical est linéaire en fonction du temps, mais une autre loi peut être adoptée. Les durées des traces se lisent au moyen d'échelles chronomé-

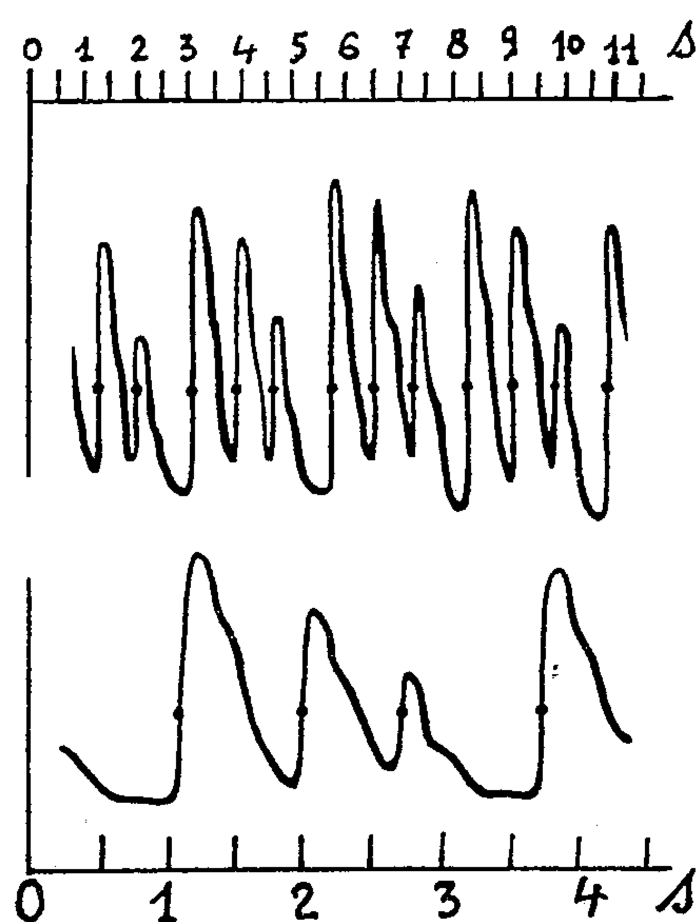


Fig. 4.

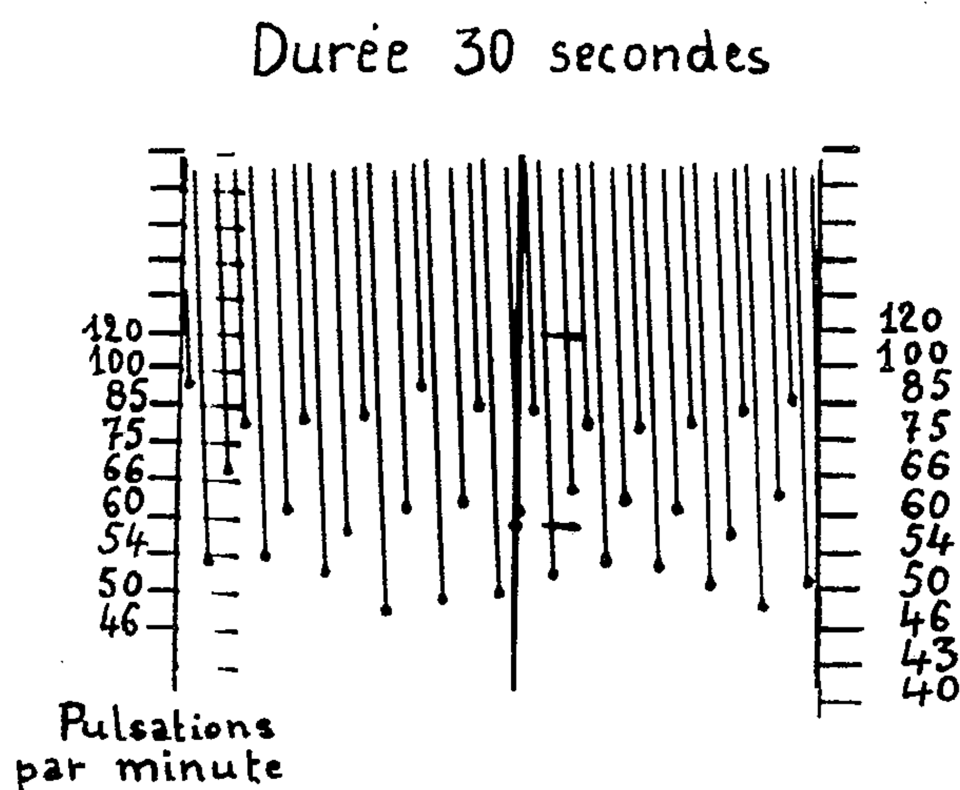


Fig. 5.

Fig. 4 : Pulsations trigéminées. — Fig. 5 : Arythmie trigéminée.

triques enregistrées automatiquement à l'aide d'un circuit auxiliaire qui fournit des impulsions espacées d'un dixième et d'une demi-seconde. Dans les exemples qui suivent le chiffre porté en regard de chaque dixième

de seconde exprime le nombre de pulsations par seconde équivalant à un rythme constant.

Les figures 3 à 7 représentent quelques types d'enregistrements. La figure 7 illustre l'application du cardiotachygraphe au test orthoclino-

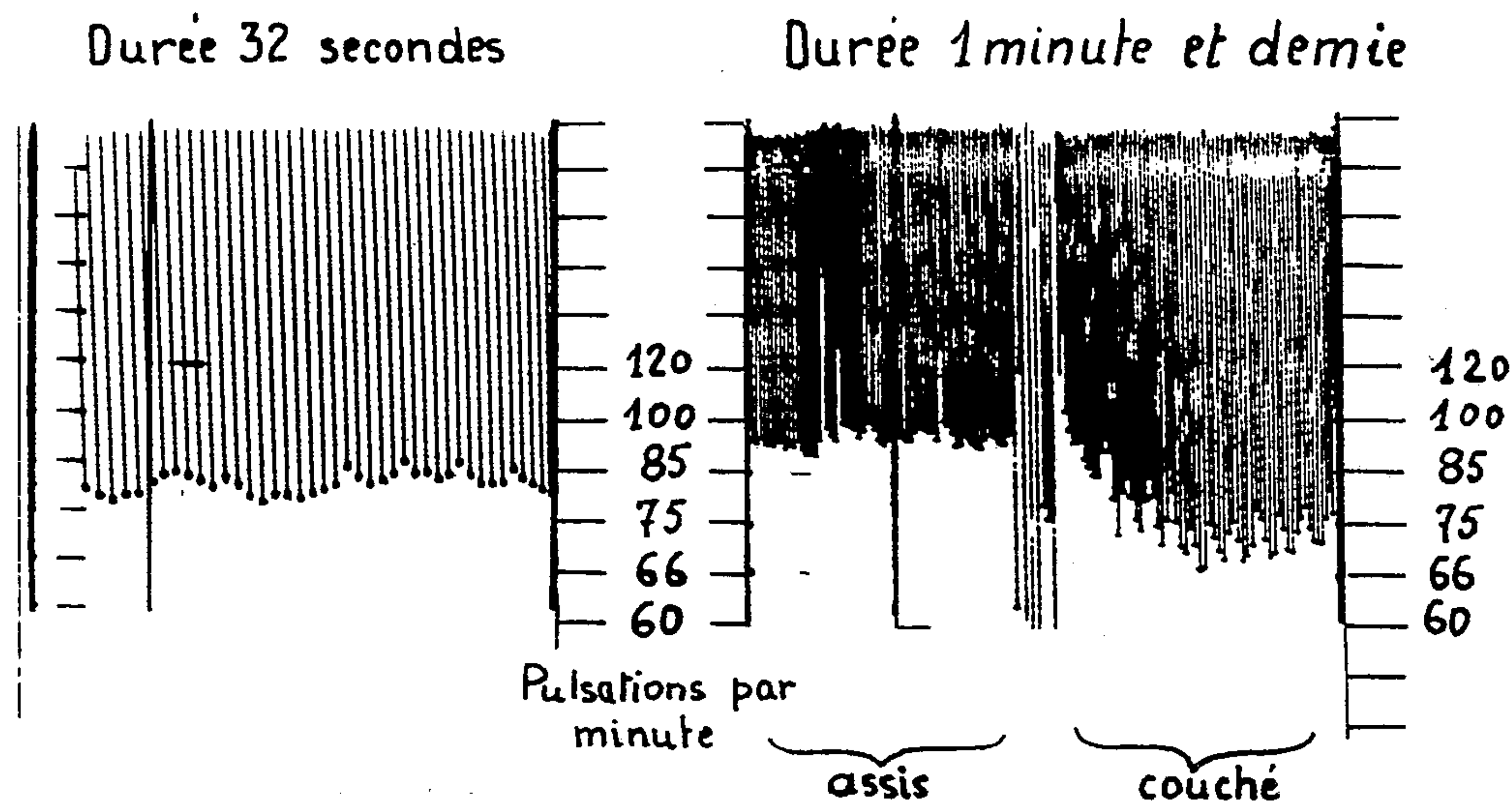


Fig. 6. Fig. 7.

Fig. 6 : Tachygramme normal. — Fig. 7 : Test orthoclinostatique.

statique. Durant les quarante premières secondes le sujet est assis, son rythme est relativement stable entre 90 et 100 pulsations par minute; puis viennent les perturbations dues au changement de position, pendant quelque 10 s; enfin, pendant les quarante dernières secondes le sujet repose allongé, avec un rythme qui se stabilise vers 70 à 75 pulsations par minute.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 28 octobre 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Shin-Ichi Matsushita*, Analyse harmonique dans les groupes localement compacts. I. :

Page 957, 15e ligne, *au lieu de* $f(x) < 0$, *lire* $\mathrm{R}(f)(x) < 0$.

(*Comptes rendus* du 30 novembre 1953.)

Note de M. *Joseph Pérès*, Remarques sur la Note de M. Marchal :

Page 1395, 4e ligne de la Note en remontant, *au lieu de* irrotationnel, *lire* rotationnel.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 JANVIER 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Francis Perrin**, élu Membre de la Section de Physique générale le 30 novembre 1953 en remplacement de M. *Jean Becquerel*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences mathématiques.

M. le **Président** donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 9 janvier 1954, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

MAGNÉTISME. — *Surstructures d'orientation dues aux déformations mécaniques.* Note (*) de M. **Louis Néel**.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons défini la notion de surstructures d'orientation, dans une solution solide à deux constituants A et B, et montré qu'elles prenaient naissance lorsque l'énergie des liaisons entre atomes proches voisins dépendait de leur orientation, comme c'est le cas en présence d'une aimantation spontanée, alignée par un champ magnétique extérieur suivant une direction donnée. Une déformation, agissant à une température T_1 suffisamment élevée pour que les atomes puissent changer de place, peut aussi créer une surstructure d'orientation, que la substance soit ferromagnétique ou non. Par trempe, on peut conserver cette surstructure en faux équilibre à la température T_0.

Soient v_{aa}, v_{bb}, v_{ab}, les énergies de liaison des couples A-A, B-B, A-B, d'atomes proches voisins et $Q\,\delta r$ l'augmentation de $v_{aa}+v_{bb}-2v_{ab}$ correspondant à un accroissement δr de la distance r_0 entre atomes proches voisins. Lorsqu'une traction simple P, d'orientation définie par ses cosinus directeurs β_1, β_2, β_3, est

---

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1613.

appliquée au cristal, supposé cubique et rapporté à ses trois axes quaternaires comme axes de coordonnées, la variation δr_α de la distance interatomique d'une liaison d'orientation α_1, α_2, α_3, est donnée, selon la théorie de l'élasticité et à une constante près indépendante de l'orientation, par la relation

$$\delta r_\alpha = \frac{P r_0}{2 C_2}\left(\sum_i \alpha_i^2 \beta_i^2 - \frac{1}{3}\right) + \frac{P r_0}{2 C_2}\sum_i \sum_{j>i} \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j,$$

où C_2 et C_3 sont deux modules élastiques.

En désignant par n le nombre des orientations distinctes possibles, c'est-à-dire le nombre des atomes proches voisins, et si la concentration c_b du constituant B est petite, la probabilité pour qu'une liaison B-B possède l'orientation α est égale à $(1/n)[1 - (Q\,\delta r_\alpha / k T_1)]$, puisque $Q\,\delta r_\alpha$ est petit devant kT_1. Cette répartition anisotrope des liaisons est impossible à mettre en évidence après la trempe à T_0, car $Q\,\delta r_\alpha/kT_1$ est généralement inférieur à $1/100^e$, à moins que la substance ne soit ferromagnétique : on peut alors profiter de la grande sensibilité des mesures d'anisotropie magnétique. Désignons par $l_{ij}[\cos^2\varphi - (1/3)]$ l'énergie magnétique de liaison entre deux atomes i et j, à la température T_0 et posons $L_0 = N_a(l_{aa} + l_{bb} - 2 l_{ab})$, en appelant N_a le nombre d'Avogadro et φ l'angle de la liaison considérée avec la direction actuelle de l'aimantation, de cosinus directeurs γ_1, γ_2, γ_3. En faisant la somme des énergies partielles relatives à toutes les orientations possibles, compte tenu de leurs probabilités respectives, on obtient finalement une densité D_u d'énergie magnétique d'anisotropie donnée par

$$D_u = -\frac{n N_a c_b^2 L_0 P Q r_0}{2 V R T_1}\left[\frac{s_4 - s_{22}}{2 C_2}\sum_i \beta_i^2 \gamma_i^2 + \frac{2 s_{22}}{C_3}\sum_i \sum_{j>i} \beta_i \beta_j \gamma_i \gamma_j\right],$$

où V est le volume atomique, R la constante des gaz et s_4, s_{22} les valeurs moyennes de α_i^4, $\alpha_i^2 \alpha_j^2$, dans le réseau cubique considéré.

Pour évaluer Q dont dépend l'ordre de grandeur de D_u, on peut établir une théorie sommaire des propriétés élastiques d'une solution solide, basée sur l'existence, entre deux atomes proches voisins i et j, d'une énergie de liaison de la forme $w_{ij} = (g_0 + \delta g_{ij})(r - r_0 - \delta r_{ij})^2$, où r est la distance des deux atomes et $\delta g_{ij}, \delta r_{ij}$, deux constantes dépendant de la nature de i et de j, petites devant g_0 et r_0. La distance r_m, entre deux atomes proches voisins, proportionnelle au côté de la maille, est alors une fonction de la concentration donnée par

$$r_m = r_0 + c_a^2 \delta r_{aa} + 2 c_a c_b \delta r_{ab} + c_b^2 \delta r_{bb},$$

tandis que Q est lié au coefficient $\varkappa_0$ de compressibilité cubique par la relation

$$Q = -\frac{18 V (\delta r_{aa} + \delta r_{bb} - 2 \delta r_{ab})}{n N_a \varkappa_0 r_0^2}.$$

L'expression $\delta r_{aa} + \delta r_{bb} - 2\delta r_{ab}$ mesure notamment l'écart à la loi de Vegard :

c'est le quadruple de la différence entre la moyenne arithmétique de la distance entre atomes proches voisins des constituants A et B et cette même distance dans la solution solide équiatomique AB. D'après diverses données expérimentales, le rapport $(\delta r_{aa}+\delta r_{bb}-2\delta r_{ab})/r_0$ est voisin de $1/150^e$ dans les ferronickels.

L'expression de D_u donnée plus haut, valable pour les petites valeurs de c_b, s'étend à l'intervalle entier des concentrations en posant $c_a = 1 - c_b$ et en remplaçant c_b^2 par $c_a^2 c_b^2$. A titre d'exemple, dans le système du cube à faces centrées où $s_{44} - s_{22} = 1/12$, avec une tension P appliquée suivant la direction [100], la densité d'énergie d'anisotropie prend la forme simple.

$$D_u = C'_s \gamma_1^2 = \frac{3c_a^2 c_b^2 L_0 P(\delta r_{aa} + \delta r_{bb} - 2\delta r_{ab})}{8 C_2 \varkappa_0 R T_1 r_0} \gamma_1^2.$$

Avec $c_a = c_b = 0,5$; $C_2 = 0,45 \cdot 10^{12}$; $\varkappa_0 = 0,5 \cdot 10^{-12}$; $R = 8,32 \cdot 10^7$; $T = 800°K$; $P = 10^9$, c'est-à-dire 10 kg/mm²; $L = 10^9$ ergs, d'après des estimations antérieures (1); $(\delta r_{aa}+\delta r_{bb}-2\delta r_{ab})/r_0 = 1/150$; on trouve que la constante d'anisotropie C'_s est voisine de 10^4 ergs/cm³. Une telle anisotropie doit être facile à mettre en évidence expérimentalement.

Cette théorie semble donner la clé de l'anisotropie magnétique des ferronickels laminés à froid, mise notamment en évidence dans un beau travail de G. W. Rathenau et J. L. Snoek (2). Ces alliages sévèrement laminés à froid, puis recristallisés à haute température, possèdent la texture du cube : les cristallites possèdent tous à peu près la même orientation avec un axe [001] dirigé dans le sens du laminage et le plan (100) dans le plan du laminage : les deux directions [001] et [010] sont alors équivalentes magnétiquement. Un laminage modéré ultérieur n'altère pas la texture mais fait apparaître dans le plan (100) une anisotropie magnétique du type $K_0 \cos^2\theta$ où θ est l'angle de l'aimantation avec [001] : K_0, nul pour le nickel pur, croît avec la concentration de fer et passe par un maximum voisin de $2 \cdot 10^5$ ergs/cm³ au voisinage de $c_a = 0,5$.

Nous pensons que ces phénomènes sont attribuables à une surstructure d'orientation développée par les pressions exercées au cours du laminage et qui doivent être de l'ordre de 50 kg/mm². La déformation plastique joue ici un rôle absolument essentiel en permettant aux atomes de prendre l'état d'équilibre correspondant aux efforts exercés, bien que la température de laminage, égale à la température ambiante, soit bien inférieure à celle à laquelle les processus de diffusion commencent à prendre naissance : on sait d'ailleurs (3) que le travail à froid et les déformations plastiques accélèrent l'établissement de l'ordre à courte distance.

Lorsque l'on opère sur des bandes polycristallines, formées de cristallites

(2) *Physica*, 8, 1941, p. 555.
(3) B. L. Averbach, *Amer. Soc. for Metals*, Cleveland, Ohio, 1949, p. 262.

orientés au hasard, le laminage ou l'étirage à froid produisent encore une anisotropie magnétique, mais de signe contraire à la précédente : K_0 est négatif. La direction de facile aimantation est maintenant la direction de laminage. Ce fait curieux doit s'interpréter de la même façon que la restauration après fluage ou que l'effet Bauschinger : dans la déformation plastique d'une substance hétérogène, certains cristallites, dont la limite élastique est particulièrement élevée, sont susceptibles après relâchement des efforts extérieurs de produire chez les cristallites voisins une déformation plastique de signe contraire à la déformation initiale. Il y a alors effacement de la surstructure d'orientation primitive et création d'une nouvelle surstructure, accompagnée d'une anisotropie magnétique de signe contraire à l'anisotropie initiale.

ZOOLOGIE. — *Tissu nodal dans le muscle pharyngien de la Lamproie.* Note de M. **Christian Champy** et M[lle] **Maryse Demay.**

Lorsque l'on considère à l'état vivant une Lamproie (larve ou adulte), on constate que ses muscles pharyngiens se contractent rythmiquement environ 20 à 30 fois par minute, et que ces mouvements sont tout à fait indépendants de ceux de la musculature générale.

L'étude histologique du muscle pharyngien le révèle très différent de la musculature générale. Les fibres musculaires y sont beaucoup plus petites (3 à 5 fois en diamètre) et sont à section trapézoïdale et non aplaties comme les muscles généraux.

Les coupes transversales montrent que les colonnettes n'y forment pas les groupes réguliers séparés par des espaces sarcoplasmiques renfermant des noyaux, dont la disposition est classique dans les muscles somatiques de cet animal; les noyaux du muscle pharyngien sont latéraux. Ces petites fibres n'ont de particulier que leur faible diamètre, la substance musculaire elle-même n'a rien de spécial, cependant on observe des anastomoses assez fréquentes entre les fibres bien que beaucoup moins que dans le cœur. Ces fibres entourent le pharynx et vont jusqu'à la bouche.

Mais, parmi ces fibres pharyngiennes, on en rencontre d'autres qui ont un aspect très curieux. Les colonnettes y sont réduites à une couronne périphérique, le sarcoplasme y est abondant ainsi que les noyaux qui sont centraux et forment une file presque continue. Ils sont d'ailleurs gonflés et non allongés comme ceux du muscle. Les bifurcations y sont aussi fréquentes. Ce sarcoplasme abondant est extrêmement riche en glycogène. Ce tissu comparé au muscle pharyngien présente les caractères essentiels du tissu nodal du cœur, comparé au muscle cardiaque lui-même.

Sa répartition et les connexions sont assez suggestives. Il paraît partir des bords des fentes branchiales, puis il pâsse en faisceaux importants à la partie interne du pharynx sous l'épithélium, envoyant de là des travées dans tout le muscle branchial et dans l'axe des septa incomplets qui séparent les poches branchiales. Une étude attentive montre que ces fibres se continuent avec des fibres musculaires branchiales ordinaires : les colonnettes deviennent peu à peu plus abondantes et les noyaux sont rejetés à la périphérie. Ce tissu spécial s'irradie ainsi à travers toute la musculature branchiale jusque dans les parois dorsale et ventrale du pharynx. Sa disposition est donc bien celle d'un tissu nodal.

Il nous a paru curieux de rencontrer un tel tissu hors du cœur, mais dans un muscle dont le mode de contraction se rapproche du muscle cardiaque par l'automaticité et la synchronisation de sa contraction et on sait le rôle que joue le tissu nodal du cœur dans ces particularités mêmes de son fonctionnement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structures gauches en série cyclohexanique.* Note (*) de Mlle **Marie-Madeleine Claudon**, MM. **Raymond Cornubert**, **Hubert Lemoine** et **René Malzieu**.

Trois diméthylcyclohexanones se présentent sous des formes jusqu'ici privilégiées qui doivent être biéquatoriales selon la représentation en chaise du cyclohexane.

La 2.5-diméthylcyclohexanone-1 a été préparée par huit méthodes qui ont fait aboutir au même stéréoisomère d'oxime F 110° et cette cétone n'a pu être inversée (1).

Une opinion sur sa stéricité ne pouvant être acquise en utilisant des techniques à conclusions nécessaires, car les stéréoisomères *cis* et *trans* sont dédoublables et chacun d'eux conduit à deux alcools, il a fallu avoir recours à d'autres critéres. La règle de von Auwers sur laquelle repose la détermination de la constitution stérique des diméthylcyclohexanes ayant acquis une bien plus grande sécurité d'emploi que précédemment (2), nous nous sommes dirigés vers les 1-4-diméthylcyclohexanes. Malheureusement la réduction au platine n'a pas réussi; nous avons par suite fait usage de la méthode de Kishner-Wolf. En chauffant la semicarbazone de cette cétone en présence d'éthylate de sodium, il a été obtenu un 1.4-diméthylcyclohexane répondant aux constantes suivantes : É 119° (*c*); d_0^{20} 0,7643; n_D^{20} 1, 4237 qui sont très voisines de celles du carbure *trans*.

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(1) R. Cornubert et R. Malzieu, *Bull. Soc. chim.*, 1953, p. 375.

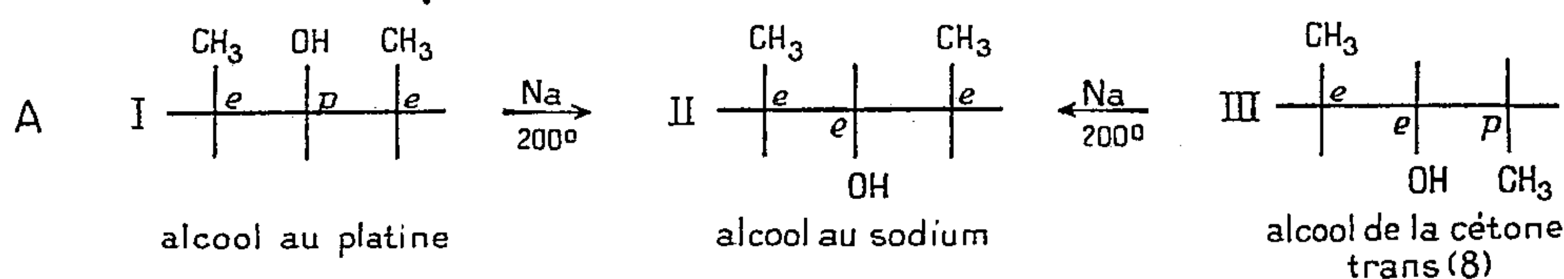
(2) *Voir* les faits mentionnés dans notre précédente Note, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1471.

De la même manière, la 2.3 diméthylcyclohexanone-1 n'a pu être épimérisée ([3]) et la cétone ainsi isolée, d'oxime F 113°, a engendré, toujours par la méthode de Kishner-Wolf, un 1.2-diméthylcyclohexane de constantes : É 124° (c); d_0^{20} 0,7772; n_D^{20} 1,4289 très voisines de celles de l'isomère *trans*.

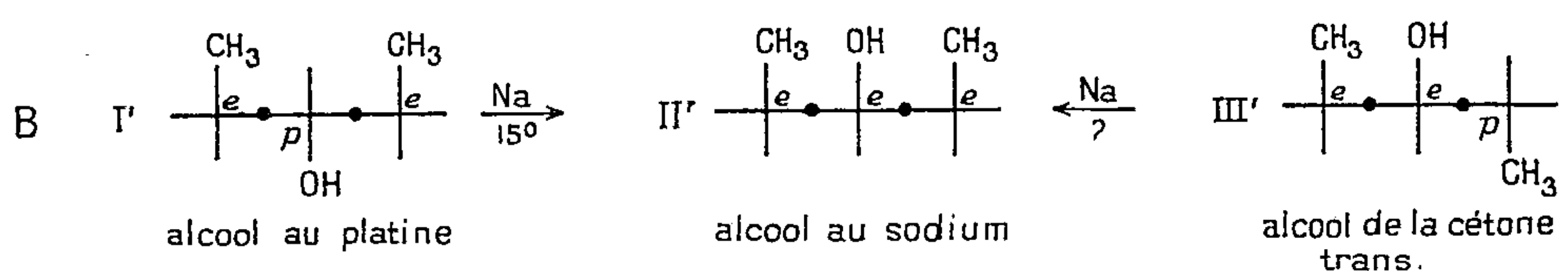
Il fallait cependant se demander si le chauffage violent en milieu alcalin n'avait pas provoqué une transposition. Pour acquérir une opinion à ce point de vue la semicarbazone de la *cis*-3-5-diméthylcyclohexanone-1 a été également transformée en carbure par la méthode de Kishner-Wolf, et cette cétone a donné le même carbure *cis* que par la méthode de réduction directe au platine ([2]) : E 121-121°,5; d_4^{20} 0,7672; n_D^{20} 1,4245.

Dans cet esprit nous aurions voulu réaliser la même opération avec la *trans*-3.5-diméthylcyclohexanone-1, mais ainsi qu'il a déjà été indiqué ([4]) nous n'avons jamais pu atteindre ce stéréoisomère contrairement à von Braun et Haensel ([5]) qui paraissent en avoir obtenu une petite quantité en mélange, mais pas à l'état de pureté. Cependant Skita et Faust ([6]) décrivent cette cétone *trans* et l'alcool qui s'y rattache. En dehors de critiques expérimentales, les résultats de ces auteurs appellent de notre part les remarques suivantes.

Nous rappellerons que chez les 2.6-diméthylcyclohexanols-1, dérivés *bis*-1.2, on observe les épimérisations que rendent les schémas ([7])



et que, par extrapolation, on devrait noter les transpositions suivantes chez les 3.5-diméthylcyclohexanols-1, dérivés *bis*-1.3, la transposition I' → II' ayant été réalisée à froid sous l'influence du sodium ([9]) :



([3]) R. Cornubert et R. Malzieu, *Bull. Soc. chim.*, 1953, p. 672.

([4]) R. Cornubert, R. André et P. Hartmann, *Bull. Soc. chim.*, (5e série), 15, 1948, p. 863; R. Cornubert et Cl. Kaziz, *Bull. Soc. chim.*, 1952, p. 981.

([5]) *Ber.*, 59, 1926, p. 1999.

([6]) *Ber.*, 72, 1939, p. 1127.

([7]) R. Cornubert, P. Anziani, A. Aubry, P. Hartmann et M. Lemoine, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 17, 1950, p. 631.

([8]) R. Cornubert, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 42.

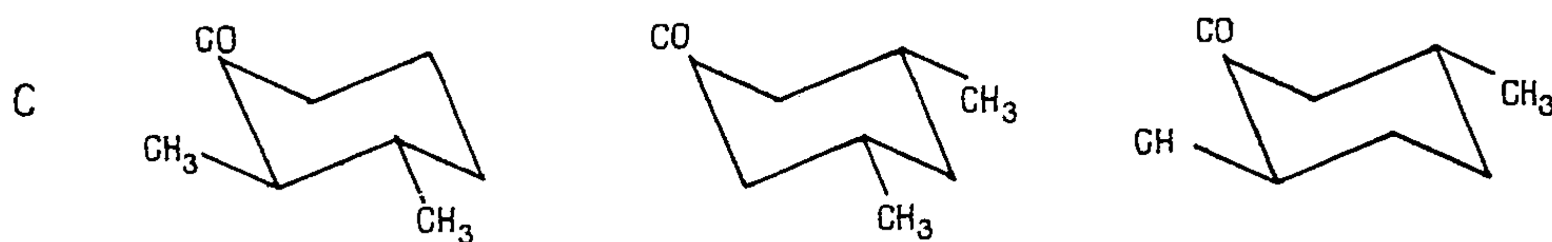
([9]) R. Cornubert et P. Hartmann, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 15, 1948, p. 867.

c'est-à-dire que l'alcool au sodium triéquatorial (II'), devrait être le plus stable et par conséquent constituer celui qui manifeste la moindre chaleur de combustion. Or Skita et Faust (*loc. cit.*) donnent à ce point de vue les nombres suivants :

Leurs formules (de 1939).				Chaleur de combustion (cal/g).	μ.
CH_3 en 3.	OH en 1.	CH_3 en 5.	Formules nouvelles.		
c	*c*	*c*	(I')	9333	1,31 D.
c	*t*	*c*	(II')	9220	1,82
c	*c*	*t*	(III')	9147	1,85

D'ailleurs, sous l'influence du sodium à 80°, on observe la transposition du 3-méthylcyclohexanol-1 obtenu par la méthode au platine en l'isomère préparable par la technique au sodium ([10]), et Skita et Faust ([11]) ont fait connaître que les chaleurs de combustion de ces deux alcools sont respectivement 9119,2 ± 7 pour le premier et 9073 ± 7 pour le second. La transposition se fait donc ici dans l'ordre thermique voulu et en conséquence l'extrapolation de la transposition (III) → (II) au cas (III') → (II') conduirait pour le corps (III') à une propriété inattendue si l'on considère la chaleur de combustion que lui attribuent Skita et Faust. Nous reprenons par suite la vérification de la nature des dérivés *trans* de ces derniers.

Dans tous les cas, et sous réserve d'une éventuelle transposition qui donne actuellement lieu à de nouvelles recherches, l'existence jusqu'ici privilégiée de la forme *trans* des cétones 2.3 et 2.5-diméthylées ainsi que de la forme *cis* de la cétone 3.5-diméthylée, est en harmonie avec la représentation en chaise du noyau cyclohexanique, car ces trois formes constituent ou des formes biéquatoriales ou des formes bipolaires. Pour mettre ces résultats en accord avec les travaux de Hassel, nous admettrons qu'il s'agit des formes biéquatoriales :



([10]) M[lle] Claudon, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 17, 1950, p. 627.

([11]) *Ber.*, 64, 1931, p. 2878.

BOTANIQUE GÉNÉRALE. — *La théorie du télome est-elle conforme à la constitution et à l'évolution des plantes vasculaires.* Note de M. **Paul Becquerel.**

La théorie du télome, comme celle du mériphyte se ramène à un assemblage d'axes modifiés au cours de la phylogénèse pour former les diverses parties des plantes vasculaires. Elle ne peut plus s'appuyer sur les Rhynia fossiles du Dévonien réduites par leur milieu, considérées à tort comme les plus primitives. Pour connaître la constitution des plantes actuelles, nous n'avons que leur ontogénie.

« On a établi de plus en plus dans ces derniers temps, nous dit William Zimmermann dans son remarquable traité de Phylogénie, que l'ensemble des formes des plantes vasculaires actuelles avec leurs racines, tiges, feuilles, appareils de reproduction, provient d'un organisme fondamental unique, le télome formant à l'origine le corps des Rhyniacées fossiles du Dévonien moyen et inférieur. Nous pouvons suivre au cours des âges les processus phylogéniques de ses transformations » ([1]). Selon cette conception, la première plante vasculaire la plus simple aurait été un corps axial cylindrique d'une longueur de quelques centimètres sur 5 mm de diamètre se divisant dichotoniquement en branches, les unes terminées par des sporanges contenant des spores et les autres nues servant à la photosynthèse. Ce corps axial appelé improprement tige, était à sa base enlisé dans la vase, formant un pseudo-rhizome muni de poils absorbants. Il n'y avait donc dans cette plante ni feuilles, ni racines, ni tiges véritables comme sont constituées les Ptéridophytes, les Ptéridospermées, les Spermaphytes évoluées. Admirablement conservées dans la silice, les *Rhynia* et *Hornea* ont été découvertes par Kidston et W. Lang en 1917-1921, au milieu du vieux grès rouge de Rhynie en Écosse. L'appareil vasculaire est un simple cordon centrique présentant des vaisseaux annelés spiralés entourés d'un cercle de tubes libériens indistincts. Zimmermann appelle télomes et syntélomes les branches fertiles et phylloïdes et symphylloïdes les branches nues. C'est avec ces télomes sporifères ou nus, c'est-à-dire avec un assemblage d'axes modifiés et diversement combinés par la phylogenèse qu'il va construire toutes les parties du corps des plantes vasculaires en s'appuyant sur les théories de la ramification de Potonié, ses caulomes et les cauloïdes de Lignier dont nous avons apporté ici, dans leur théorie du Péricaulome et du Mériphyte, la critique anatomique sur laquelle nous reviendrons quand il s'agira de la constitution des Fougères ([2]).

Ici nous ne considérerons que le cas des Rhyniacées sur lequel repose toute la théorie du télome. Comme beaucoup de Paléobotanistes à la suite

---

([1]) W. Zimmermann, *Die Phylogenie der Pflanzen*, 1930, Fischer, Iena, p. 58.

([2]) *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 233.

de Zimmermann s'imaginent que l'on peut rattacher leur appareil sporangifère à celle du Psilote actuel, nous faisons les remarques suivantes : les *Rhynia* n'ont pas la même évolution vasculaire du Psilote actuel, car on n'y peut distinguer dans le cordon vasculaire de leurs rameaux, la succession du bois centrique, excentrique, alterne. La distinction entre protoxylème central et métaxylème périphérique n'a aucune valeur. Leurs stomates ressemblent à ceux des sporogones des Mousses. Dans le genre *Hornea*, le sporogone a une columelle comparable à celle du sporogone des Hépathiques actuelles, enfin il est impossible de passer sans des hypothèses invraisemblables de l'appareil sporangifère, des *Rhynia* à celui du Psilote. On comprend l'embarras des classificateurs qui en ont fait tour à tour des Thallophytes et des Cryptogames vasculaires, des Bryophytes ancestrales qui auraient eu tendance à se vasculariser. D'autre part, on ne connaît pas le gamétophyte de cette plante et l'embryogénie de son sporophyte. On constate que vivant sur le rivage des lagunes saumâtres, ces plantes sont des saprophytes, que le milieu aurait dégradées. Elles auraient perdu une grande partie de leur vascularisation typique, comme nos lentilles d'eau. Qui aurait pensé que notre *Wolffia arhiza* sans tige, ni racines, ni feuilles, réduite par le milieu et remplacée par un thalle invasculaire, serait une Monocotylédone, si on ne l'avait vu fleurir ni former une graine ? Enfin deux constatations capitales d'ordre paléobotanique nous empêchent de considérer les *Rhynia* comme les plantes vasculaires les plus primitives d'où seraient sortis tous les autres groupes au cours de l'évolution. La première, c'est qu'on l'a trouvée dans le Dévonien moyen, mélangée à beaucoup d'autres plus évoluées, telles des Astéroxylacées, des Pseudosporochnées, des Équisétinées, comme le *Calamophyton primævum*, le *Hyenia elegans*, le *Paleopitys Milleri* et des Fougères cladoxylées.

La deuxième, c'est que près de 100 millions d'années avant, dans le Silurien supérieur, la flore aujourd'hui mieux connue, nous montre la coexistence de végétaux de deux souches différentes, *Psilophyta* et *Lycopsida* dont les représentants sont encore plus différenciés que les *Rhynia*, avec feuilles, tiges, racines. Cela rend possible la présence des *Sphenopsida* et des *Pteropsida*. Les plus anciennes Lycopodiales, les *Baragwanathia* découvertes par Lang et Cookson dans le Silurien supérieur d'Australie, avaient des feuilles simples uninervées, des rhizomes et des racines. L'évolution vasculaire débutait avec le bois centripète alternant avec le liber et elle se terminait avec le bois centrifuge superposé au liber.

Elles étaient donc beaucoup plus évoluées que les *Rhynia*. D'ailleurs à cette époque on ne pouvait pas encore retrouver l'origine des plantes vasculaires, leurs phylums distincts bien séparés se poursuivant parallèlement. C'est pourquoi il n'y a pas lieu de s'étonner que MM. M. R

Krausel et Reddlich aient découvert, en 1924, dans le Précambrien supérieur de la Bohême, un *Archæoxylon Krasseri*. A. C. Seward et W. Zimmermann *prétextaient que l'âge précambrien n'avait pas été prouvé*. J'ai écrit en 1930 aux auteurs de cette découverte pour avoir des détails complémentaires. Ils m'ont répondu aussitôt que l'échantillon présentait des vaisseaux aux ponctuations aréolées, mais on ne pouvait savoir s'il appartenait à une Psilophytale ou à une Pteridospermée. « *L'âge algonkien des schistes de Mratim où ils l'avaient trouvé, était indiscutable.* » Maintenant, si à partir d'un certain âge des roches précambriennes, nous ne pouvons pas trouver des traces fossiles de plantes vasculaires terrestres, c'est parce que, comme l'avait indiqué le grand géologue Haug, les formations continentales sont de plus en plus effacées et que les sédiments même marins, ont été complètement recristallisés par le métamorphisme. La phylogénie déjà si précaire des plantes et des animaux sera impossible à reconstituer pendant les trois premiers quarts de l'évolution, 1500 millions d'années environ selon les géophysiciens. Pour l'entrevoir, nous n'aurons qu'une ressource c'est de l'éclairer par l'ontogénie des espèces vivantes. Or celle-ci, nous ne pouvons l'effectuer d'une façon précise, qu'avec l'aide de l'anatomie dynamique, la seule susceptible de nous montrer toutes les étapes de leur constitution à partir de l'œuf.

M. **Arnaud Denjoy** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le Bureau de l'Académie les deux derniers fascicules de mon Ouvrage intitulé *L'Énumération transfinie*.

Les trois premiers fascicules, précédemment parus, tendaient à faire pénétrer dans l'esprit des mathématiciens cette conviction que les nombres transfinis servant à marquer les rangs des éléments dans les ensembles bien ordonnés dénombrables devaient être tenus pour une partie intégrante de l'Analyse classique, au même titre que la totalité des nombres réels formant le continu arithmétique.

Le troisième fascicule que voici groupe sous le nom d'*Études complémentaires sur l'ordination*, divers exposés relatifs aux ensembles finis, aux ensembles mélangés, insérés, rangés, au problème de Souslin, aux types d'ordination des ensembles de toute puissance.

Dans le dernier fascicule, deux Notes traitent des sujets dits *controversés*, touchant aux fondements logiques et philosophiques des mathématiques modernes. Dans la première Note, sous le titre *Autour du théorème de Zermelo*, l'axiome du choix, la nature des nombres transfinis de toute classe sont discutés. Dans la seconde *Le concevable, le définissable, l'existant parmi les nombres et les ensembles*, sont étudiées les conditions générales, et les conditions spéciales aux mathématiques, où se déroule le

travail de penser, celles qui s'imposent à la validité d'une définition, celles qui sont requises pour l'existence admissible et non point purement nominale des objets.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie la *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs pour l'an* 1955, publiée par le Bureau des Longitudes.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Charles Dufraisse** : *Les constantes physiques des composés organiques cristallisés. Essai de stœchiométrie*, par Jean Timmermans.

PLIS CACHETÉS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 10 janvier 1944 et enregistré sous le nº 11 949, est ouvert par M. le Président.

Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Géographie et Navigation.

CORRESPONDANCE.

M. **Louis Royer**, élu Correspondant pour la Section de minéralogie, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. **Félix Trombe** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Victor Thébault. *Tétraèdres supplémentaires*, in *Mathesis, Recueil mathématique à l'usage des Écoles spéciales et des Établissements d'instruction moyenne*. Tome LXII.

2° Fernand Pincemaille. *Nomogrammes à alignement et fonctions de deux variables indépendantes*.

3° Ordre national des médecins. *Guide pratique d'exercice professionnel à l'usage des médecins*. Nouvelle édition mise à jour.

4° *Proceedings of the symposium on the biochemical and structural basis of morphogenesis*. Organized by the embryological section of the international Union of biological sciences, with financial assistance of U. N. E. S. C. O., the Rockefeller Foundation and the Netherlands Government.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les groupes simples localement compacts.* Note (*) de M. **Jean Poncet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

4. Théorème. — *Soit* G *un groupe localement compact et connexe, métrique et séparable, ne possédant d'autre représentation que banale dans un groupe compact. Soit* $H^* = G/H$ *un espace homogène compact possédant une mesure invariante par* G : *il existe deux trajectoires* OZx_0, $HZ^{-1}x_0$ *de réunion dense dans* H^* ($x_0 =$ *classe de* H, $Z \subset G$).

Démonstration. — H^* est aussi métrique et séparable. Soient M_1 l'ouvert du lemme 3, $\{B_i\}$ un ensemble dénombrable dense dans M_1, $\{V_{ik}\}$ un système fondamental dénombrable de voisinages de B_i : les HV_{ik} sont denses dans M_1 d'après 3, leur intersection également d'après Baire. Or celle-ci se compose de trajectoires dont l'adhérence contient tous les B_i, donc de trajectoires denses dans M_1. Soit HZx_0 l'une d'elles : la trajectoire symétrique $HZ^{-1}x_0$ est dense dans M_2, car les complémentaires de HZx_0 et de $HZ^{-1}x_0$ dans M_1 resp. M_2 sont symétriques l'un de l'autre et ont donc simultanément un intérieur vide. Le théorème 4 est ainsi démontré.

5. Théorème. — *Soit* G *localement compact, simple et connexe : il existe dans* G *un sous-groupe dense engendré par un nombre fini d'éléments, dont tous sauf un éventuellement peuvent être choisis dans un sous-groupe dense quelconque.*

Démonstration. — On peut supposer G non compact. Si G est compact, il est de Lie ([1]), G ne possède alors aucune représentation non banale dans un groupe compact, et donc satisfait à la condition du lemme 2.

Soit D′ le commutateur d'un sous-groupe dense D quelconque : D′ est dense dans G. Soit V un voisinage compact de l'unité; il existe des $X_i \subset D' \cap V^2$ en nombre fini tels que $V^2 \subset \bigcup_i VX_i$. Si H_1 désigne le sous-groupe engendré par les X_i, il vient $V^2 \subset VH_1$, d'où l'on conclut par récurrence que $V^{n+1} \subset VH_1$ pour $n > 0$, donc que $G = VH_1$.

Les X_i sont des produits finis d'éléments de la forme $Y_k Y_k^{-1} Z_l^{-1}$ où les Y_k et les Z_l sont des D en nombre fini. Soient H_2 le sous-groupe engendré par les Y_k et les Z_l et H le commutateur fermé de $\overline{H}_2$. On a $H_1 \subset H \subset \overline{H}_2$, $G = VH = VH_2$, et $H^* = G/H$ est compact. G est unimodulaire comme groupe simple, H l'est aussi comme commutateur fermé d'un groupe $\overline{H}_2$: H^* possède donc une mesure invariante([2]). G est métrique([3]) donc aussi séparable puisqu'il est localement compact

(*) Séance du 11 janvier 1954.

([1]) *Voir* alors M. Kuranishi, *Nagoya Math. J.*, 2.

([2]) *Cf.* A. Weil, *L'intégration dans les groupes, topologiques* chap. II, n° 9.

([3]) A. M. Gleason, *Duke Math.* J. 19, lemme 19.

et connexe. G, H, H^* satisfont donc aux conditions du théorème 4. Soit $Z \subset G$ l'élément du théorème 4 : $HZH \cup HZ^{-1}H$ est dense dans G, $\overline{H}_2 Z \overline{H}_2 \cup \overline{H}_2 Z^{-1} \overline{H}_2$ est dense *a fortiori*. Finalement les Y_k, $Z_l \subset H_2 \subset D$ et Z engendrent un sous-groupe dense dans G ce qui démontre le théorème 5.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une nouvelle classe de fonctions presque-périodiques*. Note de M. **Raouf Doss**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $f(x)$ une fonction de période 2π, intégrable R et soit ξ un nombre tel que $\xi/2\pi$ soit irrationnel. Posons

$$M = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} f(x)\,dx.$$

D'après un théorème classique de H. Weyl, $f(x)$ possède la propriéte suivante :

Propriété W. — A tout $\varepsilon > 0$ on peut associer un entier n tel que

$$\left|\frac{1}{n}\sum_{l=0}^{n-1} f(x+l\xi) - M\right| < \varepsilon$$

quel que soit x.

Considérons la propriété suivante, plus générale :

Propriété $(2\pi, R)$. — A tout $\varepsilon > 0$ on peut associer un entier n et un nombre $\delta > 0$ tels que

$$\left|\frac{1}{n}\sum_{l=0}^{n-1} f(x_l+l\xi) - M\right| < \varepsilon$$

pourvu que

$$|x_i - x_j| \leq \delta \pmod{2\pi} \qquad (i, j = 0, 1, \ldots, n-1).$$

Nous avons le théorème suivant :

THÉORÈME 1. — *Pour que la fonction $f(x)$, de période 2π, soit intégrable* R, *il faut et il suffit qu'il existe deux nombres ξ et* M *possédant la propriété* $(2\pi, R)$.

La propriété $(2\pi, R)$ convenablement étendue va nous permettre de définir une nouvelle classe de fonctions presque-périodiques, la classe (p. p. R).

Définition. — Une fonction réelle $f(x)$ définie dans $(-\infty, \infty)$ sera appelée presque-périodique R si l'on peut trouver deux nombres ξ et M possédant la propriété suivante :

Propriété (p. p. R). — A tout $\varepsilon > 0$ on peut associer un entier n, un nombre $\delta > 0$ et des nombres positifs $\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_m$ tels que

$$\left|\frac{1}{n}\sum_{l=0}^{n-1} f(x_l+l\xi) - M\right| < \varepsilon$$

pourvu que

$$|x_i - x_j| \leq \delta \pmod{\pi_k} \qquad (i, j = 0, 1, \ldots, n-1;\ k = 1, 2, \ldots, m).$$

THÉORÈME 2 (théorème d'approximation). — *Pour que la fonction réelle $f(x)$ soit presque-périodique* R *il faut et il suffit qu'à chaque* $\varepsilon > 0$ *on puisse associer deux polynomes trigonométriques* $p(x)$, $q(x)$ *tels que*

(i) $$p(x) \leq f(x) \leq q(x),$$

(ii) $$\mathfrak{M}\{q(x) - p(x)\} \leq \varepsilon.$$

GÉOMÉTRIE. — *La connexion des variétés fibrées.*
Note de M. **Shôshichi Kobayashi**, présentée par M. Joseph Pérès.

Définition de la connexion infinitésimale de la variété fibrée et son existence. Des relations entre le groupe d'holonomie et la structure de la variété fibrée.

1. Soit V une variété réelle différentiable. Nous désignerons par T(V) l'espace des vecteurs tangents à V. Si G est un groupe de Lie d'automorphismes de V avec la loi de transformation $f: G \times V \to V$, alors T(G) est un groupe de Lie opérant sur T(V), sa loi de transformation étant $df: T(G) \times T(V) \to T(V)$ (1). Cela posé, soit $E(B, \pi, F, G)$ une variété fibrée (localement triviale), à groupe structural de Lie G, de base B, de fibre F et de projection π. Alors, T(E), (T(B), $d\pi$, T(F), T(G)) est aussi une variété fibrée que nous appellerons la variété fibrée tangente à E.

2. *Variété fibrée principale à droite (à gauche).* — Pour $x \in B$, soit G_x^* (resp. $^*G_x$) un ensemble de toutes les applications $\Phi_{\alpha.g}(x): F \to F_x$ (resp. $\Phi_{\alpha.g}^{-1}$) définies par $\xi \to \Phi_\alpha(x, g(\xi))$, $\xi \in F$, $y \in G$, Φ_α étant la fonction coordonnée d'un voisinage U_α contenant x.

Évidemment G_x^* et $^*G_x$ ne dépendent que de x:

$$E^* = \bigcup_x G_x^* \left(\text{resp. } {}^*E = \bigcup_x G_x\right)$$

est par définition la variété fibrée principale à droite (resp. gauche) associée à E (2).

THÉORÈME 1. — *Les variétés fibrées* $T(E^*)$ *et* $T(E)^*$ [*resp.* $T(^*E)$ *et* $^*T(E)$] *sont équivalentes.*

3. *Connexion infinitésimale.* — On sait que T(G) opère à gauche sur $^*T(E)$, et que *a fortiori* G, sous-groupe de T(G), opère sur $^*T(E)$; cette opération de G définit la variété quotient $^*T(E)/G$, qui est une variété fibrée à groupe

(1) df est la différentielle de l'application f. *Cf.* Chevalley, *Theory of Lie groups*, Princeton, 1946. Notons que T(G) est une extension du groupe $\mathfrak{g}$.

(2) La variété fibrée principale à droite est ce qu'on appelle seulement la variété fibrée principale.

structural T(G) ([3]), de base T(B) et de fibre $\mathcal{G}$, algèbre de Lie de G. La connexion infinitésimale de E est par définition la section *linéaire* ([4]) différentiable de la variété fibrée *T(E)/G ($\cong$ T(*E)/G). La fibre de T(*E)/G étant contractile en un point, nous avons le

THÉORÈME 2. — *Il existe toujours une connexion infinitésimale de* E.

4. *Groupe d'holonomie.* — D'une manière évidente, la connexion de E donne une application $\gamma : T(E) \to T(F)$ [modulo G, G opérant sur T(F)]. Cela posé, soit $\varphi : I \to E$ ([5]) un chemin différentiable par morceaux ([6]), autrement dit, une section le long du chemin $\pi(\varphi)$ de B. φ est dit parallèle le long du $\pi(\varphi)$, si $\gamma \circ d\varphi(\tau) \in F$ ([7]) pour tout $\tau \in T(I)$ qui a le sens. On définit, comme ordinaire, le groupe d'holonomie Ψ_x et celui restreint ρ_x ([8]). Et on a les

THÉORÈME 3. — Ψ_x *est un sous-groupe (non nécessairement fermé) de* G. ρ_x *est un sous-groupe connexe par arc de* G, *par conséquent un groupe de Lie.*

THÉORÈME 4. — *Pour que le groupe structural* G *de* E *puisse être réduit à un sous-groupe* H *de* G, *il faut et il suffit qu'il existe une connexion de* E *dont le groupe d'holonomie est contenu dans* H.

COROLLAIRE 1. — *La variété réelle* V *à dim* $2m$ (*resp.* $4m$) *admet une structure presque complexe (resp. presque quaternionienne), si et seulement si* V *admet une connexion affine dont le groupe d'holonomie homogène est contenu dans un sous-groupe de* GL($2m$, R) *conjugué à* GL(m, C) [*resp. à* GL(m, Q)].

COROLLAIRE 2. — *Si une variété* V *admet des champs* k_i*-plans* ($i = 1, \ldots, r$), *qui sont linéairement indépendants en chaque point de* V, *alors il existe une connexion affine de* V, *dont le groupe d'holonomie homogène laisse invariants les champs de* k_i*-plans donnés. De plus, il existe une telle connexion euclidienne (avec torsion).*

GÉOMÉTRIE. — *Sur l'algèbre d'holonomie d'un espace homogène riemannien.*

Note de M. **KATSUMI NOMIZU**, présentée par M. Joseph Pérès.

Irréductibilité d'un espace homogène riemannien G/H. Détermination algébrique de l'algèbre de Lie du groupe d'holonomie homogène restreint de G/H dans le cas essentiel.

1. Nous reprenons la question de l'irréductibilité d'un espace homogène riemannien G/H. Dans la démonstration du théorème 1 de la Note précé-

---

([3]) En général T(G) n'est pas effectif sur la fibre $\mathfrak{g}$, pour être précis, il faut le remplacer par un groupe quotient de T(G).

([4]) Cela signifie « linéaire sur tout espace tangent à un point de B ».

([5]) I désigne l'intervalle (0,1).

([6]) Nous ne répétons plus « différentiable par morceaux ».

([7]) D'une manière naturelle, F est une sous-variété de T(F).

([8]) *Cf.* A. LICHNEROWICZ et A. BOREL, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1835.

dente (1), nous considérons maintenant la décomposition de l'espace tangent $\mathfrak{t} = \mathfrak{t}_0 + \mathfrak{t}_1 + \ldots + \mathfrak{t}_r$ par le groupe d'holonomie homogène restreint σ ayant la même propriété, c'est-à-dire, $\mathfrak{t}_0$ est le plus grand sous-espace de $\mathfrak{t}$ sur lequel σ est trivial, chaque $\mathfrak{t}_i (1 \leqq i \leqq r)$ irréductible et tous les $\mathfrak{t}_i (0 \leqq i \leqq r)$ sont deux à deux orthogonaux. Cette décomposition est unique (2). On peut alors démontrer, par un raisonnement analogue à celui de (3), que chaque $\mathfrak{t}_i (0 \leqq i \leqq r)$ est invariant par les transformations du groupe linéaire d'isotropie connexe $\widetilde{H}_0$. On en déduit

THÉORÈME 1. — *Soit* G/H *un espace homogène riemannien à* $\widetilde{H}_0$ *irréductible. Si* G/H *n'est pas localement euclidien, alors son groupe d'holonomie homogène restreint est irréductible.*

2. Nous étudierons l'algèbre d'holonomie (algèbre de Lie du groupe d'holonomie homogène restreint) d'un espace homogène riemannien G/H.

D'une façon plus générale, soit G/H un espace homogène réductif muni d'une connexion affine invariante par G (4). Quand on choisit une décomposition de l'algèbre de Lie $\mathfrak{g} = \mathfrak{t} + \mathfrak{h}$, $\widetilde{H}\mathfrak{t} \subset \mathfrak{t}$, la connexion affine invariante donnée est déterminée par une fonction de connexion α sur $\mathfrak{t} \times \mathfrak{t}$, et le tenseur de courbure R est exprimé par

$$R(X, Y) = [\rho(X), \rho(Y)] - \rho([X, Y]_{\mathfrak{t}}) - ad([X, Y])_{\mathfrak{h}} \qquad \text{pour } X, Y \in \mathfrak{t},$$

où $\rho(X)$ désigne la transformation linéaire de $\mathfrak{t}$ dans lui-même définie par $\rho(X)Z = \alpha(X, Z)$, $Z \in \mathfrak{t}$. La dérivée covariante de R par rapport à Z est donnée par $(\nabla_Z . R)(X, Y) = [\rho(Z), R(X, Y)] - R(\rho(Z)X, Y) - R(X, \rho(Z)Y)$, et il en est de même pour les dérivées covariantes successives. *L'algèbre d'holonomie est alors la plus petite algèbre de Lie* $\mathfrak{h}^*$ *d'endomorphismes de* $\mathfrak{t}$ *telle que* $(a) R(X, Y) \in \mathfrak{h}^*$ *pour tous* $X, Y \in \mathfrak{t}$ *et* $(b) [\rho(X), \mathfrak{h}^*] \subset \mathfrak{h}^*$ *pour tout* $X \in \mathfrak{t}$ (5).

Supposons maintenant que l'algèbre d'holonomie $\mathfrak{h}^*$ satisfasse à la condition (N) : *le normalisateur de* $\mathfrak{h}^*$ (*dans l'algèbre de Lie des endomorphismes de* $\mathfrak{t}$) *coïncide avec* $\mathfrak{h}^*$. Dans ce cas, la condition (*b*) entraîne que $\rho(X)$ appartient à $\mathfrak{h}^*$. Au moyen de l'expression de R, on voit que $ad([X, Y])_{\mathfrak{h}}$ appartient aussi à $\mathfrak{h}^*$. On en déduit facilement que $\mathfrak{h}^*$ est engendrée par $\rho(X)$ $(X \in \mathfrak{t})$ et par $ad(\mathfrak{h}_1)$, où $\mathfrak{h}_1$ est le sous-espace (en fait un idéal) de $\mathfrak{h}$ formé par les éléments de la forme $[X, Y]_{\mathfrak{h}}$ $(X, Y \in \mathfrak{t})$.

3. Soit G/H un espace homogène d'un groupe de Lie connexe G à H

(1) K. NOMIZU, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1386.

(2) G. DE RHAM, *Comm. Math. Helv.*, 26, 1952, p. 328-344. Aussi, A. BOREL et A. LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1835.

(3) K. NOMIZU, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1308.

(4) K. NOMIZU, *Invariant Affine Connections on Homogeneous Spaces* (à paraître dans l'*Amer. Journ. Math.*).

(5) Cette remarque, due à M. Chevalley, est facile à établir.

compact. Si $\widetilde{H}_0$ est irréductible, alors il existe sur G/H une métrique riemannienne définie-positive invariante par G qui est déterminée à une constante près. La connexion riemannienne induite est donc unique ([6]). Nous déterminons l'algèbre d'holonomie dans le cas essentiel.

Si G/H n'est pas localement euclidien, on sait que son groupe d'holonomie homogène restreint σ est irréductible. D'après un résultat de Borel et Lichnerowicz, l'algèbre d'holonomie $\mathfrak{h}^*$ satisfait à la condition (N) si G/H n'est pas kählérien ([7]). Si G/H est kählérien à courbure de Ricci non nulle, il est hermitien symétrique ([8]).

THÉORÈME 2. — *Soit* G/H *un espace homogène riemannien non localement euclidien à* $\widetilde{H}_0$ *irréductible. S'il n'est pas kählérien, l'algèbre d'holonomie est engendrée par* $\rho(X)$, $X \in \mathfrak{t}$, *et par* $\mathrm{ad}(\mathfrak{h}_1)$, *la notation étant celle du paragraphe* 2. *S'il est kählérien à courbure de Ricci non nulle, il est hermitien symétrique et l'algèbre d'holonomie est isomorphe à* $\mathrm{ad}(\mathfrak{h}_1)$.

Si G est compact et si $\widetilde{H}_0$ est irréductible, il existe une décomposition convenable de l'algèbre de Lie $\mathfrak{g} = \mathfrak{t} + \mathfrak{h}$, $\widetilde{H}\mathfrak{t} \subset \mathfrak{t}$, au moyen de laquelle la connexion riemannienne invariante est donnée par $\alpha(X, Y) = (1/2)[X, Y]_{\mathfrak{t}}$ ([6]). Si de plus la courbure de Ricci est nulle, alors G/H est localement euclidien.

THÉORÈME 3. — *Soit* G/H *un espace homogène riemannien à* G *compact et à* $\widetilde{H}_0$ *irréductible. Si* G/H *n'est pas localement euclidien, l'algèbre d'holonomie est engendrée par* $\rho(X)$, $X \in \mathfrak{t}$, *et par* $\mathrm{ad}(\mathfrak{h}_1)$, *où, dans une décomposition convenable* $\mathfrak{g} = \mathfrak{t} + \mathfrak{h}$, $\rho(X)$ *est la transformation linéaire* $\rho(X)Y = (1/2)[X, Y]$ *et* $\mathfrak{h}_1$ *est le sous-espace (en fait un idéal) de* $\mathfrak{h}$ *formé par les éléments de la forme* $[X, Y]_{\mathfrak{h}}$, $X, Y \in \mathfrak{t}$.

AÉRODYNAMIQUE. — *Influence des accélérations sur la courbure des ondes de choc. I. Écoulements de révolution.* Note (*) de M. **HENRI CABANNES**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une onde de choc est attachée à la pointe d'un corps de révolution se déplaçant parallèlement à son axe dans un gaz au repos; on prouve que la courbure du choc à la pointe est une fonction linéaire de l'accélération de l'obstacle; on calcule les coefficients de cette fonction. La mesure de la courbure du choc permet ainsi de connaître l'accélération de l'obstacle, donc la résistance de l'air.

Un obstacle de révolution autour de la droite Sx, présentant une pointe en S, se déplace parallèlement à Sx dans un gaz au repos; nous désignons par $\bar{\rho}$, $\bar{p}$, $\bar{c}$, la densité, la pression, la célérité du son dans le gaz au repos; k est le

([6]) *Voir* chapitre II, 13, du Mémoire cité ([4]).

([7]) *Colloque de Strasbourg*, mai, 1953, p. 175-176.

([8]) A. LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 12.

(*) Séance du 11 janvier 1954.

rapport des chaleurs spécifiques. Le mouvement est défini par l'abscisse $\xi(t)$ du point S, mesurée dans l'espace fixe, parallèlement à Sx. Nous introduisons les forces d'entraînement d'inertie correspondant à l'accélération $-\xi''(t)$ et nous raisonnons dans un système d'axes liés à l'obstacle. Un point P est repéré par ses coordonnées polaires $r = \mathrm{SP}$, $\theta = (\overrightarrow{Sx}, \overrightarrow{SP})$. Nous supposons le demi-angle au sommet de l'obstacle θ_S et le nombre de Mach $M = -\xi'(t)/\bar{c}$ choisis de façon qu'une onde de choc soit attachée à la pointe de l'obstacle; les composantes $u(r, \theta, t)$, $v(r, \theta, t)$ de la vitesse sur les directions θ et $\theta + (\pi/2)$, la densité $\rho(r, \theta, t)$ et la pression $p(r, \theta, t)$ vérifient un système de quatre équations aux dérivées partielles du premier ordre.

Les fonctions

$$u_0(\theta, t) = \frac{u(o, \theta, t)}{\bar{c}}, \qquad v_0(\theta, t) = \frac{v(o, \theta, t)}{\bar{c}},$$

$$\rho_0(\theta, t) = \frac{\rho(o, \theta, t)}{\bar{\rho}} \qquad \text{et} \qquad p_0(\theta, t) = \frac{p(o, \theta, t)}{\bar{p}}$$

vérifient les équations des écoulements coniques de révolution, tandis que les fonctions

$$\bar{c}.u_1(\theta, t) = \left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=0}, \qquad \bar{c}.v_1(\theta, t) = \left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)_{r=0},$$

$$\bar{\rho}.\rho_1(\theta, t) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial r}\right)_{r=0}, \qquad \bar{p}.p_1(\theta, t) = \left(\frac{\partial p}{\partial r}\right)_{r=0}$$

vérifient les équations aux variations suivantes :

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial u_1}{\partial \theta} v_0 + u_1 u_0 - v_1 v_0 + \dfrac{1}{k}\dfrac{p_1}{\rho_0} = -\dfrac{1}{\bar{c}}\dfrac{\partial u_0}{\partial t} - \cos\theta\,\dfrac{\xi''(t)}{\bar{c}^2}, \\ \dfrac{\partial v_1}{\partial \theta} v_0 + u_1 v_0 + v_1\left(\dfrac{\partial v_0}{\partial \theta} + 2u_0\right) + \dfrac{1}{k}\left(\dfrac{1}{\rho_0}\dfrac{\partial p_1}{\partial \theta} - \dfrac{\rho_1}{\rho_0^2}\dfrac{\partial p_0}{\partial \theta}\right) = -\dfrac{1}{\bar{c}}\dfrac{\partial v_0}{\partial t} + \sin\theta\,\dfrac{\xi''(t)}{\bar{c}^2}, \\ \dfrac{\partial}{\partial \theta}\{(\rho_1 v_0 + \rho_0 v_1)\sin\theta\} + 3(\rho_1 u_0 + \rho_0 u_1)\sin\theta = -\dfrac{\sin\theta}{\bar{c}}\dfrac{\partial \rho_0}{\partial t}, \\ u_0\left(\dfrac{p_1}{p_0} - k\dfrac{\rho_1}{\rho_0}\right) + v_0\dfrac{\partial}{\partial \theta}\left(\dfrac{p_1}{p_0} - k\dfrac{\rho_1}{\rho_0}\right) = -\dfrac{1}{\bar{c}}\dfrac{\partial \operatorname{Log} p_0}{\partial t} + \dfrac{k}{\bar{c}}\dfrac{\partial \operatorname{Log} \rho_0}{\partial t}. \end{cases}$$

Les équations (1) ne contenant pas les dérivées par rapport au temps des fonctions inconnues s'intègrent (numériquement) comme des équations différentielles. Sur l'onde de choc $\theta = \theta_w(t) + r/2\,\mathrm{R}(t) + \ldots$, sont vérifiées les équations du choc. En posant $k = 7/5$ et $\mathfrak{M}_0 = -\mathrm{M}\sin\theta_w$. On en déduit, pour les fonctions d'indice 1, les relations suivantes :

$$(2)\quad \begin{cases} \mathrm{R}u_1 + u_0 \operatorname{tg}\theta_w + v_0 = 0, \\ \mathrm{R}v_1 - \dfrac{7}{6}u_0 + \dfrac{11}{12}v_0 \operatorname{cotg}\theta_w = \dfrac{5}{6}\dfrac{\mathfrak{M}_0^2 + 1}{\mathfrak{M}_0}\dfrac{\mathrm{R}}{\sin\theta_w}\dfrac{\xi''}{\xi'}\dfrac{\partial \theta_w}{\partial \xi'} \\ \mathrm{R}\dfrac{\rho_1}{\rho_0} = \dfrac{5}{12}\operatorname{cotg}\theta_w + \dfrac{5}{3}\dfrac{\rho_0}{\mathfrak{M}_0^2}\left(\operatorname{cotg}\theta_w + \dfrac{\mathrm{R}}{\sin\theta_w}\dfrac{\xi''}{\xi'}\dfrac{\partial \theta_w}{\partial \xi'}\right), \\ \mathrm{R}\dfrac{p_1}{p_0} = \dfrac{12}{7}\operatorname{cotg}\theta_w + \dfrac{7}{3}\dfrac{\mathfrak{M}_0^2}{p_0}\left(\operatorname{cotg}\theta_w + \dfrac{\mathrm{R}}{\sin\theta_w}\dfrac{\xi''}{\xi'}\dfrac{\partial \theta_w}{\partial \xi'}\right), \end{cases}$$

Les fonctions d'indice zéro ne dépendent du temps que par l'intermédiaire des conditions initiales; elles ont été calculées par Zdenek Kopal ([1]). On peut écrire $(\partial u_0/\partial t) = \xi''(t).(\partial u_0/\partial \xi')$, ... Les seconds membres des équations (1) sont ainsi proportionnels à l'accélération de l'obstacle et, d'après les relations (2), les fonctions d'indice 1 dépendent de façon linéaire et homogène des deux quantités $\xi''(t)$ et $1/R(t)$; on peut poser

$$u_1(\theta, t) = \frac{u_1^*(\theta, t)}{R(t)} + \xi''(t)\frac{u_1^{**}(\theta, t)}{\bar{c}^2}, \qquad \ldots.$$

Les fonctions u_1^*, v_1^*, ρ_1^*, et p_1^*, qui correspondent à l'écoulement stationnaire, ont déjà été calculées ([2]). Les fonctions u_1^{**}, v_1^{**}, ρ_1^{**} et p_1^{**} déterminent l'influence de l'accélération de l'obstacle sur le mouvement du fluide. La combinaison des équations (1) et des conditions (2) permet de calculer les valeurs, sur l'onde de choc, des dérivées par rapport à θ; on obtient par exemple

$$(3) \qquad \frac{\partial v_1^{**}(\theta_w, t)}{\partial \theta} = \frac{5(3\mathfrak{M}_0^2+1)}{6\mathfrak{M}_0(\mathfrak{M}_0^2-1)}\sin\theta_w + \frac{5(21\mathfrak{M}_0^4+2\mathfrak{M}_0^2+1)}{36\mathfrak{M}_0^3(\mathfrak{M}_0^2-1)}\cos\theta_w\,\xi'\frac{\partial\theta_w}{\partial\xi'}.$$

La formule (3) permet de déterminer, par approximation linéaire, la fonction $v_1^{**}(\theta, t)$.

En écrivant que le fluide contourne l'obstacle, on obtient la valeur du rapport des rayons de courbure au sommet $R(t)$ et $\mathcal{R}$ du choc et de l'obstacle.

$$(4) \qquad \frac{R(t)}{\mathcal{R}} = \frac{f(\theta_S, M)}{1 + \dfrac{\mathcal{R}\xi''(t)}{\bar{c}^2}g(\theta_S, M)}.$$

Pour $\theta_S = 20°$, les valeurs de la fonction g, calculées par l'approximation linéaire, sont les suivantes :

M...........	1,2175	1,2553	1,3144	1,4672	1,8714
g...........	−6,57	−0,72	0,17	0,47	0,28

A l'instant où l'onde de choc s'attache à la pointe de l'obstacle, la fonction g est infinie, si bien que R est nul; la fonction g tend vers zéro lorsque la vitesse augmente indéfiniment. D'après la formule (4) la mesure de l'accélération $\xi''(t)$ se ramène à celle du rayon de courbure $R(t)$ de l'onde attachée; on déduit de cette mesure la résultante du système des forces extérieures qui, dans le cas d'un projectile, sont constituées par les seules forces de pression.

([1]) *Tables of Supersonic Flow around Cones*. Cambridge, Massachusetts 1947.

([2]) *La Recherche Aéronautique* n° 24, 1951, p. 17-23 et *N. A. C. A. technical*, Note 2505, 1951.

RELATIVITÉ. — *Mouvements permanents d'un fluide parfait thermodynamique.* Note (*) de M. **Pham Mau Quan**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'étude des mouvements permanents est liée à la théorie des espaces-temps stationnaires. Applications à des modèles d'univers stationnaires.

1. *Définition.* — Étant donné un milieu thermodynamique en mouvement dans un domaine D_4 de la variété espace-temps V_4 de la relativité générale de métrique $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$, nous dirons que le mouvement de ce fluide est permanent si :

a. l'espace-temps riemannien associé V_4 est stationnaire ([1]) dans D_4;

b. et si le groupe d'isométries laisse invariants le vecteur vitesse $\vec{u}$, la pression p et la température θ du milieu.

Dans la suite, nous supposons choisi un système de coordonnées adapté $(x^0,\ x^i)$, c'est-à-dire que $\partial_0\, g_{\alpha\beta} = 0$, $g_{00} = \xi^2$ $\left(\xi > 0,\ \vec{\xi}\right.$ étant le vecteur générateur du groupe d'isométries$\left.\right)$.

2. Soit x un point de D_4 appartenant à la variété S d'équation $x^0 = 0$, supposée *non exceptionnelle* pour le problème de Cauchy. Nous considérons un fluide parfait thermodynamique à équation d'état

$$\rho = \varphi(p,\ \theta).$$

Sur S nous avons les équations (2)

$$(1)\qquad \chi(V^0 + k\,\partial^0\theta)\, u^0 = S^{00} + \chi p g^{00},$$

$$(2)\qquad \chi(V^0 Z + k\,\Delta_1\theta\, u^0) = \partial_\lambda\theta(S^{0\lambda} + \chi p g^{0\lambda}),$$

$$(3)\qquad \chi^2[(V^0)^2 + 2kZV^0u^0 + k^2\Delta_1\theta(u^0)^2] = g^{\lambda\mu}(S^0_\lambda + \chi p g^0_\lambda)(S^0_\mu + \chi p g^0_\mu),$$

avec

$$V^0 = (\rho + p - 2kZ)\, u^0 + k\,\partial^0\theta.$$

Nous ferons l'hypothèse : espace-temps stationnaire et

$$(4)\qquad \partial_0\theta = 0, \qquad \partial_0 q^0 = 0;$$

où $Z = u^\rho\,\partial_\rho\theta$ et où le vecteur courant de chaleur q^α est donné par

$$q^\alpha = -\,k(\partial^\alpha\theta - Z u^\alpha).$$

Mais nous conservons la dérivée $\partial_{00}\theta$ dans les calculs.

(*) Séance du 4 janvier 1954.

([1]) Sur la théorie des espaces-temps stationnaires, *voir* A. Lichnerowicz, *Cours du Collège de France*, 1952-1953, chap. VII, dont nous prenons les notations.

En dérivant les équations (1), (2), (3), (4) par rapport à la variable x^0 et faisant ensuite des combinaisons convenables, nous obtenons le système

$$\begin{aligned}
E_1 &\equiv Z\,\partial_0 u^0 - g^{00}\,\partial_{00}\theta + u^0\,\partial_0 Z = 0,\\
E_2 &\equiv u^0 \frac{\partial\varphi}{\partial p}\,\partial_0 p + (\rho + p)\,\partial_0 u^0 + k(u^0)^2\,\partial_{00}\theta - k u^0\,\partial_0 Z = 0,\\
E_3 &\equiv [g^{00} - (u^0)^2]\,\partial_0 p - W^0\,\partial_0 u^0 + k(u^0)^3\,\partial_{00}\theta - k(u^0)^2\,\partial_0 Z = 0,\\
E_4 &\equiv (\partial^0\theta - Z u^0)\,\partial_0 p - k(\Delta_1\theta - Z^2)\,\partial_0 u^0 + (\rho + p - kZ)(u^0)^2\,\partial_{00}\theta - V^0\,\partial_0 Z = 0;
\end{aligned}$$

S étant supposée non exceptionnelle ([2]), on en déduit

$$\partial_0 p = \partial_0 u^0 = \partial_{00}\theta = \partial_0 Z = 0,$$

ainsi que $\partial_0 u^i = 0$, $\partial_0 q^\alpha = 0$.

THÉORÈME. — *Pour que le mouvement d'un fluide parfait thermodynamique à équation d'état, soit permanent, il faut et il suffit que :*

a. l'espace-temps riemannien associé soit stationnaire;

b. le groupe d'isométries laisse invariantes la température θ *ainsi que la composante* $q^0 = -k(\partial^0\theta - Zu^0)$ *en coordonnées adaptées du vecteur courant de chaleur dans la direction des trajectoires d'isométrie.*

On peut alors transformer l'équation de conduction $\nabla_\alpha q^\alpha = C\rho Z$ en une formule de divergence dans l'espace

$$\overset{*}{\nabla}_i(\xi q^i) = C\rho Z\xi$$

et en tirer des applications de nature globale sur des modèles d'univers.

3. Un modèle d'univers stationnaire thermodynamique est dit à comportement asymptotique euclidien, s'il admet une section d'espace W_3 complète à comportement asymptotique euclidien dans son domaine à l'infini (les distributions énergétiques sont à distance finie), la température θ tendant uniformément vers une constante dans le domaine à l'infini de W_3.

Si $Z \equiv u^\rho\,\partial_\rho\theta = 0$, l'équation de conduction se réduit à

$$\overset{*}{\operatorname{div}}\left(\overrightarrow{\operatorname{grad}}\,\theta\right) = 0.$$

Nous déduisons le théorème.

THÉORÈME. — *Dans tout modèle d'univers thermodynamique stationnaire à comportement asymptotique euclidien, il est impossible que* $Z \equiv 0$ *sans que* θ *se réduise à une constante.*

En particulier, si les lignes de courant coïncident avec les lignes de temps, le modèle d'univers est partout statique au sens de Levi-Civita ([3]).

([1]) PHAM MAU QUAN, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 22, où l'on a donné une équation en W^0 équivalente à l'équation (3) de cette Note.

([3]) A. LICHNEROWICZ, *Ibid.*, chap. VIII.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Classification des théories physiques selon les constantes fondamentales.* Note de M. **Shimon Yiftah**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons effectué récemment une étude ayant pour but d'examiner le rôle des constantes fondamentales dans les théories physiques et d'examiner celles-ci du point de vue des constantes fondamentales.

Nous avons pris comme constantes fondamentales les six constantes suivantes :

1° h, la constante des quanta de Planck, le quantum d'action;
2° c, la vitesse des ondes électromagnétiques dans le vide, vitesse-limite;
3° γ, la constante de la gravitation universelle;
4° m_N, la masse du nucléon;
5° m_e, la masse de l'électron;
6° e, la charge élémentaire, le quantum d'électricité.

Constantes faibles et constantes fortes. — La nécessité de « renormaliser » les constantes e, m en Électrodynamique quantique ainsi que la situation non satisfaisante du problème des masses nous amène à considérer provisoirement ces constantes comme *constantes faibles*, par rapport aux autres constantes, qui seront considérées comme *constantes fortes*.

Nous sommes amené à maintenir que l'histoire de la Physique contemporaine est l'histoire de ces six constantes fondamentales. Prenons par exemple les constantes h et c. Depuis que ces constantes ont été introduites en Physique en 1900 (Planck) et en 1905 (Einstein, la considération de c comme vitesse-limite), les physiciens n'ont cessé de quantifier leurs équations et de les rendre relativistes. Ainsi on a commencé par quantifier le rayonnement noir (Planck) et la lumière (Einstein), on a rendu la Mécanique classique relativiste (Einstein), on a quantifié la description de l'atome (Bohr, Sommerfeld), on a quantifié la Mécanique classique (de Broglie, Schrodinger, Heisenberg), on a rendu la Mécanique ainsi quantifiée relativiste (Dirac), on a quantifié de nouveau la Mécanique quantifiée relativiste (seconde quantification), on a quantifié l'Électrodynamique (Électrodynamique quantique, Dirac, Fermi), on a quantifié le champ (Théorie quantique des champs), on a reformulé l'Électrodynamique du point de vue de l'invariance relativiste (Feynman, Schwinger et Tomonaga). Il ne reste qu'à quantifier une bonne théorie unitaire, nécessairement relativiste, et on n'aura plus rien à quantifier, ni à rendre relativiste.

De notre point de vue, toutes ces étapes sont des étapes successives de l'introduction de nos constantes h et c dans les théories physiques. C'est

pourquoi nous sommes amené à classer les théories physiques selon les constantes fondamentales, chaque théorie se présentant comme la théorie des constantes fondamentales qui la caractérise, comme suit :

1° Mécanique classique	Newton	γ, m
2° Relativité restreinte	Einstein	c, m
3° Relativité généralisée	Einstein	γ, c [1]
4° Mécanique ondulatoire/quantique	de Broglie, Schrodinger, Heisenberg	h, m
5° Mécanique ondulatoire relativiste	Dirac	h, c, m
6° Électrodynamique classique	Maxwell	e, c
7° Électrodynamique quantique	Dirac, Fermi	e, h, c, m
8° Théorie unitaire		γ, c, e

REMARQUES. — 1° Parmi les théories ne figurant pas sur ce tableau :

a. La théorie des nucléons. — Dans la mesure que l'on peut parler d'une théorie des nucléons, on les considère comme obéissant à la théorie de Dirac, nous aurons donc la théorie de h, c, m_N (m_N au lieu de m).

b. La théorie des mésons. — Généralement calquée sur la théorie des photons (Électrodynamique quantique) avec masse correspondante.

2° Il est remarquable que le spin ne s'introduit automatiquement que si l'on fait la théorie de m, h, c, bien que l'on ne voit pas bien pourquoi le spin est lié à des effets relativistes.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Conséquences théoriques de la théorie électroneutrinienne du photon* (1). Note de M. **Bernard Jouvet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Généralisation de l'invariance de jauge maxwellienne, amenant à envisager l'existence de distributions de courants qui, quoique chargés au sens habituel du mot, n'ont pas d'interactions électriques effectives. Démonstration de l'identité de la constante de charge e pour tous les corpuscules.

1. *Nouvelle invariance de jauge.* — Nous n'avons pu, faute de place, préciser dans les précédentes Notes (1), (2), l'invariance de jauge propre à cette théorie. A coté de la première invariance de jauge : $\psi \to \psi' = \psi e^{i\alpha}$, $\varphi \to \varphi' = \varphi e^{i\beta}$, ($\alpha$ et $\beta = \text{const.}$), d'où résulte la conservation des courants de probabilités

(1) En Relativité généralisée les constantes γ, c s'introduisent d'une manière combinée dans la constante de la gravitation d'Einstein χ reliée à la constante de la gravitation de Newton γ par $\chi = 8\pi\gamma/c^2$. χ figure dans la partie droite de l'équation fondamentale de la Relativité généralisée : $R_{\mu\nu} - (1/2) g_{\mu\nu} R = -\chi T_{\mu\nu}$.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1642.

(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 55.

J_μ et j_μ des électrons et des neutrinos, il existe une autre transformation qui laisse invariantes les équations des champs ou le lagrangien :

$$\psi \to \psi' = \psi e^{iU(x)}, \qquad j_\mu \to j'_\mu = j_\mu + \frac{1}{g}\partial_\mu U(x), \qquad \square U = 0;$$

$$\varphi \to \varphi' = \varphi e^{iV(x)}, \qquad J_\mu \to J'_\mu = J_\mu + \frac{1}{g}\partial_\mu V(x), \qquad \square V = 0;$$

Cette transformation revient à changer de définition des courants de probabilité, lorsqu'on change la phase des fonctions d'onde; il en résulte que le courant de probabilité n'est pas invariant de jauge, mais que son rotationnel l'est, le courant n'étant défini qu'à un gradient d'univers près.

On en déduit que :

— Les noyaux $K_{\mu\nu}$ et $L_{\mu\nu}$ doivent être proportionnels à $k^2\delta_{\mu\nu} - k_\mu k_\nu$, ce qui permet comme dans la théorie de Maxwell, de supprimer une constante de régularisation (ce résultat est indépendant de la masse du neutrino).

— Les valeurs moyennes des courants sur le vide $\langle J_\mu \rangle_0$, $\langle j_\mu \rangle_0$, étant des gradients peuvent êtres éliminés par un changement de jauge (symétrie de charge).

— Le noyau $G_{\mu\nu} = g(\delta_{\mu\nu} - k^2 k_\mu k_\nu F(k^2))/(1 - (k^2)^2 F(k^2))$, $F(0) = \text{const.}$, $F(x \neq 0) = \infty$ n'introduit aussi que des interactions invariantes de jauge entre les deux champs.

Le lagrangien d'interaction de deux électrons, invariant de jauge, est

$$\mathcal{L}_{\text{int}} \sim e^2 \int (\partial_\mu J^1_\nu - \partial_\nu J^1_\mu) D^2(x^1 - x^2)(\partial_\mu J^2_\nu - \partial_\nu J^2_\mu)\, dx^1\, dx^2 \qquad \text{avec} \quad \square D^2(x) = D^c(x).$$

On peut alors définir un potentiel électromagnétique A_μ créé par le courant de probabilité d'un électron

$$A_\mu(x) = e^2(\square\delta_{\mu\nu} - \partial_\mu\partial_\nu)\int D^2(x - x')\, J_\nu(x')\, dx' = e^2\partial_\nu \int D^2(x - x')\,(\text{rot}\, J')_{\mu\nu}\, dx'.$$

Ce potentiel est bien déterminé et est invariant de jauge; il est nul si le courant de l'électron a la forme d'un gradient; il satisfait identiquement à $\partial_\mu A_\mu = 0$. Si la masse du neutrino, α, n'est pas nulle, le potentiel prend alors la forme invariante de jauge :

$$A_\mu(k) \sim \frac{(k^2\delta_{\mu\nu} - k_\mu k_\nu)}{(k^2 - \varepsilon^2)(k^2 + \varepsilon^2 + i\eta)} J_\nu(k); \quad \varepsilon(\alpha) \to 0 \quad \eta(\alpha) \to 0 \quad \text{avec}\ \alpha.$$

La nullité de l'interaction entre deux électrons lorsque le courant de l'un d'eux a la forme d'un gradient d'univers permet de comprendre le phénomène de la supraconductivité ([3]).

([3]) *Comptes rendus*, 238, 1954 (à paraître).

2. *Identité de la valeur de la constante e pour tous les corpuscules chargés.* — Le noyau K traduit l'interaction, par l'intermédiaire des champs d'électron et de neutrino, entre les courants de probabilité de deux électrons. Or le noyau K est toujours proportionnel à e^2, et l'on peut interpréter ce fait en disant que c'est le photon qui porte la charge électrique, le signe de l'interaction ne dépendant que des signes des courants de probabilité des électrons. Une particule de spin 1/2 sera « chargée », si elle a avec le champ de neutrino un couplage de Fermi vectoriel en γ_μ; sa charge mesurée par l'interaction avec des électrons sera alors nécessairement $\pm e$ suivant le signe de la densité de probabilité. Un corpuscule de spin 1/2 est neutre s'il n'a pas cette interaction avec le champ de neutrino (c'est le cas du neutrino lui-même), ou s'il est complexe, formé de plusieurs corpuscules élémentaires dont la charge totale est nulle, mais dont le moment magnétique peut être différent de zéro (neutron). Un corpuscule de spin quelconque peut avoir une charge ne (n_0 entier quelconque). Il faut remarquer qu'un corpuscule chargé peut être « apparemment neutre » lorsque son courant a la forme d'un gradient d'univers en présence par exemple d'un champ externe convenable; le passage de l'état chargé à l'état « apparemment neutre » viole la conservation de la charge (de Maxwell), mais est en accord avec la conservation de la densité de probabilité.

CHALEUR. — *Échangeurs de chaleur méthodiques à enveloppe isotherme.* Note de MM. **Marcel Véron** et **François Trèves**, présentée par M. Hippolyte Parodi.

On donne les lois d'évolution des températures dans les échangeurs de chaleur méthodiques à enveloppe isotherme, utilisés par certaines industries : sucrerie (calorisateurs), tannerie, papeterie, etc., où l'on cherche à maintenir un fluide assez longtemps chaud (ou froid), avant de l'évacuer vers la température ambiante.

Deux fluides, ou flux de matières très divisées, circulent dans l'échangeur, en régime permanent, à contre-courant ; ils échangent de la chaleur entre eux, et avec une enveloppe (de vapeur, par exemple), maintenue à la température constante et uniforme θ_e.

Nous noterons S et k la surface et le coefficient d'échange des fluides (S_0 la surface totale d'échange), P et P' les débits calorifiques, t et t' les températures courantes (t_0, t'_0, initiales et t_1, t'_1 finales), S_e, S'_e et k_e, k'_e les surfaces et coefficients d'échange avec l'enveloppe. Pratiquement, on peut admettre que les coefficients k, k_e, k'_e et les dérivées dS_e/dS et dS'_e/dS conservent la même valeur en tous les points de l'échangeur.

Les équations d'évolution des températures t et t' sont

$$\text{(1)} \qquad P\,dt = k_e(\theta_e - t)\,dS_e + k(t - t')\,dS,$$

$$\text{(2)} \qquad P'\,dt' = -k'_e(\theta_e - t')\,dS'_e - k(t - t')\,dS.$$

Posons

$$a=\frac{k_e}{P}\frac{dS_e}{dS},\qquad c=\frac{k}{P},\qquad a'=\frac{k'_e}{P'}\frac{dS'_e}{dS},\qquad c'=\frac{k}{P'},\qquad b=a+c,\qquad b'=a'+c'.$$

Assez courte par le calcul opérationnel, l'intégration du système (1)-(2) donne

$$(3)\qquad t=\theta_e+\frac{1}{p_1-p_2}[M(p_1,p_2)\exp(-p_1S)-M(p_2,p_1)\exp(-p_2S)],$$

$$(4)\qquad t'=\theta_e+\frac{1}{p_1-p_2}[N(p_1,p_2)\exp(-p_1S)-N(p_2,p_1)\exp(-p_2S],$$

où entrent des paramètres p_1, p_2, M et N :

p_1 et p_2 sont les racines du trinome $p^2-(b-b')p-bb'+cc'$; M et N sont des fonctions de p_1, p_2 et des conditions aux limites :

$$M(x,y)=t_0x+\theta_ey+t_0b'-t'_1c-a\theta_e,\qquad N(x,y)=t'_1x+\theta_ey+t_0c'-t'_1b+a'\theta_e,\qquad \text{avec}\ \begin{cases}x=p_1 & \text{ou}\quad p_2,\\ y=p_2 & \text{ou}\quad p_1.\end{cases}$$

t'_1 est une température finale, qui se déduit de la température initiale t'_0 correspondante :

$$t'_1=\frac{(p_1-p_2)(t'_0-\theta_e)-(c't_0+a'\theta_e+p_2\theta_e)\exp(-p_1S_0)+(c't_0+a'\theta_e+p_1\theta_e)\exp(-p_2S_0)}{(p_1-b)\exp(-p_1S_0)-(p_2-b)\exp(-p_2S_0)}.$$

Une propriété importante dans les applications est l'existence de maximums et de points d'inflexion. Les racines p_1 et p_2 étant toujours de signes contraires, t présente un maximum ou un point d'inflexion, suivant que $M(p_1, p_2)$ et $M(p_2, p_1)$ sont de signes contraires ou de même signe; ces deux faits s'excluent donc. Conclusions identiques pour t'.

Les coordonnées des maxima éventuels sont :

$$S_m=\frac{\ln\left[\dfrac{p_1M(p_1,p_2)}{p_2M(p_2,p_1)}\right]}{(p_1-p_2)},\qquad t_m=\theta_e-M(p_1,p_2)\frac{\exp(-p_1S_m)}{p_2},$$

$$S'_m=\frac{\ln\left[\dfrac{p_1N(p_1,p_2)}{p_2N(p_2,p_1)}\right]}{(p_1-p_2)}.\qquad t'_m=\theta_e-N(p_1,p_2)\frac{\exp(-p_1S'_m)}{p_2}.$$

Dans la plupart des utilisations, on cherche un maximum très étalé pour le fluide à chauffer, afin que les matières qui le constituent restent longtemps à une température élevée. Il faut alors réduire la courbure au sommet, dont l'expression est, pour t' :

$$\Sigma'=\{[p_2N(p_2,p_1)]^{p_1}[p_1N(p_1,p_2)]^{-p_2}\}^{\frac{1}{(p_1-p_2)}}.$$

Dans les dispositifs usuels, le fluide à chauffer entre à une température t'_0 proche de l'ambiante, s'échauffe jusqu'à la température t'_m au contact de l'enveloppe et de l'autre fluide, se refroidit ensuite à t'_1 pour sortir de l'échan-

geur sans perte calorifique grave. Le fluide chauffant suit une évolution analogue, toujours croisée.

Pour des raisons identiques et avec des moyens apparentés, ces évolutions de températures sont comparables à celle des flammes diffusantes mises en présence de corps à chauffer, dans les fours.

Un cas particulier intéressant est celui d'une entière symétrie géométrique et thermique : $t_0 = t'_0$, $S_e = S'_e = S$, $k_e = k'_e$, $P = P'$. Il vient alors : $t_1 = t'_1$, $a = a' = k_e/P$, $c = c' = k/P$, $b = b' = (k + k_e)/P$, et $p_1 = -p_2 = \sqrt{a(b+c)} = p$. Une démonstration directe assez simple (ou bien une transformation assez longue) conduit à :

$$t = \theta_e - (\theta_e - t_0)\frac{p\,\text{ch}\,p\left(S - \frac{S_0}{2}\right) - a\,\text{sh}\,p\left(S - \frac{S_0}{2}\right)}{p\,\text{ch}\left(\frac{pS_0}{2}\right) + a\,\text{sh}\left(\frac{pS_0}{2}\right)},$$

$$t' = \theta_e - (\theta_e - t_0)\frac{p\,\text{ch}\,p\left(S - \frac{S_0}{2}\right) + a\,\text{sh}\,p\left(S - \frac{S_0}{2}\right)}{p\,\text{ch}\left(\frac{pS_0}{2}\right) + a\,\text{sh}\left(\frac{pS_0}{2}\right)}.$$

Les courbes des températures t et t' présentent alors une symétrie complète par rapport à l'abscisse médiane $S = S_0/2$.

D'autre part, en faisant $k_e = k'_e = 0$ dans les expressions (3) et (4), on retrouve les formules classiques des échangeurs méthodiques ordinaires, c'est-à-dire sans enveloppe. L'une des racines p_1 et p_2 est nulle; il ne peut plus y avoir ni maximums ni points d'inflexion.

THERMODYNAMIQUE. — *La thermodynamique des processus irréversibles et la théorie des phases.* Note (*) de M. **Kyrille Popoff**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons étudié le cas très important où le système échange de la chaleur avec le milieu ambiant, la température et la pression restant constantes, et nous avons montré que les relations phénoménologiques dans ce cas sont des intégrales premières du système d'équations différentielles

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = X_i \quad (i = 1, 2, \ldots, n), \qquad \text{avec } X_i = \frac{\partial(-\Delta\Phi)}{\partial \pi_i},$$

où $\Delta\Phi$ est la valeur de la fonction

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}, \tag{1}$$

S, l'entropie du système considéré et U, l'énergie interne.

(*) Séance du 11 janvier 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 698.

Appliquons ces résultats à la théorie des phases dans un système de deux composants en deux phases, la seconde phase ne contenant qu'un des composants (H_2O et NaCl par exemple, la seconde phase ne contenant que NaCl).

Soient $M_1 = M'_1 + M''_1$ et $M_2 = M'_2 (M''_2 = 0)$ les masses des composants, partagées parmi les phases ($'$) et ($''$). La fonction caractérisant l'état du système est donnée par (1) et l'on a $S = S' + S''$, $U = U' + U''$, $V = V' + V''$. Comme S, U, V sont des fonctions homogènes de la masse de degré *un*, on a la même chose pour Φ. De plus, la composition relative de Φ' étant la même pour M'_1, M'_2 et pour nM'_1, nM'_2, la fonction Φ' est une fonction homogène de degré *un*, par rapport à M'_1 et M'_2. Par conséquent, les premières dérivées partielles de Φ' sont des fonctions homogènes de degré *nul* et les secondes, de degré *moins un* (-1). On a ainsi

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial M'_1} = \psi'_1\left(\frac{M'_2}{M'_1}\right) = \psi'_1(C'), \qquad \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'^2_1} = -\frac{M'_2}{M'^2_1}\frac{d\psi'_1(C')}{dC'} = -\frac{M'_2}{M'^2_1}\varphi'(C'),$$

où $C' = (M'_2/M'_1)$ est la concentration de la première des phases. On a dans notre cas $\Phi''(M''_1) = KM''_1$ et par conséquent

$$\frac{\partial \Phi''}{\partial M''_1} = K, \qquad \frac{\partial^2 \Phi''}{M''^2_1} = 0.$$

Ainsi de

$$\Phi = \Phi'(M'_1, M'_2) + \Phi''(M''_1),$$

en posant $\delta M'_1 = -\delta M''_1 = m_1$, $\delta M'_2 = -\delta M''_2 = m_2 = 0$ et en ne retenant dans l'expression de Φ que les termes jusqu'au second degré, on a

$$\Delta\Phi = \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial M'_1} - \frac{\partial \Phi''}{\partial M''_1}\right) m_1 + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \Phi'}{\partial M'^2_1} m_1^2.$$

L'état de l'équilibre thermodynamique est donné ici par

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial M'_1} - \frac{\partial \Phi''}{\partial M''_1} = 0,$$

ce qu'on peut écrire aussi sous la forme

$$\psi'_1(C') = k$$

qui détermine la concentration C' de la première phase à l'état de l'équilibre thermodynamique et $M'_1 = C' M_2$.

On a ainsi autour de l'état d'équilibre

$$\Delta\Phi = -\frac{1}{2}\frac{M_2}{M'^2_1}\varphi'(C') m_1^2,$$

d'où l'on tire

$$\frac{d^2 m_1}{dt^2} = \frac{\partial(-\Delta\Phi)}{\partial m_1} = \frac{M_2}{M'^2_1}\varphi'(C') m_1.$$

L'intégration de cette équation dans les conditions $\lim m_1(t) = 0$ pour $t \to +\infty$ conduit à

$$m_1 = C e^{-\sqrt{\frac{M_2}{M_1'^2} \varphi'(C') t}}; \qquad \frac{dm_1}{dt} = -\sqrt{\frac{M_2}{M_1'^2} \varphi'(C')}\, m_1.$$

Dans la relation phénoménologique correspondante on a ainsi

$$L_{12} = L_{21} = 0, \qquad L_{22} = 0.$$

ÉLECTRONIQUE. — *Diffraction des électrons : bombardement ionique d'un objet pendant son observation en diffraction et en microscopie électronique par réflexion*. Note (*) de M. **Charles Fert**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Réalisation d'un canon à ions permettant de « bombarder » un échantillon en cours d'observation en microscopie ou diffraction par réflexion. Intérêt de cette technique pour « décharger » les échantillons isolants ou arracher des couches successives de sa surface.

Nous avons réalisé un canon à ions de faible encombrement qui peut être introduit dans la chambre objet d'un microscope ou d'un diffracteur électronique, et qui peut projeter un faisceau d'ions sur un échantillon en cours d'observation. Il est prévu plus spécialement pour des examens en microscopie ou diffraction par réflexion, mais son adaptation pour les observations par transmission ne présente pas de difficulté.

Ce canon est un tube à décharge électrique dans un gaz raréfié, dont la construction s'inspire de celle du canon à électrons à cathode froide utilisé dans certains microscopes électroniques ([1]). Il se présente sous la forme d'un tube cylindrique que porte une fenêtre du microscope ou du diffracteur (*fig.* 1). Le trou percé dans la cathode, suivant l'axe du tube,

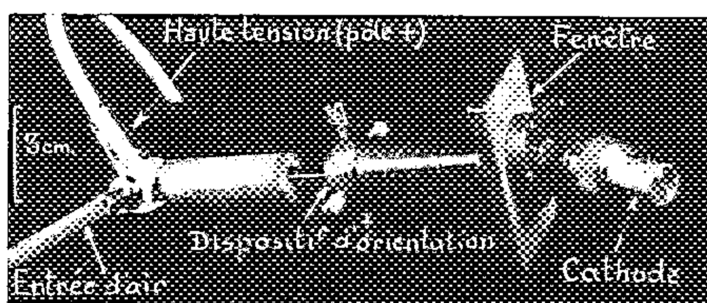


Fig. 1.

pour le passage du faisceau d'ions, est assez petit pour que la pression ne dépasse pas 2.10^{-4} mm de Hg dans l'appareil. Un dispositif simple d'orientation permet de viser l'objet.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) G. Induni, *Helv. Phys. Acta*, 20, 1947, n° 6, p. 463.

Ce canon donne un faisceau ionique de 10 à 20 μA pour un débit total de 200 μA, et une tension d'utilisation de 25 kV. Il est alimenté par un générateur de télévision de faible encombrement.

La réalisation d'un canon à ions de faibles dimensions ne présente pas de difficultés essentielles. Cependant, elle exige une mise au point soignée si l'on désire un fonctionnement très sûr pendant de longues durées. Le canon représenté sur la figure 1 a un diamètre extérieur de 15 mm, mais nous avons pu descendre, au cours des essais, à un diamètre extérieur de 10 mm ([2]).

Le bombardement ionique sur un objet observé par réflexion s'est révélé un auxiliaire précieux à différents titres :

1° Il constitue, pour l'examen des échantillons isolants, *un déchargeur* très efficace. Ce nouveau procédé de décharge des échantillons isolants présente l'intérêt de ne donner aucune lumière parasite susceptible d'impressionner une plaque photographique. Il présente, en outre, l'avantage d'éviter la contamination de la surface.

2° Le bombardement par un faisceau d'ions produit, entre autres effets. la « pulvérisation » de la cible. Ce phénomène, connu sous le nom de pulvérisation cathodique, est utilisé depuis fort longtemps, soit pour obtenir des couches métalliques minces, soit comme moyen d'attaque en métallographie ([3]).

Le bombardement ionique d'un objet permet d'arracher progressivement des couches successives de la surface d'un échantillon en conservant une *surface très propre*, non oxydée dans la région frappée par le faisceau, *sans aucune modification de structure*, au même titre qu'un polissage électrolytique, et cela pendant l'observation en microscopie ou diffraction électronique. Il est ainsi possible de suivre *d'une manière continue* la structure des couches de profondeur croissante.

Nous avons pu, par exemple, observer le passage progressif du diagramme diffus donné par la surface d'un monocristal de cuivre poli mécaniquement, au diagramme du réseau du monocristal, comme cela a déjà été fait par polissage électrolytique. Mais nous avons pu suivre cette évolution d'une manière continue, pendant toute la durée du « nettoyage » de la surface.

([2]) Dans un diffracteur, l'objet est généralement assez accessible pour qu'un canon a ions de plus grandes dimensions soit utilisable. C'est afin de pouvoir bombarder un objet en microscopie électronique par réflexion que nous avons cherché à réduire les dimensions de ce canon.

([3]) Ph. de Rothschild, *Thèse*, Paris, 1951. Ce procédé d'attaque présente l'avantage de donner des *surfaces très propres dont le degré de corrosion peut être aisément gradué*, ce qui facilite beaucoup l'arrachage des empreintes destinées à l'examen au microscope électronique. (Ch. Fert et R. Dargent, *Congrès Sociétés Savantes*, 1953.)

En outre, la méthode est utilisable pour des substances auxquelles le polissage électrolytique ne s'applique pas.

La figure 2 représente, à titre d'exemple, l'évolution du diagramme d'un monocristal de ClNa poli mécaniquement, dont on arrache la couche superficielle par le faisceau d'ions, qui sert également de déchargeur.

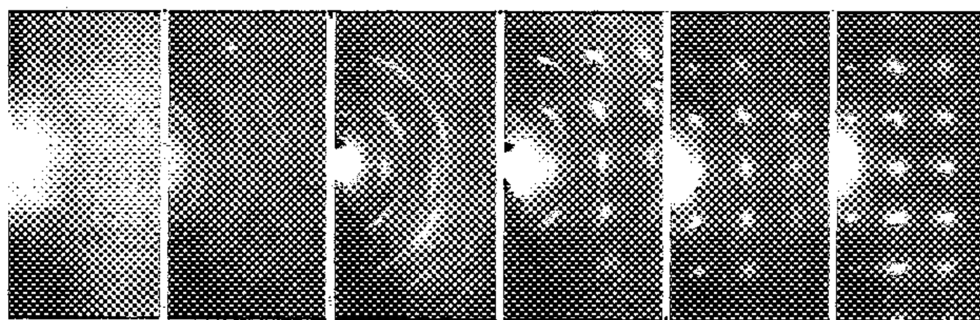


Fig. 2.

3° La nature du gaz utilisé influe sur la vitesse de pulvérisation, mais elle ne modifie pas le phénomène. Même avec l'air et une cible en cuivre, métal aisément oxydable, le diagramme de diffraction ne traduit, à aucun moment, la présence d'une pellicule d'oxyde dans la région que vient frapper le faisceau d'ions ([4]).

Nous nous proposons de poursuivre cette étude en examinant en microscopie électronique par réflexion, la surface de la cible qui vient frapper le faisceau d'ions.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Sur le développement d'un récepteur idéal de photons*. Note de MM. **André Lallemand** et **Maurice Duchesne**, présentée par M. André Danjon.

Nous avons décrit ([1]), ([2]) les résultats obtenus à l'aide d'un dispositif devant réaliser un récepteur idéal de photons. Nous nous sommes appliqués à perfectionner ce dispositif qui présentait certains inconvénients :

a. L'appareil, en verre, possédait une optique électronique dont les électrodes étaient serties d'une façon définitive, de sorte que l'ensemble, difficile à construire, était d'une grande fragilité.

b. L'ouverture de l'appareil se faisait au moyen de deux joints rodés picéinés dont la manipulation était délicate.

([4]) On consultera à ce sujet, ainsi que sur certains aspects de l'analogie entre les mécanismes du polissage électrolytique et de la pulvérisation cathodique : E. Darmois et I. Épelboin, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 501.

([1]) A. Lallemand et M. Duchesne, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 305.

([2]) A. Lallemand et M. Duchesne, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 503.

c. Pendant toutes les opérations l'appareil devait rester solidaire d'une pompe à diffusion à grand débit, de sorte qu'on ne pouvait envisager son utilisation que sur un bâti fixe, en renvoyant l'image d'un objet céleste par un dispositif analogue à un sidérostat ou en utilisant un équatorial coudé ([2]).

d. La conservation des cathodes, enfin, nécessitait un étuvage prolongé de l'ensemble du tube à haute température et un refroidissement vigoureux des plaques photographiques. Ce refroidissement provoque une importante diminution de la sensibilité ([3]) et une destruction des plaques nucléaires, du type Kodak N T 2 *a*, par exemple, dont l'émulsion se fragmente en nombreux morceaux qui se détachent du support de verre.

Nous nous sommes donc attachés à pallier ces divers inconvénients en apportant à notre dispositif les améliorations suivantes :

a. Réalisation d'un appareil robuste, très maniable, et dont on puisse extraire aisément les éléments de l'optique électronique.

b. Facilité d'introduction ou d'extraction du magasin renfermant les plaques à électrons et facilité également d'introduction de l'ampoule renfermant la photocathode.

c. Dissociation de l'appareil de la pompe à diffusion, de manière à pouvoir le fixer aisément derrière n'importe quel télescope ou lunette.

d. Utilisation sans refroidissement des plaques à électrons.

La solution de ces problèmes présente deux difficultés fondamentales; d'une part, la conservation pendant un temps suffisant de la photosensibilité des cathodes, et, d'autre part, la bonne tenue aux hautes tensions appliquées aux éléments de l'optique électronique, sans phénomènes perturbateurs qui produisent un voile de l'émulsion photographique. Divers essais nous ont conduits à la réalisation d'un appareil dont le schéma est donné figure 1. Il comporte un tube laboratoire A en verre Pyrex dans lequel on fait le vide au moyen d'une petite pompe à diffusion d'huile par un ajutage J. Ce tube est complètement fermé, sauf à sa partie supérieure qui comporte un rodage plan sur lequel vient s'adapter un joint en caoutchouc C lui-même recouvert par une glace G; à l'intérieur du tube on peut introduire l'ensemble compact comprenant le magasin à plaque N, l'optique électronique composée des électrodes E_1, E_2 et E_3 qui sont démontables et centrées par construction. Les arrivées de tension se font en T_1, T_2, T_3 automatiquement par boules et ressorts noyés. Le reste de l'appareil comporte comme le précédent un marteau M et une enclume P servant à briser l'enveloppe en verre mince de l'ampoule Q qui renferme la photo-

([3]) M. Duchesne, *Bull. Astr.*, 17, 1953, fasc. 2, p. 107.

cathode R. La masselotte S permet d'amener à l'aide d'une bobine magnétique la photocathode à sa position de travail O dans l'optique électronique. Si on fait subir un léger dégazage (1 h à 100°)C pour chasser la plus grande partie de la vapeur d'eau adsorbée, le vide peut être très bon si le joint C a été réalisé avec soin et avec un caoutchouc convenable; en particulier, le caoutchouc au butyl nous a donné d'excellents résultats. Les qualités

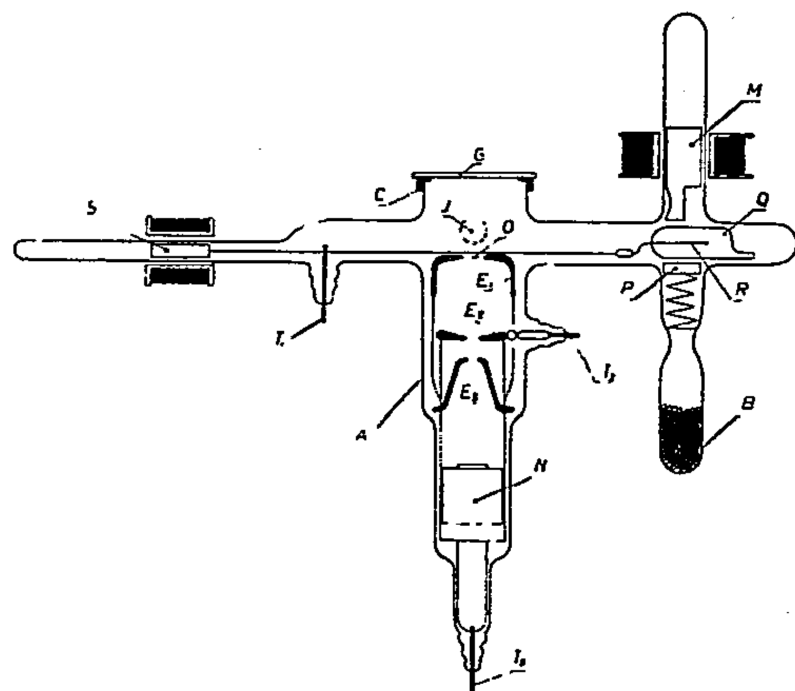


Fig. 1.

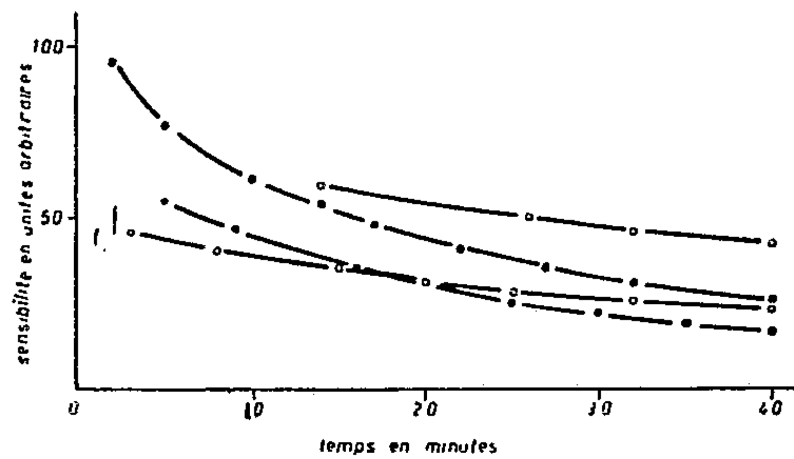


Fig. 2.

de ce vide sont cependant encore nettement insuffisantes pour une conservation raisonnable de la photocathode; les sources de gaz proviennent surtout du magasin contenant les plaques et du joint amovible C; pour éliminer ces gaz nous les piégeons à l'aide de pièges au baryum convenablement disposés; en particulier, la forme conique de la dernière électrode permet un piégeage efficace des gaz provenant des plaques. D'autre part, la diminution de la photosensibilité des cathodes due aux gaz résiduels est très variable suivant la constitution de celles-ci; nous avons donc été amenés à étudier la réalisation de photocathodes particulièrement résistantes; elles sont toujours du type $SbCs_3$, à grand rendement quantique, mais comportant un excès de césium. En outre l'emploi de pièges nous a permis de séparer le tube de la pompe à diffusion, la fermeture de ce dernier se faisant à l'aide d'un robinet. Pour améliorer encore le vide nous avons disposé du charbon actif en B que nous refroidissons à la température de l'air liquide.

Les résultats obtenus sont résumés par les courbes de la figure 2 qui donnent l'évolution de la sensibilité de quelques photocathodes en fonction du temps. Les cercles blancs se rapportent à des manipulations avec plaques refroidies et les cercles noirs à des manipulations avec plaques à la température ambiante.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du système chaux-carbonate de chaux-gaz carbonique-eau.* Note de MM. **Max Schmitt** et **Claude Schmitt**, présentée par M. Paul Pascal.

Ce problème a déjà été étudié par de nombreux auteurs dont les plus connus sont Tillmans, Langelier, Franquin, Marécaux, Pourbaix, etc. Cependant chacun d'eux n'étudie qu'une partie du système, et les représentations graphiques sont compliquées ou peu précises. Les formules proposées s'appliquent, au contraire, tant que CO_3Ca est la phase solide stable, et conduisent à des courbes d'interprétation facile.

A la suite des travaux de Tillmans, divers auteurs ont choisi comme variables la teneur en gaz carbonique libre ou combiné, et la teneur en OCa ou la « dureté » totale. Ces données sont, d'une part difficilement accessibles avec précision, et d'autre part chaque chercheur les exprime avec des unités différentes.

Il est plus logique et plus simple de choisir les concentrations des ions H^+ et Ca^{++} qu'on peut déterminer avec précision et rapidement par les méthodes potentiométrique et polarographique. Les résultats expérimentaux ont confirmé pleinement les données théoriques.

Si K'_1 et K'_2 sont les constantes de dissociation « apparentes » de l'acide carbonique, on a

$$\frac{[CO_3^{--}][H^+]}{[CO_3H_2]} = K'_1, \qquad \frac{[CO_3^{--}][H^+]}{[CO_3^-H]} = K'_2,$$

équations auxquelles on peut joindre

$$2[CO_3^{--}] + [CO_3^-H] + [OH^-] = 2[Ca^{++}] + [H^+],$$

qui exprime la neutralité électrique du milieu, avec en plus

$$[OH^-]\,[H^+] = K_w,$$
$$[CO_3^{--}][Ca^{++}] = K'_s \qquad (K'_s = \text{produit apparent de solubilité de } CO_3Ca).$$

D'où cinq équations avec six inconnues. Il est donc possible d'obtenir une relation $[Ca^{++}] = f[H^+]$. On trouve aisément

$$(1) \qquad [Ca^{++}] = \frac{K_w - [H^+]^2 + \sqrt{\left[[H^+]^2 - K_w\right]^2 + 16K'_s[H^+]^2 + 8\frac{K'_s}{K'_2}[H^+]^3}}{4[H^+]}.$$

Cette relation est générale à condition de tenir compte de la force ionique dans les valeurs de K'_2 et K'_s qui sont des constantes apparentes. Elle se simplifie pour certains domaines de pH.

Ainsi, pour pH $<$ 8,5, le terme prépondérant est le dernier du radical, d'où

$$[Ca^{++}] \# \frac{\sqrt{8\frac{K'_s}{K'_2}[H^+]^3}}{4[H^+]},$$

soit $[Ca^{++}]^2 = (K'_s/2K'_2)[H^+]$ ou $pH = (pK'_2 - pK'_s) + 2p[Ca^{++}] - \log 2$.

On retrouve l'équation simplifiée de Langelier.

Pour pH > 11,5, on peut écrire

$$[Ca^{++}] = \frac{K_w}{2[H^+]}, \qquad \text{ou} \qquad [Ca^{++}][H^+] = \text{const.},$$

Minimum de solubilité de CO_3Ca. — La courbe $[Ca^{++}] = f[H^+]$ présente un minimum. Pour le trouver, il suffit d'écrire que $(d[Ca^{++}]/d[H^+]) = 0$, en supposant K'_s et K'_2 constants aux environs du minimum (ce qui est parfaitement justifié, étant donnée la faible solubilité de CO_3Ca en ce voisinage).

Cette dérivation conduit, pour les pH voisins de 10, à l'expression simplifiée,

$$\left(\frac{K'_s}{K'_2}\right)^2 [H^+]^4 - K'_s K_w^2 = 0.$$

d'où

$$[H^+]^4 = \frac{K'^2_2 K_w^2}{K'_s}.$$

Avec $K'_2 = 4.10^{-11}$, $K_w = 0,7.10^{-14}$, $K'_s = 4.10^{-9}$ ($t = 20°$) on trouve pH = 10,17.

On peut se demander si ce pH correspond à la solubilité que l'on mesure en plaçant CO_3Ca dans l'eau pure. Pour répondre à cette question, il suffit d'ajouter aux équations précédentes l'expression qui indique la conservation de la concentration moléculaire, puisque à chaque CO_3Ca ionisé apparaît, par le jeu des réactions d'équilibre Ca^{++} et CO_2 partagé entre CO_3^{--}, CO_3^-H ou CO_3H_2.

On aura donc

$$[CO_3^-H] + [CO_3^{--}] + [CO_3H_2] = [Ca^{++}]$$

ce qui conduit à la relation

$$[H^+]^4_{\text{éq.}} = \frac{K'^2_2 K_w^2}{K'_s}\left[1 + \frac{[H^+]}{K'_2}\right]$$

soit, avec les données précédentes, pH = 10,04. L'expérience nous a donné : 9,9.

Ainsi, en mettant du CO_3Ca en excès dans l'eau pure, on obtient un pH d'équilibre de 10 avec une concentration en ions Ca^{++} voisine de 5 mg/l. L'équilibre entre les phases liquide et solide dépend en effet de la grosseur et de la nature des cristaux de CO_3Ca, et les nombres expérimentaux varient entre 4 et 7,5 mg/l.

Quoi qu'il en soit, ce point est sensiblement confondu avec le minimum de solubilité.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la fixation du gaz carbonique sec par les oxydes provenant de la pyrolyse du carbonate de calcium, de la calcite et de la dolomie.* Note de M. **Albert Richer**, présentée par M. Paul Pascal.

On effectue la pyrolyse du CO_3Ca précipité (d'une pureté de 99,9 %), de la calcite (99,2 à 99,6 %) ou de la dolomie dans un courant de CO_2 sec à l'aide

d'une thermobalance Chévenard, puis on soumet les oxydes ainsi produits à une température régulièrement décroissante sans les défourner, dans le même courant gazeux. Les courbes obtenues montrent qu'à une certaine température θ_1, la masse des échantillons augmente par recarbonatation de CaO : on sait que MgO ne se recarbonate pas dans ces conditions ([1]).

Nos nombreux essais montrent que θ_1 est pratiquement la même, 880° C, pour les oxydes provenant de la pyrolyse de CO_3Ca ou de la dolomie; elle est un peu élevée, 890° C, pour CaO provenant de la pyrolyse de la calcite. θ_1 paraît indépendante de l'état du produit initial (poudre ou bloc unique) ou de sa composition (dans le cas de la dolomie); seule la vitesse de refroidissement u semble avoir une légère influence : pour CaO provenant de CO_3Ca, θ_1 passe de 880 à 887° C lorsque u diminue de 300 à 20° C/h, environ.

Les auteurs qui ont étudié cette recarbonatation ont noté ([1]) qu'elle est toujours très incomplète et que le taux de recarbonatation τ, pour un produit initial donné, varie d'une expérience à l'autre.

Dans le cas d'essai effectué sur le CO_3Ca on constate que le produit final est très rétracté (de 2 mm environ sur un diamètre initial de 20 mm) et la matière présente une certaine cohésion comme si les grains étaient soudés les uns aux autres. Toutefois il ne faudrait pas conclure que l'arrêt de la recarbonatation soit dû à cette agglomération physique. En effet, si l'on pulvérise très finement le contenu du creuset, tout essai de recarbonatation plus poussée reste infructueux. D'autre part, l'analyse couche par couche du contenu du creuset montre que τ est très constant dans toute la masse; or si l'agglomération entraînait une recarbonatation incomplète, la couche supérieure, directement en contact avec CO_2 dans le four devrait être plus carbonatée. De plus, l'addition d'une forte proportion de MgO au CO_3Ca soumis à la pyrolyse puis à la recarbonatation, n'augmente pas sensiblement (par rapport au témoin) la valeur de τ bien que les grains de chaux soient séparés par ceux de MgO qui empêchent leur agglomération. Nous admettrons donc que la recarbonatation est limitée par la formation à la surface de *chaque* grain d'une couche de CO_3Ca qui empêche la diffusion de CO_2 vers le noyau d'oxyde demeuré intact lorsqu'elle est suffisamment épaisse.

Cette interprétation nous paraît encore confirmée par le fait qu'une dolomie *pulvérisée* et décarbonatée se recarbonate *d'autant mieux qu'elle est plus riche en* CO_3Mg. Seul CaO est recarbonaté et nous avons trouvé qu'il l'est totalement lorsque le rapport molaire CO_3Mg/CO_3Ca est supérieur ou égal à 0,9 : tout se passe comme si les places laissées vides par le départ de CO_2 lors de la pyrolyse de CO_3Mg et qui ne sont pas réoccupées (MgO ne se recarbonatant pas) permettaient l'arrivée de CO_2 jusqu'aux particules élémentaires de chaux au centre de chaque grain de dolomie. Un cristal unique de

(1) Y. Schwob, *Thèse, S. T. A. R.*, Paris, 1950.

dolomie se comporte d'ailleurs de la même manière, tandis qu'un cristal de calcite donne par pyrolyse un bloc unique de chaux sensiblement de mêmes dimensions mais qui se recarbonate très peu. D'autre part, enfin, des essais de décarbonatation et recarbonatation *successives* effectués sur une dolomie riche en CO_3Mg donnent des valeur de τ constantes.

Lors de la recarbonatation de la chaux exempte de MgO, nous avons constaté que :

1° τ diminue lorsqu'on maintient plus longtemps CaO à la température finale d'obtention $\theta_0 = 950°$ C environ;

2° τ diminue d'autant plus que CaO a été porté à une température plus élevée, supérieure à θ_0;

3° les essais de décarbonatation et recarbonatation *successives* effectuées avec CO_3Ca ou la calcite pulvérisée donnent des valeurs de τ décroissantes;

4° à l'inverse, τ augmente lorsqu'on prépare CaO à plus basse température (700° C, environ) en effectuant la pyrolyse du CO_3Ca ou de la calcite pulvérisée de départ dans un courant d'azote sec.

Il semble que les grains de chaux deviennent d'autant plus compacts qu'ils ont été préparés à plus haute température ou chauffés plus longtemps à la température d'obtention. C'est vraisemblablement pour n'avoir pas décelé ces deux influences que les auteurs antérieurs ont jugé les expériences de recarbonatation de CaO non reproductibles [1].

Ajoutons enfin, que notre hypothèse est en accord avec les résultats de l'étude aux rayons X des produits recarbonatés effectuée par Schwob et montrant que la recarbonatation conduit à des mélanges de cristaux de chaux et de carbonate.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de la réaction du nitrosobenzène sur les ferroaquopentacyanures*. Note de M. **Guy Emschwiller** [1], présentée par M. Paul Pascal.

La cinétique de la réaction colorée du nitrosobenzène témoigne de la complexité des solutions des ferroaquopentacyanures ; les résultats peuvent être interprétés en admettant la coexistence d'ions monomères et d'ions polymères.

Les ferroaquopentacyanures donnent avec le nitrosobenzène une coloration violette, due à l'ion $[Fe(CN)_5(C_6H_5NO)]^{---}$, utilisable à leur dosage [2]. On mélange, en principe, 8 cm³ d'eau ou d'une solution tampon, 1 cm³ de solution alcoolique de nitrosobenzène à 2,5 g par litre et 1 cm³ de la solution d'aquo-

---

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Jacqueline Legros.

(2) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 72.

pentacyanure, de concentration moléculaire comprise entre $0,5.10^{-4}$ et 2.10^{-3}. La cinétique de la réaction révèle des singularités : la coloration se développe d'abord très vite, puis plus ou moins lentement, ce qui conduit à envisager la présence d'au moins deux constituants. Quelles que soient les conditions, on aboutit toujours sensiblement à une même coloration limite, qui n'est fonction que de la concentration du pentacyanure.

Influence du milieu tampon. — L'étude a porté sur des pH compris entre 6 et 11, réalisés au moyen de tampons aux phosphates ou aux borates. La première étape de la réaction demeure rapide dans tous ces milieux, mais la seconde est d'autant moins lente, pour un type de tampon donné, que le pH est plus élevé. A pH égal, la seconde étape est plus lente avec les tampons aux phosphates qu'avec les tampons aux borates.

Influence de la présence de ferrocyanure. — La présence de ferrocyanure en grand excès ralentit considérablement la seconde étape sans rien changer à l'étape rapide; on observe de ce fait une coloration pseudo-limite initiale, indépendante du pH, due à la seule consommation du constituant à action rapide, dont la teneur peut ainsi être évaluée. On se heurte toutefois, pour suivre le développement ultérieur, à la complication que le ferrocyanure est susceptible de réagir lui aussi sur le nitrosobenzène en donnant le même produit coloré; cette réaction, d'autant plus importante que le milieu est plus acide, est à peu près négligeable au pH 9,9 [3]. Le ferrocyanure peut intervenir encore d'une autre manière; les solutions de ferroaquopentacyanure sont aisément autoxydables et le ferrocyanure en excès permet la réduction pratiquement totale du ferriaquopentacyanure ainsi formé. Le ferriaquopentacyanure réagit d'ailleurs lentement sur le nitrosobenzène en donnant le même complexe coloré, de sorte que, malgré l'oxydation, on observe non seulement la même coloration pseudo-limite initiale en présence de ferrocyanure, mais aussi la même coloration limite finale en l'absence de ferrocyanure.

Influence du ferroaquopentacyanure solide mis en œuvre. — Les divers produits solides, préparés conformément aux indications de K. A. Hofmann [4], ne se sont pas comportés tous de la même manière, sans que les différences paraissent liées à des variations dans les degrés de purification. Si les colorations limites finales ont toujours été sensiblement les mêmes, les colorations pseudo-limites initiales, en présence de ferrocyanure en excès, ont été variables,

(3) J'ai fait précédemment l'étude cinétique de cette réaction en milieu tamponné au pH 6,8 et reconnu qu'elle allait de pair avec la décomposition des ferrocyanures en milieu acide (*loc. cit.*); l'influence du pH ici relatée conduit à penser que l'ion responsable des réactions ne serait pas $[Fe(CN)_6]^{----}$ mais $[Fe(CN)_5(HCN)]^{---}$; c'est à ce dernier qu'il faudrait en conséquence rapporter les données numériques relatives à la stabilité.

(4) *Liebigs Ann.*, 312, 1900, p. 1.

les teneurs en constituant à action rapide apparaissant comprises entre 25 et 70 % pour les solutions venant d'être préparées.

Influence de l'âge des solutions. — La réaction colorimétrique permet de suivre l'évolution des solutions de ferroaquopentacyanure au cours du temps. En plus d'une décomposition spontanée, on note, sur les solutions étendues, une augmentation de la teneur du constituant à action rapide et l'on retrouve l'influence des mêmes facteurs que pour la réaction sur le nitrosobenzène. C'est ainsi que la transformation peut être totale en une à deux heures, à la température ordinaire, en tampon borique de pH 9,9, de telle sorte que la coloration limite est alors atteinte très rapidement, tandis qu'elle se fait beaucoup moins vite en tampon phosphorique de pH 6,8. Le ferrocyanure en excès exerce tout à la fois une action ralentissante et une action stabilisatrice considérables. Les solutions oxydées sont plus stables et évoluent plus lentement.

Influence de la température. — Les colorations limites finales sont atteintes d'autant plus vite que la température est plus élevée, mais, au-dessus de 40°, la couleur passe par un maximum et l'on assiste à sa disparition progressive, due à l'instabilité du produit coloré.

La complexité des solutions des aquopentacyanures à déjà été mise en évidence par un certain nombre de faits qui ont conduit à deux groupes d'interprétations, selon qu'on invoque l'existence de deux formes en équilibre acidobasique ([5]) ou la formation de supercomplexes ([6]). Michaelis et Smythe ont admis que les ferro- et ferriaquopentacyanures seraient présents en solution sous forme d'agrégats quadrimoléculaires, dont la cohésion serait assurée par des liaisons hydrogène; ils ont mentionné, sans la retenir, l'hypothèse d'un mélange d'ions renfermant en moyenne 4 atomes de fer. La présente étude cinétique permet de reconnaître au moins deux types de constituants; ses résultats peuvent être interprétés en supposant la coexistence d'ions monomères et d'ions polymères, les premiers réagissant le plus vite ou seuls sur le nitrosobenzène. Les solutions étendues seraient le siège de réactions de dépolymérisation sensibles à la présence d'ions étrangers, ralenties en particulier par les ions hydrogène et surtout par les ferrocyanures, dont on peut se demander s'ils ne contractent pas des combinaisons avec les aquopentacyanures.

([5]) L. Cambi et L. Szegö, *Gazz. chim. ital.*, 58, 1928, p. 64; Franz Hölzl, *Monatshefte*, 56, 1930, p. 79 et 253.

([6]) David Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2622; L. Michaelis et C. V. Smythe, *J. Biol. Chem.*, 94, 1931, p. 329; *Comptes rendus trav. lab. Carlsberg*, série chim., 22, 1938, p. 347.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Photolyse et sensibilisation.* Note de M. **Willy Dekeyser** et Mlle **Winnie Van der Vorst**, présentée par M. Charles Mauguin.

1. G. Tamman (1), V. Kohlschueter et d'Almandra (2), A. Perret (3), A. Goetz et E. C. Y. Inn (4) ont montré que des ions d'argent, adsorbés sur des grains de ZnO, TiO_2, $Al(OH)_3$, Al_2O_3, sont réduits à l'état d'argent métallique sous l'action de la lumière (groupe d'expériences I). Plus récemment, Loening (5) a systématiquement étudié le comportement du système SiO_2—Ag^+, et plus particulièrement l'effet du pH sur cette photolyse (groupe II). M. Loening (6), (7) a également considéré des sols de bromure d'argent (groupe III) et il a pu montrer que :

a. Contrairement au sol à excès d'argent le sol bromé n'est pratiquement pas sensible à l'action de la lumière;

b. L'addition de gélatine, et (ou) de petites quantités de H_2S ou de Na_2S sensibilise considérablement tout en stabilisant l'image latente;

c. Le pH et le pAg jouent un rôle considérable et on obtient une sensibilisation notoire en ajustant le pAg au pH,

2. Pour interpréter les expériences II et III et, implicitement, celles du groupe I, M. Loening admet que des complexes photosensibles sont formés dans la zone d'absorption. Nous croyons toutefois qu'il n'est pas nécessaire de postuler l'existence de complexes dans le sens chimique du mot, et qu'il est possible d'interpréter ces expériences d'une façon un peu différente, notamment en admettant que l'adsorption provoque la formation d'une couche d'arrêt, comparable à celle produite lors du contact entre deux métaux, d'un métal et un semi-conducteur et, dans certains cas, lors de la jonction de deux semi-conducteurs. Dans le cas des expériences du groupe I et II nous aurions donc une jonction du type ZnO—« AgOH », SiO_2—« AgOH ». Il s'ensuit immédiatement que le sens de la couche d'arrêt est d'importance capitale, et que la photolyse n'aura lieu que si les « ions Ag^+ » sont adsorbés sur un semi-conducteur du type *n*. La réduction des ions d'argent résulte alors de la migration et capture par un ion d'argent d'un électron émis photoélectriquement par le semi-conducteur adsorbant. On comprend ainsi que la

---

(1) *Z. Anorg. Chem.*, 114, 1920, p. 151.

(2) *Ber. d. D. Chem. Ges.*, 54, 1921, p. 1961.

(3) *J. Chim. Phys.*, 23, 1926, p. 97.

(4) *Rev. Mod. Phys.*, 20, 1948, p. 131.

(5) E. E. Loening et G. C. Farnell, *Phot. J.*, 92 B, 1952, p. 187.

(6) Communication n° 1335 H des Laboratoires de Recherches Kodak Lts Harrow, Middlesex.

(7) Communication n° 1437 des Laboratoires de Recherches Kodak Lts Harrow, Middlesex.

sensibilité spectrale de la photolyse est liée plus ou moins étroitement à la bande d'émission photoélectrique du substrat.

3. Dans le cas où nous avons affaire à un sol d'AgBr, la situation est assez semblable. Toute substance, gélatine, semi-conducteur (Ag_2S), métal, qui peut être adsorbé ou mieux, chimiesorbé, sur l'AgBr provoque la formation d'une couche d'arrêt, c'est-à-dire qu'il y a migration vers la zone superficielle de l'AgBr des ions d'argent interstitiels ou de sites vacants d'après la nature *n* ou *p* (par rapport à l'AgBr) de la substance qui y est adsorbée. La nouvelle répartition des défauts de réseau du grain résultant de cette migration, et de la charge spatiale qu'elle y crée, entraîne une sensibilisation ou une désensibilisation. Il est évident que la situation la plus favorable semble être l'adsorption d'une substance qui est du type *n* vis-à-vis de l'AgBr. Dans ce cas, l'argent interstitiel est attiré vers la zone superficielle du grain, et la couche d'arrêt est telle que des électrons émis photoélectriquement par le sensibilisateur peuvent migrer dans l'AgBr. La sensibilisation résulte ainsi de deux phénomènes qui sont complémentaires. Dans un travail très récent, Noddack et Meier (8), ont mis directement cette possibilité en évidence, en mesurant la photoconductivité d'un colorant adsorbé sur une couche métallique.

Puisque la sensibilisation, considérée sous cet angle, implique une migration des défauts de réseau de l'AgBr, il est aisément compréhensible que ce processus de diffusion est favorisé par un traitement thermique (maturation).

Le groupement des défauts de réseau résultant de la formation de la couche d'arrêt peut expliquer également les changements produits dans le spectre d'adsorption.

CATALYSE. — *Relation entre la forme de l'isotherme, la cinétique et la variation de la chaleur d'adsorption activée sur les catalyseurs semi-conducteurs.* Note (*) de M. **Jean-Eugène Germain**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Note (1), nous avons établi une équation générale des isothermes de chimiesorption :

$$\text{(I)} \qquad \frac{P}{N} \exp - \left[\frac{\varphi - \chi}{RT}\right] = f(T)$$

P, pression du gaz;
N, nombre de molécules adsorbées par unité d'aire de la surface;
φ, travail d'extraction du réseau (fonction de N et T);
χ, profondeur de la bande de conduction à la surface.

(8) *Z. Elektrochemie*, 57, 1953, p. 691.

(*) Séance du 11 janvier 1954.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 236.

Il est possible d'expliciter la fonction $\varphi(N, T)$ si l'on connait complètement la structure électronique du catalyseur; ceci est rarement le cas; Mais, on peut aussi utiliser la relation (I) et l'isotherme expérimental pour obtenir les variations avec N à une température T donnée de la chaleur d'adsorption E d'une molécule, et de l'énergie d'activation d'adsorption Q_a, car on a montré que (¹):

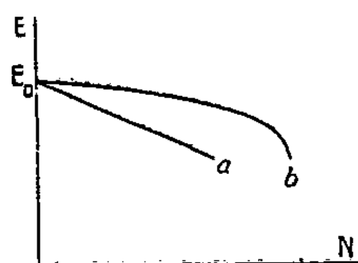
$$\text{(II)} \qquad E = \mathcal{E} - \varphi \quad \text{et} \quad Q_a = \varphi - \chi$$

En effet, (I) et (II) donnent

$$\text{(III)} \qquad \frac{P}{N} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) = f_1(T) \quad \text{ou} \quad \text{Log}\left(\frac{P}{N}\right) = -\frac{E}{RT} + g(T)$$

L'équation (III) permet donc : soit de déduire la variation de E avec N à partir de l'isotherme expérimental (T = const.), soit de calculer cet isotherme à partir des mesures de E en fonction de N. Examinons quelques cas typiques :

a. Beaucoup de données de la littérature montrent que E varie linéairement avec N. C'est le cas des mesures directes de E dans l'adsorption de divers gaz



sur le fluorure de baryum [2]; les isothermes d'adsorption de l'hydrogène sur l'oxyde de chrome [3] à 650° K donnent après analyse par la formule (III) une telle variation de E(N); On l'a représentée par la droite (*a*), (*fig* 1) et la forme analytique correspondante est

$$\text{(IV)} \qquad P = aN \exp bN \qquad (a, b = \text{const.}).$$

b. L'isotherme de Langmuir :

$$\text{(V)} \qquad P = \frac{v}{b(v_m - v)},$$

v, volume de gaz (dans les conditions normales) adsorbé par grammes; b, v_m, constantes; correspond, si l'on remarque que v est proportionnel à N, à

$$\text{(VI)} \qquad \text{Log}\frac{P}{N} = -\text{Log}[b(N_m - N)]$$

(²) Crawford et Tompkins, *Trans. Far. Soc.*, 44, 1948, p. 698.
(³) Taylor et Howard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2259.

et en identifiant à (III) :

$$\text{(VII)} \qquad E = RT \operatorname{Log}(N_m - N) + \text{const.} \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial E}{\partial N} = -\frac{RT}{N_m - N}.$$

La loi E(N) est représentée par la courbe (*b*) de la figure 1.

Des courbes de variation E(N) on déduit facilement par les formules (II) les variations de $Q_a(N)$ et de $\varphi(N)$ (¹).

La variation de $Q_a(N)$ règle, tant que $Q_a \ll Q_d$, la cinétique de la chimisorption.

a. A une variation linéaire de E(N) [cas (*a*) précédent] correspond une variation linéaire de $Q_a(N)$, et une cinétique :

$$\text{(VIII)} \qquad \frac{dN}{dt} = A \exp - bN,$$

relation qui n'est autre que l'équation empirique d'Elovich; cette équation cinétique exprime bien la loi expérimentale de vitesse d'adsorption de l'hydrogène sur l'oxyde de chrome, comme l'ont montré Taylor et Thon (⁴). Cette concordance entre des mesures statiques et cinétiques faites indépendamment est un fort argument en faveur de notre théorie.

b. A l'isotherme de Langmuir correspond une variation de Q_a telle que

$$Q_a = - RT \operatorname{Log}(N_m - N) + \text{const.}$$

et une cinétique

$$\text{(IX)} \qquad \frac{dN}{dt} = A(N_m - N).$$

Une expression de cette forme exprime bien les résultats de certaines études de vitesse d'adsorption, notamment (⁵) l'adsorption de l'hydrogène sur le charbon de bois.

En conclusion, nous pouvons interpréter les résultats expérimentaux concernant les isothermes et la cinétique d'adsorption et les relier entre eux sans faire appel à une distribution hypothétique de « centres » superficiels.

De plus, les variations décrites de E (donc de φ) avec N peuvent, comme nous le montrerons ultérieurement, être retrouvées par la théorie des semi-conducteurs; notre hypothèse a donc une base physique qui fait défaut à celle des « centres » superficiels. L'hétérogénéité de la surface pour l'adsorption activée peut donc bien être interprétée (⁶) comme une hétérogénéité induite par l'adsorption elle-même, et provenant d'un déplacement du niveau de Fermi du réseau semi-conducteur.

(⁴) TAYLOR et THON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4169.
(⁵) F. E. KINGMAN, *Faraday Soc.* (*General discussion*), 1932, p. 269.
(⁶) H. S. TAYLOR, *Faraday Soc.* (*General discussion*), 1950, p. 16.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Système d'équations séculaires relatif à un squelette moléculaire présentant des axes de symétrie.* Note de M. **Isaac Samuel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le calcul de l'équation séculaire d'un carbure d'hydrogène présentant des axes de symétrie, est considérablement simplifié. Cette simplification est due d'abord aux éléments de symétrie, ensuite aux égalités des termes coulombiens relatifs aux différents atomes de carbone ainsi qu'aux égalités des paramètres caractérisant les liaisons de même longueur.

D'un autre côté, nous remarquons que dans le déterminant séculaire toutes les grandeurs sont caractérisées par un ou deux indices relatifs à un atome ou à une liaison déterminée; tandis que dans l'équation séculaire on omet généralement les indices considérés.

On peut conduire le calcul tout en conservant les indices caractérisant les différentes grandeurs. Nous obtiendrons ainsi un système d'équations relatif au squelette moléculaire. Donnons des symboles identiques aux atomes et liaisons qui dérivent les uns des autres dans une des opérations du groupe de symétrie de la molécule.

L'équation séculaire peut alors être obtenue pour ce système avec autant de facilité qu'en utilisant la voie habituelle. On peut en particulier faire usage de la méthode des polygones [1].

Sur cette équation on retrouve aisément quels sont les divers atomes et liaisons qui introduisent les différents termes en tenant compte que dans un terme d'un déterminant il ne peut figurer deux facteurs en provenance d'une même ligne ou d'une même colonne. On peut donc faire réapparaître les indices caractéristiques des atomes et des liaisons dans les différents monomes constituant ladite équation.

Mais il est alors clair que l'équation obtenue s'applique à tous les dérivés hétéroatomiques de l'hydrocarbure considéré que ceux-ci présentent ou non les symétries initiales.

On peut même appliquer cette méthode au cas où l'hydrocarbure initial ne présente pas d'axe de symétrie. Il suffit d'ajouter des atomes fictifs pour faire apparaître ces axes. On annule ensuite les paramètres qui les caractérisent.

---

(1) I. Samuel, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1236.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'inflammation spontanée du pentane.* Note de MM. **Pierre Dugleux** et **Eugène Fréling**, présentée par M. Paul Pascal.

Critique de l'utilisation de l'air comme comburant. Certaines flammes normales ne doivent pas être confondues avec des flammes froides. Variation de la concentration correspondant au mélange qui s'enflamme le plus facilement.

L'inflammation des mélanges de *n*-pentane et d'oxygène, en présence ou non d'un gaz inerte, a été étudiée par la méthode statique au moyen de l'appareil que nous avons déjà décrit [1]. Après inflammation du mélange oxygène-pentane seul, la projection de flamme peut donner naissance à une onde explosive dans le tube qui relie à l'extérieur le réacteur placé dans le four. Pour éviter la rupture des tubes de jonction, une étude systématique nous a conduits à placer dans le four, une soupape en silice rodée permettant l'obturation automatique du tube de sortie à l'endroit où le gradient de température est maximum. Le réacteur est ainsi isolé et l'espace nuisible pratiquement nul.

Tous les domaines d'inflammation spontanée représentés ici sont limités par une courbe de même allure à l'intérieur de laquelle les phénomènes subissent une évolution identique. Bleu clair à faible concentration, les flammes deviennent violentes et éblouissantes au voisinage du stœchiométrique, vertes [2] pour les concentrations légèrement supérieures, puis jaune orangé pour les valeurs élevées. Lorsque la pression diminue, cette flamme jaune orangé est progressivement remplacée par une flamme bleue, peu lumineuse et de propagation lente [3]; la transition est localisée sur les diagrammes par les courbes en traits interrompus.

Les diagrammes 1 et 2 correspondent à un même groupe de mesures effectuées sur des mélanges pentane-air, seules les échelles de coordonnées diffèrent. Outre la variation de la concentration correspondant au minimum de la limite, la comparaison de 1 et 2, montre que (le fait est général) l'étude des phénomènes d'oxydation d'un mélange de combustible et d'air conduit à des résultats difficilement interprétables, le rapport azote/(combustible + oxygène) n'étant pas constant.

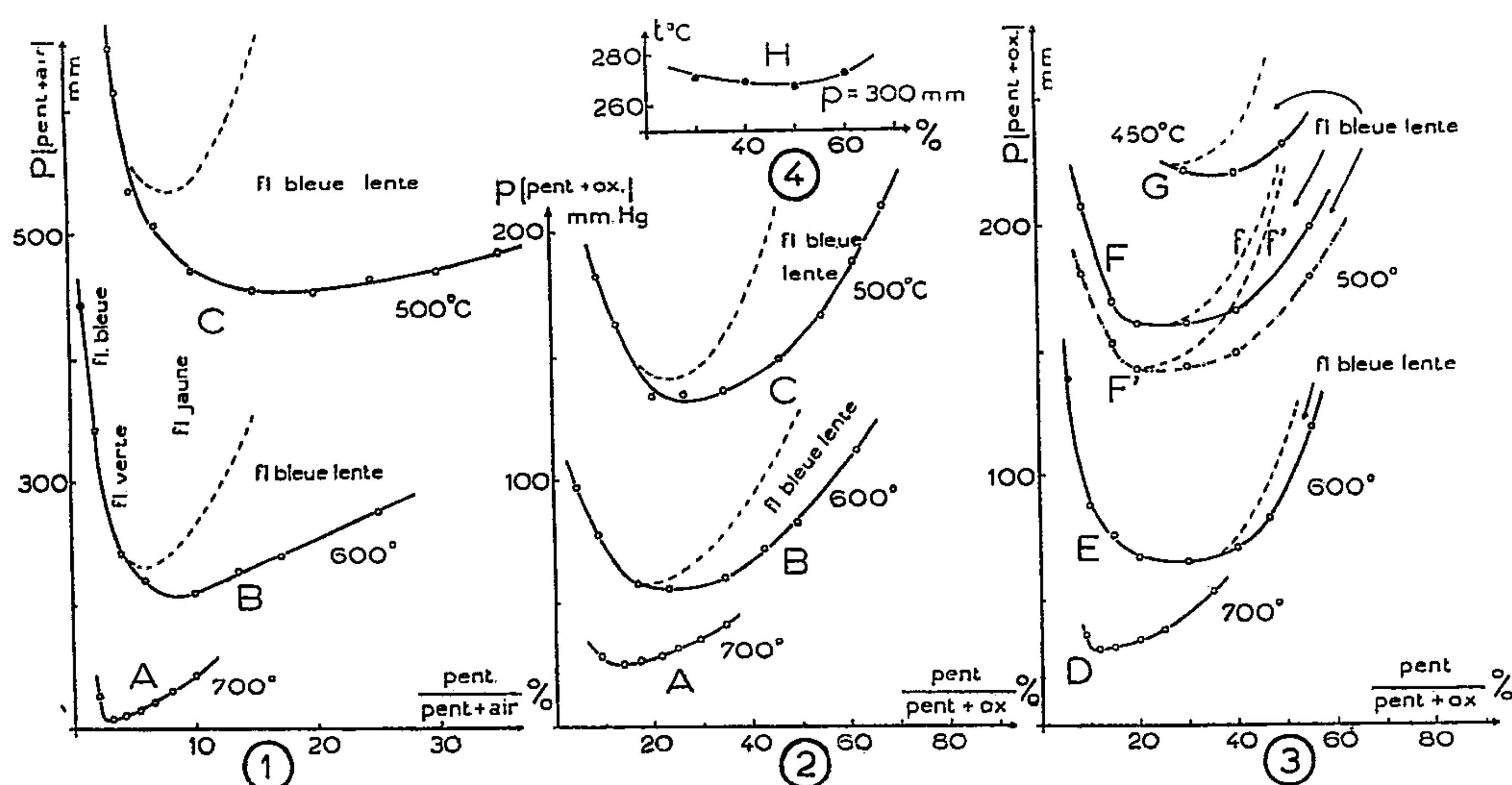
Le diagramme 3 représente les résultats obtenus avec l'oxygène. A 500° C les limites ont été comparées avec celles que l'on obtient à partir de mélanges auxquels une pression partielle d'argon a été ajoutée telle que $P_A/(P_{C_5H_{12}}+P_{O_2})=2$. La courbe F' obtenue est pratiquement la translation de F parallèlement à l'axe des pressions avec un effet promoteur et les transitions flamme jaune-flamme bleue lente (*f* et *f'*) tendent à se confondre pour les pressions élevées.

(1) E. Fréling et P. Dugleux, *Rev. Inst. Franç. Pétrole*, 7, 1952, p. 103-105.

(2) M. S. Hsieh et D. T. A. Townend, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 332, 337, 341.

(3) D. M. Newitt et L. S. Thornes, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1656.

La vitesse de propagation étant encore plus faible qu'avec l'oxygène, c'est tout particulièrement dans le cas des mélanges dilués que certains auteurs ([4]) ont confondu ces flammes bleues lentes avec des flammes froides. En réalité et d'une façon tout à fait générale, pour une température donnée le domaine pression-concentration correspond à un seul type d'inflammation, l'inflammation



normale ; seules la vitesse et l'émission de la flamme varient. Nous l'avons établi systématiquement par enregistrement des variations de pression en fonction du temps. Quant aux flammes froides, elles prennent naissance à des températures comprises entre 250 et 450° C ; l'inflammation la plus facile est obtenue, comme nous allons le voir, pour une valeur élevée de la concentration et le seul critère de leur existence est l'émission du spectre de la formaldéhyde excitée.

Les domaines représentés sur 3 et 4 (les conditions expérimentales nécessitent, dans ce dernier cas, l'étude à pression constante et température variable) ainsi que les résultats qualitatifs de 1 ou 2 montrent que la concentration correspondant au minimum varie sans discontinuité entre deux limites. A haute température, l'inflammation la plus facile est obtenue avec le mélange stœchiométrique (dégageant le maximum de chaleur) et, à basse température, avec le mélange équimoléculaire (flammes froides et flammes en deux stades). La conception de deux mécanismes d'oxydation correspondant, l'un aux températures élevées, l'autre aux températures basses, ne doit pas faire perdre de vue que ces deux processus interfèrent dans un intervalle de températures qui couvre la majeure partie des domaines que nous étudions.

([4]) B. P. Mullins, *Fuel*, 32, 1953, p. 327-379 et 451-492 ; J. A. Gray, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 741-750.

CHIMIE MINÉRALE. — *Essai de traitement de la serpentine en vue d'obtenir un produit à haute teneur en forstérite.* Note de M[lle] **Simonne Caillère** et M. **Marc Foëx**, présentée par M. Paul Lebeau.

Le traitement à haute température de la plupart des roches silico-magnésiennes (serpentines, péridotites, etc.) donne des produits peu réfractaires par suite de la présence d'oxydes de fer et d'une quantité plus ou moins importante de silicates riches en silice, plus fusibles que la forstérite, $SiO_2.2MgO$ (F 1910° C).

L'élimination des oxydes de fer par réduction à l'arc électrique (¹) n'a pas permis jusqu'à présent d'obtenir de forstérite pure car elle est accompagnée de pertes importantes en magnésium. Par ailleurs, on a souvent cherché à améliorer ces réfractaires par addition de magnésie, de façon à leur donner une composition voisine de celle de la forstérite.

Nous nous sommes proposés de reprendre ce problème à l'aide des techniques de chauffage mises au point au Laboratoire de l'Énergie Solaire de Mont-Louis (²).

Tout d'abord, afin de simplifier les choses, nous avons considéré le cas de produits silicomagnésiens, exempts d'impuretés et ne comportant pas en particulier d'oxydes de fer. Le traitement au four centrifuge de 2 kW (³) du mélange de ces produits avec 15 % de carbone permet d'éliminer une partie de la silice sous forme de silicium ou de protoxyde de silicium SiO volatil, cependant qu'il se forme une certaine quantité de magnésium. La réaction s'effectue tout d'abord dans la partie centrale du four, portée la première à haute température. Il se crée ainsi rapidement une zone centrale exempte de carbone, rendue oxydante par apport d'air extérieur, entourée d'une zone carburante où les réactions réductrices progressent.

Le tableau suivant montre un appauvrissement en silice des produits moins riches en magnésie que la forstérite. Au contraire, le départ de magnésie est prépondérant lorsque le rapport moléculaire MgO/SiO_2 est supérieur à 2. Dans tous les cas la composition de la masse fondue tend à se rapprocher sensiblement de celle de la forstérite.

Ce phénomène doit être en grande partie attribué à l'oxydation des produits de la réduction dans la partie centrale du four, la magnésie formée étant fixée par la silice en excès dans les cas 1 et 2, et la silice par l'excès de magnésie dans l'essai 4. Les oxydes non combinés sont éliminés à l'intérieur du four.

(¹) *J. Amer. Ceram. Soc.*, 26, 1943, p. 405.

(²) F. Trombe et M. Foëx, *IVe Congrès international d'Électrothermie*, Paris, 1953, p. 1201.

(³) F. Trombe et M. Foëx, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 571.

	Composition initiale du produit (sans carbone).		Composition du produit fondu.		Composition du produit volatilisé.	
	Rapport moléculaire MgO/SiO₂.	Poids MgO (%).	Rapport moléculaire MgO/SiO₂.	Poids MgO (%).	Rapport moléculaire MgO/SiO₂.	Poids MgO (%).
1°........	1	40,2	1,40	48,4	0,45	23,4
2°........	1,5	50,2	1,71	53,4	1,16	43,7
3°........	2	57,3	2,05	58,0	1,90	56,0
4°........	2,5	62,7	2,29	60,6	3,24	68,4

Des expériences ont été faites dans les mêmes conditions en utilisant non plus des mélanges purs de silice et de magnésie, mais de la serpentine (La Roche-l'Abeille, Haute-Vienne) dont la composition chimique est la suivante : SiO_2, 37,8 % ; MgO, 36,9 % ; Al_2O_3, 2,8 % ; Fe_2O_3, 7,2 % ; FeO, 1,0 % ; CaO, 1,2 % ; H_2O, 13,5 %.

Ce minerai renferme donc en dehors des éléments essentiels, une quantité importante de fer surtout à l'état ferrique.

La présence de fer est un élément très favorable à l'obtention de forstérite. En effet, une grande partie de la silice en excès est éliminée grâce à la formation de ferrosilicium (siliciure de fer Si_2Fe_3). La réduction de la magnésie est plus faible que dans les opérations précédentes, effectuées en l'absence de fer. De plus, comme dans ces opérations, les pertes en magnésium sont limitées par la présence au centre du four d'une zone oxydante, la magnésie formée pouvant être fixée par la silice en excès.

L'opération, effectuée en présence de 15 % de charbon de bois, est poursuivie jusqu'à disparition totale du carbone de la zone en fusion. La plus grande partie du ferrosilicium est, par force centrifuge, rejetée vers la périphérie, sous la couche de produit fondu. Cependant, la masse blanche obtenue après refroidissement présente encore quelques globules métalliques; après séparation de la partie sous-jacente frittée, cette masse est broyée et les particules ferrugineuses restantes sont enlevées magnétiquement.

Le produit blanc ainsi trié a la composition suivante : SiO_2, 41,4 % ; MgO, 55,9 %, Al_2O_3, 2,7 %, très voisine de celle de la forstérite (SiO_2, 42,7 % ; MgO, 57.3 %) dont elle diffère seulement par de petites quantités d'alumine. L'étude microscopique du matériel révèle uniquement la présence de la phase forstérite.

Par ce procédé nous avons préparé une dizaine de kilogrammes de forstérite à l'aide du four solaire de grande puissance installé à Mont-Louis. Le produit obtenu peut constituer une matière première intéressante pour la confection de pièces céramiques ou de briques de haute qualité réfractaire. La méthode précédente pourrait être aisément étendue aux péridotites, probablement aussi

aux pyroxénites et peut-être encore à d'autres roches silico-magnésiennes. Afin de favoriser l'élimination de l'excès de silice il peut être intéressant d'ajouter du fer aux minerais qui en sont insuffisamment pourvus.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et quelques propriétés d'un aluminate de nickel hydraté.* Note de MM. **André Merlin**, **Boris Imelik** et **Stanislas Teichner**, présentée par M. Paul Pascal.

La synthèse des composés phylliteux hydratés tels que l'hydroaluminate et l'hydrosilicate de nickel a été récemment réussie par Mme Longuet-Escard ([1]) qui a également précisé les conditions nécessaires à leur obtention. D'une part les oxydes constituant les réactifs de départ doivent se trouver à l'état hydraté, d'autre part au moins un de ces hydroxydes doit posséder une structure feuilletée. C'est ainsi qu'une série d'hydroaluminates de nickel ont été préparés par Mme Longuet-Escard (*loc. cit.*) en coprécipitant par la soude des hydroxydes d'aluminium et de nickel à partir d'un mélange de sels dissous de ces métaux.

La présence de composés de ce type dans des solides susceptibles de devenir des catalyseurs au terme des traitements thermiques et chimiques ([2]), ([3]), nous a conduits à préciser les conditions dans lesquelles peuvent se former de telles combinaisons. Afin de définir sans ambiguïté l'évolution structurale et texturale durant les traitements conduisant à la phase active en catalyse, nous avons tenté de préparer un hydroaluminate de nickel aussi pur que possible.

Ainsi que l'ont montré Y. Carteret et l'un de nous ([4]), le pH final de précipitation a une influence considérable sur la pureté de l'hydroaluminate de cuivre. Aussi avons-nous préparé, à partir d'un mélange des nitrates d'aluminium et de nickel dissous en proportions convenables pour réaliser le composé Al_2O_3, $2NiO$, deux séries d'échantillons d'hydroaluminate de nickel dont l'une a été obtenue en employant un excès de soude (pH de fin de précipitation 13) et l'autre avec la quantité juste nécessaire pour précipiter les hydroxydes (pH de fin de précipitation 7-8). Dans les deux cas le précipité se présente sous forme d'un *gel* difficile à purifier.

Pour la série de pH 13, l'analyse aux rayons X du précipité prélevé en fin d'addition de soude et simplement filtré, accuse la présence de nitrate de sodium et d'hydroaluminate de nickel mal cristallisé. Le même précipité ayant subi l'ébullition dans les eaux-mères pendant 1 h puis filtré, contient de l'hydrargillite en plus des deux constituants précédents, mais l'hydroaluminate

---

([1]) J. Longuet-Escard, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 579 et *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1949, p. D 153.

([2]) S. Teichner, *Thèse*, Lyon, 1950.

([3]) Y. Trambouze, *Thèse*, Lyon, 1950.

([4]) Y. Carteret et B. Imelik, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 843.

de nickel est bien mieux organisé. Deux à six lavages de cet échantillon, suivis de centrifugation, ont pour effet d'éliminer le nitrate de sodium du solide, sans modifier sensiblement le rapport des concentrations des deux autres constituants.

Pour la série de pH 7 à 8, l'analyse aux rayons X du précipité prélevé en fin d'addition de soude et filtré accuse pareillement la présence de nitrate de sodium et d'hydroaluminate de nickel mal organisé. Trois à cinq lavages de cet échantillon, ayant pour but d'éliminer le nitrate de sodium, font apparaître de l'hydroxyde de nickel à côté de l'hydroaluminate. Par contre le précipité ayant subi l'ébullition dans les eaux-mères pendant 1 h et lavé de trois à cinq fois ne contient que la phase hydroaluminate de nickel. Toutefois, tout comme certains hydroxydes précipités à des pH peu élevés, le gel d'hydroaluminate de nickel précédent contient une quantité importante d'ions nitrate dont il est impossible de le débarasser par lavage.

Il apparaît ainsi que l'ébullition du précipité est nécessaire dans les deux séries de préparations afin d'améliorer l'organisation de la phase hydroaluminate. Dans la série pH 7 et 8, elle empêche de plus l'apparition de l'hydroxyde de nickel en cours de lavage. Mais même quand le solide élaboré est monophasé aux rayons X, il contient des anions étrangers en quantité notable. Aucun de ces deux procédés ne conduit donc à un hydroaluminate de nickel pur. Aussi avons-nous pensé utiliser pour la préparation de ce composé la méthode préconisée par deux d'entre nous ([5]) pour la préparation de l'hydroxyde de nickel pur.

35 cm^3 de solution de nitrate d'aluminium contenant 10,7 g d'aluminium par litre sont dilués dans 1400 cm^3 d'eau distillée. La solution est additionnée de 300 cm^3 d'ammoniaque concentrée (10 M). 39,2 cm^3 de solution de nitrate de nickel contenant 21,2 g de nickel par litre sont alors ajoutés à la solution ammoniacale précédente. La liqueur bleu obtenue est ensuite débarrassée de l'ammoniac par chauffage au bain-marie et entraînement à la vapeur d'eau, jusqu'à réaction négative au papier indicateur jaune brillant. Le précipité bleu vert pulvérulent formé au cours de cette opération est lavé à l'eau distillée jusqu'à réaction négative au réactif de Nessler (absence de NH_4) et au sulfate ferreux (absence de NO_3). Il est ensuite séché à l'étuve à 60°C et placé en atmosphère de taux d'humidité constant. Sa composition est alors Al_2O_3, 2,04 NiO, 8,6 H_2O. La teneur en azote ammoniacal et nitrique, déterminée par la méthode micro-Dewarda est de 0,04 %. Le dosage de gaz carbonique accuse 0,5 % de CO_2.

Le diagramme des rayons X est celui de l'hydroaluminate de nickel décrit par Mme Longuet-Escard ([1]); mais d'autres raies à 2,2 et 1,9 Å environ sont également observées. Celles-ci ne sauraient correspondre ni à l'oxyde ni à l'hydroxyde de nickel ou d'aluminium et on peut penser que le composé préparé par la méthode à l'ammoniaque possède une organisation particulière.

([5]) A. Merlin et S. Teichner, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1892.

Nous avons différencié l'eau adsorbée de l'eau de constitution de l'hydroaluminate de nickel par la méthode de traitement isotherme dans un vide poussé ([5]). Ce traitement réalisé à 100° C enlève 3,9 molécules d'eau par groupement Al_2O_3, 2 NiO et le réactif de K. Fischer réagit avec la même quantité d'eau. Le composé préparé répond donc à la formule Al_2O_3, 2 NiO, 4,7 H_2O. Cette composition ainsi que la surface spécifique initiale, mesurée par la méthode B. E. T. (30 m²/g) restent constantes jusqu'à 220° C dans le vide. Au-delà de cette température le départ de l'eau de constitution entraîne une augmentation importante de la surface spécifique qui atteint 310 m²/g lorsque l'échantillon a été chauffé à 300° C dans le vide. Cette évolution au cours du traitement thermique est très sensiblement la même que celle observée par l'un de nous ([2]) sur l'hydroaluminate de nickel préparé selon Mme Longuet-Escard.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés des formiates de glucinium.* Note (*) de MM. **Jean Besson** et **Horst Dietrich Hardt**, transmise par M. Louis Hackspill.

Les formiates de glucinium, de formules analogues à celles des acétates, s'en distinguent notamment par la structure cristalline et la solubilité. Il est commode de préparer le formiate normal à partir de l'oxyacétate par double décomposition, et l'oxyformiate par chauffage du formiate normal. Le comportement des deux formiates vis-à-vis de la chaleur est identique à celui des acétates correspondants.

On connaît, depuis les travaux de Lacombe, Tanatar et Kurowsky ([1]), deux formiates de glucinium, le sel normal Be $(HCOO)_2$ correspondant à l'acétate normal que nous avons précédemment étudié ([2]) et l'oxysel, $Be_4O\,(HCOO)_6$, correspondant à l'oxyacétate. Mais, à la différence de ce qui a lieu pour les acétates, c'est le sel normal que l'on obtient en traitant l'hydroxyde du métal par un excès d'acide formique et ce sel est stable à la température ordinaire. Ce n'est que par chauffage qu'il se décompose par une réaction analogue à celle de l'acétate normal ([2]), en donnant l'oxyformiate qui se sublime. Ainsi obtenus, les deux produits sont le plus souvent souillés des sels ammoniacaux dont il est très difficile de purifier parfaitement la glucine.

On savait également que le formiate et l'oxyformiate sont insolubles dans beaucoup de solvants usuels et nous l'avons vérifié, notamment pour les solvants suivants : eau froide, acides formique et acétique absolus, anhydride acétique, alcool éthylique, acétone, éthers diéthylique et diamylique, chloroforme, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, dioxane,

(*) Séance du 11 janvier 1954.

([1]) *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie*, 8e édit., Berlin, 1930, N° 26.

([2]) J. Besson et H. D. Hardt, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1525.

benzène, toluène, xylène, tétraline, pyridine, camphre. Il en résulte que la méthode très commode que nous avons préconisée ([3]) pour la préparation de l'oxyacétate (extraction au Soxhlet) ne peut s'étendre aux formiates. Tout autre mode de recristallisation qui purifierait les formiates des sels ammoniacaux qu'ils retiennent est également exclu.

On peut, il est vrai, en traitant au Soxhlet par de l'acide formique anhydre de l'oxyacétate pur contenu dans le filtre, transformer ce dernier en formiate et c'est encore ici le formiate normal que l'on obtient :

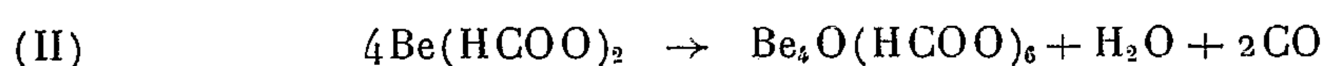


$$\text{(I)} \quad Be_4O(CH_3COO)_6 + 8HCOOH \rightarrow 4Be(HCOO)_2 + 6CH_3COOH + H_2O.$$

Mais la réaction est lente et non quantitative.

Il nous a paru beaucoup plus simple de tirer parti de l'insolubilité du formiate, pour le préparer par double décomposition en milieu non aqueux. De fait, si l'on traite une solution organique anhydre d'oxyacétate de glucinium par un excès d'acide formique, on obtient rapidement, après chauffage léger, un précipité floconneux que l'analyse chimique et röntgénographique montre être encore le formiate normal $Be(HCOO)_2$ parfaitement pur. En présence d'un excès suffisant d'acide formique, la précipitation est quantitative, mais une petite quantité d'eau suffit à maintenir en solution une partie du glucinium.

Le formiate normal très pur ainsi obtenu a été étudié. Il n'a pas été possible, jusqu'ici, de préparer un monocristal de taille suffisante pour en déterminer la structure, mais les spectres de poudre indiquent, comme pour l'acétate normal, une symétrie certainement non cubique. Le composé est, nous l'avons dit, insoluble dans tous les solvants usuels. Il est, à la différence de l'acétate normal, parfaitement stable à température ordinaire, mais subit, dès 250°, sous pression normale, une décomposition, avec formation d'oxyformiate :



$$\text{(II)} \quad 4Be(HCOO)_2 \rightarrow Be_4O(HCOO)_6 + H_2O + 2CO$$

et, sous la même pression, l'oxyformiate se sublime sans fondre vers 320°. Même sous 3,6 atm la fusion ne se manifeste pas. Comme pour l'acétate normal ([2]), il se superpose à cette décomposition une réaction d'un autre type :



$$\text{(III)} \quad Be(HCOO)_2 \rightarrow BeO + H_2O + 2CO,$$

de sorte qu'il y a toujours un résidu d'oxyde (quelques pour-cent) quand on chauffe à l'air libre du formiate normal.

Sous pression réduite, la température de sublimation de l'oxyformiate s'abaisse et, en opérant lentement (18 à 36 h), sous 45 mm de mercure,

([3]) J. Besson et H. D. Hardt, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 19, 1952, p. 417.

peu au-dessus de 200°, nous avons obtenu des cristaux d'oxyformiate assez gros pour être analysés par la méthode du cristal tournant ([4]). Ils possèdent une symétrie orthorhombique, avec, pour paramètres de la cellule élémentaire 14,4, 11,7 et 7,8 Å. La sublimation à partir du formiate normal, reste jusqu'ici la seule méthode de préparation de l'oxyformiate. Bien que ne se formant pas directement à température ordinaire, ce dernier composé est cependant parfaitement stable jusqu'à sa température de sublimation.

Au total, les deux formiates de glucinium présentent une complète analogie de formule avec les acétates correspondants. Mais le formiate normal est stable à température ordinaire et c'est lui que l'on obtient toujours directement, tandis que l'acétate normal instable ne peut être préparé que par une voie détournée. D'autre part, l'oxyformiate est orthorhombique, tandis que l'oxyacétate est cubique à froid. Enfin l'insolubilité des deux formiates dans les solvants usuels est remarquable. Elle permet une préparation commode du formiate normal.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides ortho-toluiques halogénés et leurs esters méthyliques*. Note (*) de M. **Daniel Peltier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons signalé, dans une précédente Note ([1]), les modes d'obtention de certains acides ortho-toluiques chlorés et bromés et de leurs esters méthyliques : nous complétons ici les séries des dérivés chlorés, bromés et iodés.

1° *Dérivés chlorés.* — Le chloro-3 méthyl-2 benzoate de méthyle, ($C_9H_9O_2Cl$, F 16°5) et le chloro-4 méthyl-2 benzoate de méthyle, ($C_9H_9O_2Cl$, F 16°), tous deux inconnus, ont été préparés par estérification des acides correspondants ([1]).

L'acide chloro-6 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2Cl$), préparé par saponification de son ester méthylique ([1]), et recristallisé d'un gros excès d'acide chlorhydrique au dixième, retient une quantité variable d'eau selon la température et la durée de la dessiccation; après 48 h de dessiccation à 80°, nous avons obtenu un produit parfaitement anhydre fondant à 104°. J. Kenner et E. Witham ([2]), par une autre méthode, obtiennent F 102°.

2° *Dérivés bromés.* — Les acides bromo-3 et bromo-6 ortho-toluiques étaient

([4]) Nous sommes redevables à M. Hendus (Institut für Metallforschung, Saarbrücken) des clichés de rayons X et de leur interprétation.

(*) Séance du 11 janvier 1954.

([1]) D. Peltier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1972.

([2]) *J. Chem. Soc.*, 1921, p. 1452.

inconnus. Par contre, de nombreux auteurs avaient déjà signalé les préparations des acides bromo-4 et bromo-5 ortho-toluiques, mais la position de l'atome de brome n'avait jamais été recherchée par la méthode au bromure cuivreux, appliquée aux acides aminés correspondants ([3]).

L'acide bromo-3 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2Br$) fond à 153°; son ester méthylique ($C_9H_9O_2Br$) fond à 29°.

L'acide bromo-4 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2Br$) fond à 182° ([4]); son esther méthylique ($C_9H_9O_2Br$) fond à 9°.

Les dérivés en 5 ont déjà été signalés ([4]).

Nous avons enfin préparé le bromo-6 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_9H_9O_2Br$), liquide incolore (É 141° sous 21 mm), dont la saponification conduit à l'acide bromo-6 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2Br$, F 108°), cristallisé du benzène en très belles plaquettes translucides.

3° *Dérivés iodés.* — A part l'acide iodo-5 ortho-toluique, obtenu par P. S. Varma et P. B. Panicker ([5]), par ioduration directe de l'acide, les dérivés iodés étaient tous inconnus. Nous les avons préparés en mélangeant une solution aqueuse d'iodure de potassium avec le chlorure de diazonium de l'acide aminé (ou de l'ester aminé) ([4]), ([3]) correspondant. Les acides iodés ainsi obtenus sont pratiquement impossibles à purifier; il est plus commode de préparer l'ester méthylique à partir de l'acide brut, de distiller l'ester et de revenir à l'acide par saponification.

L'acide iodo-3 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2I$) F 124°; son ester méthylique est une huile incolore ($C_9H_9O_2I$) distillant à 152° sous 14 mm.

L'acide iodo-4 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2I$) F 172°; son ester méthylique distille à 155° sous 17 mm ($C_9H_9O_2I$), huile incolore.

L'acide iodo-5 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2I$) F 180° ([5]); son ester méthylique ($C_9H_9O_2I$) F 60°.

Enfin l'iodo-6 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_9H_9O_2I$), distille à 150° sous 15 mm (huile incolore). L'acide iodo-6 méthyl-2 benzoïque, recristallisé du benzène, F 115°, ($C_8H_7O_2I$).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mellate de calcium.*

Note de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'addition d'une solution de chlorure de calcium à 10 % à une solution de mellate d'ammonium de même titre, fournit un précipité blanc floconneux qui, après 24 h, forme un dépôt microcristallin pouvant être aisément séparé par filtration, puis lavé à l'eau distillée. C'est un mellate de calcium dont une

---

([3]) D. Peltier, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1660.

([4]) Keuning et Evenhuis, *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas*, 54, 1935, p. 73-75.

([5]) *Chem. Zentral.*, 2, 1930, p. 3021.

préparation semblable avait déjà été signalée par Erdmann et Marchand (1), ces auteurs n'ayant précisé ni sa composition ni ses propriétés.

Le composé que nous avons obtenu par ce procédé ou par action du carbonate de calcium sur une solution aqueuse d'acide mellique, séché à l'air libre jusqu'à poids constant, se présente sous la forme de microcristaux aciculaires, incolores, répondant à la formule : $C_6(CO_2)_6Ca_3$, $12OH_2$ (trouvé %, Ca 17,94; C 21,3; H 1,84; calculé %, Ca 17,87; C 21,43; H 1,80).

Sa densité à 15° est 1,39. Il est remarquablement insoluble dans l'eau. Sa solution saturée par agitation, à 22°, ne permet de séparer l'ion calcium à l'état d'oxalate que si on la réduit d'abord au dixième de son volume primitif. On peut ainsi en déduire que la solubilité aqueuse du mellate de calcium correspond à la valeur approchée de 10^{-10}. Il ne se dissout pas dans l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'acétone, l'éther, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone et le benzène.

Ce sel est stable à la température et à la pression ordinaires, même en atmosphère desséchée par le chlorure de calcium anhydre, l'acide sulfurique concentré ou l'anhydride phosphorique. Mais sous vide, en présence d'anhydride phosphorique, à 20°, il se déshydrate partiellement en donnant le sel trihydraté (trouvé %, Ca 23,33; calculé %, Ca 23,55).

Par intervention de la chaleur, sous la pression ordinaire, on peut mettre en évidence la formation de plusieurs hydrates ainsi qu'il est indiqué dans le tableau ci-dessous :

		Calcium (%).	
Température.		trouvé.	calculé.
100-105°	$C_6(CO_2)_6Ca_3$, $4OH_2$	22,64	22,75
145°	$C_6(CO_2)_6Ca_3$, $3OH_2$	23,50	23,55
195°	$C_6(CO_2)_6Ca_3$, $2OH_2$	24,32	24,42
280°	$C_6(CO_2)_6Ca_3$, OH_2	25,28	25,35

A 340°, le sel devient anhydre : $C_6(CO_2)_6Ca_3$ (trouvé %, Ca 26,60; calculé %, Ca 26,34).

En effectuant le fractionnement thermique des produits gazeux de la pyrogénation selon la méthode décrite par P. Lebeau (2), nous avons pu recueillir les gaz dégagés par paliers de 100°. Les analyses sont rassemblées dans le tableau suivant.

La décomposition commence dès 385° par un dégagement d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. Mais c'est surtout à partir de 505° que le phénomène devient important. On constate un maximum à 700°. De 700 à 1000°, il ne se produit plus que de l'oxyde de carbone pur.

---

(1) *J. prakt. Chem.*, 43, 1848, 129-144.
(2) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 319.

Température.	CO_2.	CO.	Volume total.
	cm³ par milli-molécule-gramme de mellate de calcium anhydre.		
385°-400°	9,30	1,30	10,60
505°-600°	23,55	32,35	55,90
600°-700°	4,90	83,70	88,60
700°-800°		8,20	8,20
800°-900°		2,57	2,57
900°-1000°		2,48	2,48
	37,75	130,60	168,35

Le résidu contenu dans la nacelle, en fin d'opération, est constitué par un mélange d'oxyde de calcium et de carbone.

Les analyses des produits résultant de la décomposition thermique jusqu'à 1 000° permettent d'établir un bilan des trois ions constituant la molécule :

C % trouvé ($CO_2 + CO + C$ du résidu) = 31,65 ; C % calculé = 31,58.
Ca % trouvé (CaO) = 26,20 ; Ca % calculé = 26,34.
O % trouvé ($CO_2 + CO + CaO$) = 41,89 ; O % calculé = 42,08.

Ce qui est en parfait accord avec la formule du mellate de calcium anhydre.

En résumé : 1° à partir du mellate de calcium dodécahydraté, il est possible d'isoler les hydrates à $4\,OH_2$, $3\,OH_2$, $2\,OH_2$ et $1\,OH_2$ ainsi que le sel anhydre. Cela infirme l'opinion généralement admise, selon laquelle l'hydratation des mellates métalliques ne peut être qu'un multiple entier de 3 molécules d'eau.

2° L'insolubilité de ce composé dans les solvants organiques usuels et dans l'eau est une propriété susceptible de faciliter l'extraction et la purification de l'acide mellique.

3° Il est possible de représenter l'ensemble des réactions qui interviennent pendant la décomposition thermique jusqu'à 1 000° par la formule suivante : $C_{12}O_{12}Ca_3 = 6\,C + 3\,CaO + 3\,CO_2 + 3\,CO$, l'anhydride carbonique réagissant à son tour sur le carbone avec formation d'oxyde de carbone.

4° La formation de corps cétoniques pendant la pyrogénation n'a pas été constatée.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination des constantes de dissociation des hydroxybiphényles par spectrophotométrie dans l'ultraviolet.* Note de MM. **Fernand Kieffer** et **Paul Rumpf**, transmise par M. Louis Hackspill.

Les constantes de dissociation des trois hydroxybiphényles dans l'eau ont été mesurées par dosage spectrophotométrique des ions phénate dans des solutions tamponnées. Les valeurs pour les hydroxybiphényles *ortho* et *méta*, suffisamment solubles, ont pu être vérifiées au moyen de l'électrode à hydrogène. Tentative d'interprétation des acidités par rapport à celle du phénol.

Dans un travail antérieur ([1]), nous avons essayé d'interpréter les différences de pK_H que nous avions observées entre l'aniline et les trois aminobiphényles. En voulant étendre cette étude aux phénols correspondants, nous avons été obligés d'employer une méthode spectrophotométrique, parce que la très faible solubilité du *p*-hydroxybiphényle dans l'eau rend les mesures potentiométriques à peu près impossibles. La spectrophotométrie, employée plus couramment pour la détermination des pK_H d'amines peu solubles ([2]), n'a été appliquée qu'exceptionnellement à certains phénols ([3]). Une application générale aux phénols semble d'ailleurs, à première vue, moins aisée : tandis que les amines présentent généralement vers les grandes longueurs d'ondes une bande d'absorption qui n'existe pas pour les ions ammonium, les spectres des phénates se distinguent de ceux des phénols essentiellement par un effet bathochrome sur la bande correspondant à la première transition électronique. Ce décalage étant souvent assez petit, il est plus difficile, dans ce cas, de délimiter une région de longueurs d'ondes où l'absorption du phénol non dissocié soit faible par rapport à celle du phénate.

Par ailleurs, le mode opératoire est aussi simple que pour les amines : détermination au spectrophotomètre de Beckman des spectres ultraviolets complets du phénol non dissocié en solution faiblement acide et du phénate en solution fortement alcaline, choix d'une région où ces deux spectres diffèrent le plus possible et enfin, mesure des densités optiques de solutions équimoléculaires du phénol dans deux ou trois tampons proches du point de demi-neutralisation.

L'absorption du phénol étant faible mais non négligeable, on a

$$pK = pH - \log\frac{[\text{phénate}]}{[\text{phénol}]} = pH - \log\frac{x-a}{b-x}$$

a étant la densité optique d'une solution de pH assez bas pour que le phénol ne soit pas du tout ionisé, *b* celle d'une solution alcaline où tout est à l'état de phénate, et *x* celle de la solution tamponnée.

Pour éliminer des erreurs systématiques toujours possibles dans des comparaisons basées en partie sur des résultats de la littérature, obtenus par d'autres méthodes et souvent discordants, nous avons déterminé de nouveau le pK_H du phénol au moyen de l'électrode à hydrogène et par spectrophotométrie. Dans ce cas, nous avons pu faire les mesures d'absorption dans deux régions de longueurs d'ondes, 2340-2380 Å et 2900-2960 Å. Les moyennes des résultats

---

([1]) F. KIEFFER et P. RUMPF, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1874.

([2]) *Cf.* par exemple, M. GILLOIS et P. RUMPF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 112-118.

([3]) L. A. FLEXSER, L. P. HAMMETT et A. DINGWALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2103-2115; H. VON HALBAN et G. KORTÜM, *Z. phys. Chem.*, (A), 170, 1934, p. 351-379; G. R. SPRENGLING et C. W. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5709-5711.

pour chacune de ces régions sont pratiquement identiques (respectivement 9,92 et 9,915 à 23°).

Les résultats de nos mesures, dont nous évaluons la précision à ± 0,05 unité de pK, ou mieux, sont résumés dans le tableau suivant :

	Électrode à hydrogène				Méthode spectrophotométrique			
Phénols étudiés	Conc. M.10⁻³.	t°.	pK_H mesurés.	pK_H à 25°(*).	Conc. M.10⁻⁴.	t°.	pK_H mesurés.	pK_H à 25°(*).
Phénol	10	22	9,88	9,84	0,5 } 2,5 }	23	9,92	9,89
o-Hydroxybiphényle	2,5	22,5	10,01	9,97	2,0	22,5	9,97	9,93
m-Hydroxybiphényle	2,5	22,5	9,64	9,60	2,0	22,5	9,63	9,59
p-Hydroxybiphényle	–	–	–	–	2,0	22,5	9,55	9,51

(*) Les pK_H à 25° sont calculés à partir des valeurs expérimentales en admettant que le coefficient de température de — 0,015 par degré, déduit graphiquement des données de H. Lunden (¹) pour le phénol, s'applique aussi aux hydroxybiphényles.

Alors que, pour les aminobiphényles, nous avions conclu à un effet très faible de la conjugaison et à une prédominance nette des interactions électrostatiques (ordre des basicités : aniline > *p*-aminobiphényle > *méta* > *ortho*), le cas des hydroxybiphényles est plus difficile à interpréter. L'influence acidifiante du groupement phényle devrait être la plus forte en *ortho* où elle serait due à la fois à une forte interaction électrostatique et à la conjugaison, dans la mesure où cette dernière ne serait pas supprimée par la non-coplanéité des deux noyaux benzéniques résultant de l'encombrement stérique. Or, l'*o*-hydroxybiphényle est moins acide que le phénol lui-même. Cela peut s'expliquer si l'on admet que la solvatation stabilise les ions phénate par rapport à la molécule non dissociée. Dans le cas de l'*o*-hydroxybiphényle, cette association des ions avec les molécules de solvant doit être pour le moins gênée par l'encombrement stérique. On comprend que l'*o*-hydroxybiphényle soit moins acide que le phénol si, comparativement à ce dernier, le manque de stabilisation de l'ion par solvatation l'emporte sur la stabilisation que devraient produire les effets de conjugaison et de champ.

Quant aux dérivés *méta* et *para*, où l'encombrement stérique ne peut intervenir, ils sont effectivement plus acides que le phénol, mais contrairement au cas des ions ammonium, c'est en *para* que l'acidité est la plus forte. L'effet électrostatique du substituant phényle étant moindre en *para* qu'en *méta*, l'ordre de ces acidités ne paraît pouvoir être attribué qu'à un effet de conjugaison qui n'aurait pas d'action en *méta*, mais qui stabiliserait l'ion *para*.

Il semble donc que, contrairement à ce que nous avions conclu pour les aminobiphényles, la conjugaison entre les deux noyaux aromatiques se répercute assez nettement sur l'acidité relative des hydroxybiphényles *méta* et *para*.

(¹) *Z. Phys. Chem.*, 70, 1910, p. 249-255.

LITHOLOGIE. — *Sur l'existence de roches argileuses composées essentiellement de Chlorites.* Note (*) de M. **Georges Millot**, présentée par M. Paul Fallot.

Historique. — Il est aujourd'hui certain que les roches argileuses sédimentaires contiennent, souvent, dans la fraction fine qu'on peut en extraire, des minéraux argileux du groupe des Chlorites. Ils furent trouvés dans les sols (1) et dans les sédiments actuels et fossiles (2), (3). Mais ces Chlorites sédimentaires ne se trouvaient qu'en faible proportion dans la fraction argileuse, comme un minéral accessoire à côté des minéraux micacés dominants.

Par ailleurs des « Chlorites gonflantes » ont été décrites (4). Ce nom singulier provient de ce que le minéral voit ses feuillets bailler sous l'influence du glycérol, à la manière des Montmorillonites. Le nom de Corrensite vient d'être proposé pour ce minéral (5).

Échantillons marocains. — Deux sédiments marocains présentent des faits nouveaux.

1° *Échantillon de Demnat.* — Je reçus du Service Géologique du Maroc en 1949 des échantillons en provenance de Demnat, 100 km à l'Est de Marrakech. Ces échantillons étaient des argiles sédimentaires de couleur claire, blanche ou rosée.

Par l'analyse aux rayons X on obtient des spectres montrant dans la fraction argileuse une proportion de 60 % de Chlorite, contre 40 % d'Illite. Les équidistances réticulaires mesurées sont les suivantes :

13,72. F-10. F-7,03. F-5,05. m-4,73. F-3,57. F-3,34. AF-2,87. m-2,59. f-2,46. f-2,39. f-2,27. tf-2,15. tf-2,01. AF.

Les raies à 10, 5 et 3,33 caractérisent l'Illite, toutes les autres la Chlorite.

Le traitement au glycérol n'a provoqué aucune modification du spectre et en particulier aucun gonflement. Le traitement par la chaleur à 530° ne modifie pas le spectre.

2° *Échantillon du Djebel Anouar* (feuille Ouarzazate). — En 1951, MM. Fallot et Choubert prélevèrent sur le terrain un autre échantillon

---

(*) Séance du 11 janvier 1954.

(1) Mac Ewan, *Terres et Silicates Industriels*, n° 1, 1948, p. 41-46.

(2) Grim et coll., *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1949, p. 1785-1808.

(3) Millot, *Géol. Appl. Prosp. Min.*, nos 2-3-4, 1949, 352 pages.

(4) Honeyborne, Stephen et Mac Ewan, *Clay Minerals Bull. G. B.*, 1951, p. 150-157 et 157-162.

(5) Lippmann, *Heidelberg. Beit. Min. Petrog.*, Bd 4, 1954 (sous-presse).

qui me fut confié. Il provenait du Djebel Anouar 5 km au Sud-Ouest de la mine de manganèse. Cette roche argileuse très chargée en sable correspond à la base du Géorgien, transgressif sur le Précambrien III.

L'analyse aux rayons X faite sur la fraction fine extraite de la roche montra un spectre de Chlorite presque pure avec des traces d'Illite. Les équidistances réticulaires mesurées sont les suivantes :

14,3. TF-10. f-7,03. TF-5,05. tf-4,73. F-3,58. TF-3,34. *f*-2,87. *f*-2,42. tf-2,01. f.

Les raies à 10, 5 et 3,33 indiquent une très faible proportion d'Illite, inférieure à 10 %; toutes les autres caractérisent la Chlorite.

Génèse possible. — Les Chlorites argileuses sédimentaires apparaissaient jusqu'ici comme des minéraux accompagnant discrètement l'Illite. Les seules qui se présentaient abondantes étaient ces « Chlorites gonflantes » déjà évoquées. Ici des Chlorites stables prennent le premier pas dans le mélange des minéraux argileux : ceci attire l'attention du géologue.

M. Lucas a retrouvé le gîte de l'argile de Demnat : il appartient au Trias lagunaire. J'avais montré que, dans les formations lagunaires, la Chlorite accompagne souvent l'Illite; ici elle prend la première place. Le fait est nouveau mais il n'est pas étrange. Les proportions sont inversées sans poser pour la génèse du sédiment de problème difficile puisque le milieu lagunaire favorise la présence des minéraux à trois couches tels que : Illite, Chlorite, Montmorillonite.

L'argile extraite de la formation géorgienne du Djebel Anouar est moins facile à interpréter. Situé à la base des calcaires géorgiens, ce niveau argilo-sableux est transgressif sur le socle précambrien. On ne peut savoir aujourd'hui si la présence presque exclusive de Chlorite est due au remaniement de roches à Chlorite présentes dans le socle ou à une formation dans le sédiment. La première hypothèse est la plus vraisemblable, la seconde est possible.

Conclusion. — Deux sédiments marocains contiennent, dans leur fraction fine, des Chlorites argileuses. Elles ne sont pas gonflantes. Elles constituent la majorité, dans un cas, et la presque totalité dans l'autre, de ce qui est argile dans les roches.

L'étude minéralogique de ces argiles et particulièrement de la seconde, doit permettre de les situer dans les tableaux modernes de la classification des Chlorites.

Ce travail poursuivi avec M. Lucas, qui par ailleurs étudie les gisements sur le terrain, doit aboutir à mieux pénétrer les conditions de formation de ces singuliers sédiments.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur les constantes cristallines de l'élasticité non linéaire.* Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Pierre Chevenard.

L'auteur généralise le procédé classique pour le calcul des tableaux des constantes cristallines de l'élasticité. En se bornant à l'expression du potentiel élastique ne contenant que les troisièmes degrés de déformations, il établit les tableaux de ces constantes pour les systèmes : triclinique, monoclinique, orthorhombique, quadratique et cubique.

Soient : X_{ij} et x_{ij}, tenseurs des tensions et des déformations; A, point jusqu'où la loi de Hooke est applicable; B, point jusqu'où le processus est réversible. En général

$$X_{ij} = \Sigma a_{ij} x_{ij} + \Sigma\Sigma a_{ijkl} x_{ij} x_{kl} + \Sigma\Sigma\Sigma a_{ijklmn} x_{ij} x_{kl} x_{mn} + \ldots.$$

Le cas classique (loi de Hooke) correspond aux 36 constantes a_{ij}, le cas « quadratique » nous en donne 162, le cas du « troisième degré » en exige 498. Ainsi on voit qu'il est difficile et pratiquement inapplicable d'introduire dans le calcul des approximations plus exactes que l'approximation « quadratique »; pour cette raison on ne considère ici que les termes quadratiques. Pour simplifier on remplace les indices couplés (ij) par les indices simples : $(11)=(1)$, $(22)=(2)$, $(33)=(3)$, $(12)=(21)=(6)$, $(13)=(31)=(5)$, $(23)=(32)=(4)$.

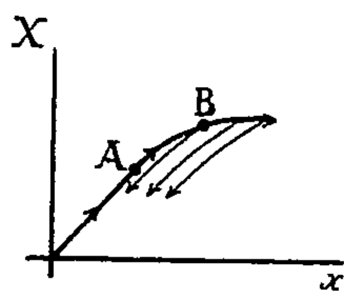


Fig. 1.

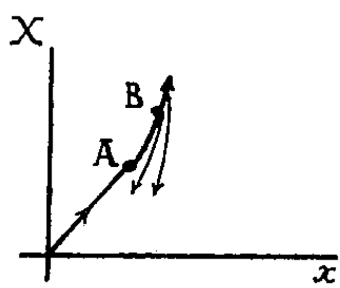


Fig. 2.

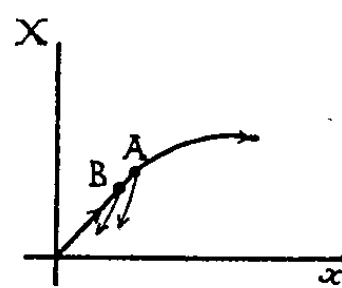


Fig. 3.

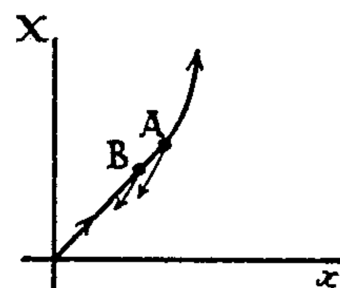


Fig. 4.

Les constantes de la loi (X_{ij}, x_{ij}) « quadratique » pour ce cas général sont présentées dans le tableau I. On peut classer tous les diagrammes (X_{ij}, x_{ij}) en deux types : 1° le point A correspond à des valeurs plus petites de tension et de déformation que celles du point B (*fig.* 1 et 2); 2° les valeurs de X_{ij} et x_{ij} correspondant à A excèdent celles de B (*fig.* 3 et 4). Ici on se limite à considérer le type 1°; la partie AB décrit dans ce cas le phénomène de l'élasticité non linéaire, où la notion du potentiel élastique $(\Phi = \Sigma x_{ij} X_{ij})$ est applicable et où X_{ij} sont $\partial\Phi/\partial x_{ij}$. Ainsi dans le domaine de réversibilité (AB) on obtient, pour les corps sans symétrie (système *triclinique*), le tableau II avec 77 constantes parmi lesquelles 21 déjà connues d'élasticité « linéaire » et 56 supplémentaires d'élasticité « quadratique ».

(*) Séance du 21 décembre 1953.

TABLEAU I.

A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}	A_{15}	A_{16}	A_{111}	A_{122}	A_{133}	A_{144}	A_{155}	A_{166}	A_{112}	A_{113}	A_{114}	A_{115}	A_{116}	A_{123}	A_{124}	A_{125}	A_{126}	A_{134}	A_{135}	A_{136}	A_{145}	A_{146}	A_{156}
A_{21}	A_{22}	A_{23}	A_{24}	A_{25}	A_{26}	A_{211}	A_{222}	A_{233}	A_{244}	A_{255}	A_{266}	A_{212}	A_{213}	A_{214}	A_{215}	A_{216}	A_{223}	A_{224}	A_{225}	A_{226}	A_{234}	A_{235}	A_{236}	A_{245}	A_{246}	A_{256}
A_{31}	A_{32}	A_{33}	A_{34}	A_{35}	A_{36}	A_{311}	A_{322}	A_{333}	A_{344}	A_{355}	A_{366}	A_{312}	A_{313}	A_{314}	A_{315}	A_{316}	A_{323}	A_{324}	A_{325}	A_{326}	A_{334}	A_{335}	A_{336}	A_{345}	A_{346}	A_{356}
A_{41}	A_{42}	A_{43}	A_{44}	A_{45}	A_{46}	A_{411}	A_{422}	A_{433}	A_{444}	A_{455}	A_{466}	A_{412}	A_{413}	A_{414}	A_{415}	A_{416}	A_{423}	A_{424}	A_{425}	A_{426}	A_{434}	A_{435}	A_{436}	A_{445}	A_{446}	A_{456}
A_{51}	A_{52}	A_{53}	A_{54}	A_{55}	A_{56}	A_{511}	A_{522}	A_{533}	A_{544}	A_{555}	A_{566}	A_{512}	A_{513}	A_{514}	A_{515}	A_{516}	A_{523}	A_{524}	A_{525}	A_{526}	A_{534}	A_{535}	A_{536}	A_{545}	A_{546}	A_{556}
A_{61}	A_{62}	A_{63}	A_{64}	A_{65}	A_{66}	A_{611}	A_{622}	A_{633}	A_{644}	A_{655}	A_{666}	A_{612}	A_{613}	A_{614}	A_{615}	A_{616}	A_{623}	A_{624}	A_{625}	A_{626}	A_{634}	A_{635}	A_{636}	A_{645}	A_{646}	A_{656}

TABLEAU II.

A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}	A_{15}	A_{16}	A_{111}	A_{122}	A_{133}	A_{144}	A_{155}	A_{166}	A_{112}	A_{113}	A_{114}	A_{115}	A_{116}	A_{123}	A_{124}	A_{125}	A_{126}	A_{134}	A_{135}	A_{136}	A_{145}	A_{146}	A_{156}
A_{12}	A_{22}	A_{23}	A_{24}	A_{25}	A_{26}	A_{112}	A_{222}	A_{233}	A_{244}	A_{255}	A_{266}	$2A_{122}$	A_{123}	A_{124}	A_{125}	A_{126}	A_{223}	A_{224}	A_{225}	A_{226}	A_{234}	A_{235}	A_{236}	A_{245}	A_{246}	A_{256}
A_{13}	A_{23}	A_{33}	A_{34}	A_{35}	A_{36}	A_{113}	A_{223}	A_{333}	A_{344}	A_{355}	A_{366}	A_{123}	$2A_{133}$	A_{134}	A_{135}	A_{136}	$2A_{233}$	A_{234}	A_{235}	A_{236}	A_{334}	A_{335}	A_{336}	A_{345}	A_{346}	A_{356}
A_{14}	A_{24}	A_{34}	A_{44}	A_{45}	A_{46}	A_{114}	A_{224}	A_{334}	A_{444}	A_{455}	A_{466}	A_{124}	A_{134}	$2A_{144}$	A_{145}	A_{146}	A_{234}	$2A_{244}$	A_{245}	A_{246}	$2A_{344}$	A_{345}	A_{346}	A_{445}	A_{446}	A_{456}
A_{15}	A_{25}	A_{35}	A_{45}	A_{55}	A_{56}	A_{115}	A_{225}	A_{335}	A_{445}	A_{555}	A_{566}	A_{125}	A_{135}	A_{145}	$2A_{155}$	A_{156}	A_{235}	A_{245}	$2A_{255}$	A_{256}	A_{345}	$2A_{355}$	A_{356}	$2A_{455}$	A_{456}	A_{556}
A_{16}	A_{26}	A_{36}	A_{46}	A_{56}	A_{66}	A_{116}	A_{226}	A_{336}	A_{446}	A_{556}	A_{666}	A_{126}	A_{136}	A_{146}	A_{156}	$2A_{166}$	A_{236}	A_{246}	A_{256}	$2A_{266}$	A_{346}	A_{356}	$2A_{366}$	A_{456}	$2A_{466}$	$2A_{566}$

(multiplié par 0,5)

TABLEAU III.

A_{11}	A_{12}	A_{13}	O	O	A_{16}	A_{111}	A_{122}	A_{133}	A_{144}	A_{155}	A_{166}	A_{112}	A_{113}	O	O	A_{116}	A_{123}	O	O	A_{126}	O	O	A_{136}	A_{145}	O	O
	A_{22}	A_{23}	O	O	A_{26}		A_{222}	A_{233}	A_{244}	A_{255}	A_{266}						A_{223}	O	O	A_{226}	O	O	A_{236}	A_{245}	O	O
		A_{33}	O	O	A_{36}			A_{323}	A_{344}	A_{355}	A_{366}										O	O	A_{336}	A_{345}	O	O
			A_{44}	A_{45}	O				O	O	O													O	A_{446}	A_{456}
				A_{55}	O					O	O															A_{556}
					A_{66}						A_{666}															

TABLEAU IV.

A_{11}	A_{12}	A_{13}	O	O	O	A_{111}	A_{122}	A_{133}	A_{144}	A_{155}	A_{166}	A_{112}	A_{113}	O	O	O	A_{123}	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	A_{22}	A_{23}	O	O	O		A_{222}	A_{233}	A_{244}	A_{255}	A_{266}						A_{223}	O	O	O	O	O	O	O	O	O
		A_{33}	O	O	O			A_{333}	A_{344}	A_{355}	A_{366}										O	O	O	O	O	O
			A_{44}	O	O				O	O	O													O	O	A_{456}
				A_{55}	O					O	O															O
					A_{66}						O															

TABLEAU V.

A_{11}	A_{12}	A_{12}	O	O	O	A_{111}	A_{122}	A_{133}	A_{144}	A_{144}	A_{166}	A_{122}	A_{113}	O	O	O	A_{123}	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	A_{11}	A_{13}	O	O	O		A_{111}	A_{133}	A_{144}	A_{144}	A_{166}						A_{113}	O	O	O	O	O	O	O	O	O
		A_{33}	O	O	O			A_{333}	A_{344}	A_{344}	A_{366}										O	O	O	O	O	O
			A_{44}	O	O				O	O	O													O	O	A_{456}
				A_{44}	O					O	O															O
					A_{66}						O															

TABLEAU VI.

A_{11}	A_{12}	A_{12}	O	O	O	A_{111}	A_{122}	A_{122}	A_{144}	A_{144}	A_{144}	A_{122}	A_{122}	O	O	O	A_{123}	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	A_{11}	A_{12}	O	O	O		A_{111}	A_{122}	A_{144}	A_{144}	A_{144}						A_{122}	O	O	O	O	O	O	O	O	O
		A_{11}	O	O	O			A_{111}	A_{144}	A_{144}	A_{144}										O	O	O	O	O	O
			A_{44}	O	O				O	O	O													O	O	A_{456}
				A_{44}	O					O	O															O
					A_{44}						O															

Ces 77 constantes se trouvent dans le tableau II au-dessus de la ligne en zigzag (1); les constantes qu'on voit au-dessous de cette ligne répètent dans l'ordre

---

(1) Cette ligne provient du fait que, A_{prs} indiquant a_{ijkl}, nous avons remplacé les indices couplés par les simples. En conservant les premiers on aura au lieu de la ligne en zigzag une formation « linéaire » (en quatre dimensions) analogue à la ligne de symétrie du tableau des constantes classiques.

indiqué sur le tableau les 77 constantes principales. Cet ordre est le même pour tous les systèmes cristallographiques; c'est pourquoi dans les tableaux suivants (tableaux III-VI) on ne donne que les constantes au-dessus de cette ligne cruciale, les autres constantes répètent celles-ci de la même façon que dans le tableau II. Pour les corps présentant des symétries, on trouve les tableaux des constantes élastiques en considérant certaines rotations virtuelles et en exigeant que les formes de Φ pour les déformations dans les coordonnées initiales (x_{ij}) et après la rotation (x'_{ij}) coïncident : $\Phi(x_{ij}) = \Phi(x'_{ij})$.

D'après cette méthode classique on peut traiter notre cas non-classique. Ainsi on trouve pour :

Système monoclinique : 45 constantes, 13 classiques et 32 de l'élasticité non-linéaire (tableau III).

Système orthorhombique : 29 constantes, 9 classiques et 20 de l'élasticité non-linéaire (tableau IV).

Système quadratique : 17 constantes, 6 classiques et 11 de l'élasticité non-linéaire (tableau V).

Système cubique : 8 constantes, 3 classiques et 5 de l'élasticité non-linéaire (tableau VI).

Le cas de l'isotropie est élémentaire. Le potentiel Φ, étant (comme plus haut) une fonction du troisième degré, ne peut contenir que trois fonctions symétriques de x_{ij} du troisième degré (les invariants du tenseur). Ainsi il n'existe pour ce cas que cinq constantes élastiques au lieu des deux de la théorie classique.

GÉOLOGIE. — *Intersection de niveaux de terrasses quaternaires en domaine pré-saharien. (S. E. Marocain).* Note (*) de M. **Jean Margat**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans le Bassin quaternaire du Tafilalt, s'observe une intersection de la *basse* et de la *moyenne terrasse*. La *basse terrasse* n'est emboitée dans la *moyenne* qu'en amont; en aval, elle la recouvre en la ravinant localement.

Les dépôts quaternaires continentaux du bassin du Tafilalt, haut bassin marocain de la Daoura (O. Rheris et O. Ziz), appartiennent pour la plupart aux niveaux dits de la *moyenne* et de la *basse terrasse*. Il ne subsiste dans ce bassin que de rares témoins des dépôts quaternaires plus anciens (*haute terrasse*) à proximité du Haut Atlas.

Ces niveaux ont été surtout définis d'un point de vue géomorphologique par l'altitude relative au-dessus du lit mineur des oueds [1], de leurs surfaces terminales, surfaces subconvexes de remblaiement se raccordant

(*) Séance du 4 janvier 1954.

[1] *moyenne terrasse :* + 25 à 30 m; *basse terrasse* : + 5 à 10 m [2], [5].

tangentiellement à des glacis d'érosion, les regs ([2]). Ces altitudes relatives sont éminemment variables et n'ont qu'une valeur locale ce qui a déjà été souligné ([3]), ([4]); cependant, le principe même de l'étagement de ces *terrasses* et de l'emboîtement de leurs dépôts n'a pas été infirmé dans le Sud marocain ([3]), ([5]), ([6]) et il est à la base de la chronologie quaternaire de ces régions endoréiques, en corrélation avec les phases climatiques ([3]). Il est à noter seulement que la surface des plaines limoneuses du Tafilalt, confondue jusqu'ici avec la *basse terrasse limoneuse* ([5]) est le plus souvent un glacis d'érosion entaillant cette dernière de 2 à 4 m, parfois encroûtée, et datant d'un « cycle » quaternaire postérieur au dépôt de la *basse terrasse* ([4]).

La *moyenne* et la *basse terrase* peuvent d'autre part être définies par les natures très différentes de leurs dépôts : aux poudingues, grès fluviatiles et calcaires lacustres qui prédominent dans la *moyenne terrasse* s'opposent les cailloutis, sables, argiles et limons qui constituent à peu près exclusivement la *basse terrasse.* En outre la première est très généralement encroûtée contrairement à la seconde. Ces différences traduisent les conditions paléoclimatiques très opposées qui ont dû présider aux cycles quaternaires correspondants.

L'étude détaillée du remblaiement alluvial des principales plaines du Bassin quaternaire du Tafilalt en vue de recherches hydrogéologiques, en particulier les résultats de nombreux forages, montrent que lorsque l'on s'éloigne du Haut Atlas au système des niveaux de terrasse étagés succède la superposition normale des dépôts correspondants : essentiellement de la série de la *basse terrasse* sur celle de la *moyenne terrasse* qu'elle ravine. Il s'agit d'une véritable *intersection* des surfaces de remblaiement respectives. Ce fait, général dans le Bassin, est bien observable dans la vallée du Todrha (affluent du Rheris), où la « ligne » d'intersection est à 20 km du Haut Atlas et la pente relative de la *moyenne terrasse* par rapport à la *basse* est de l'ordre de 1 °/₀₀.

La série de la *basse terrasse* est « transgressive » sur la moyenne terrasse et le reg qui s'y raccorde, qu'elle ravine et surcreuse localement, suivant des chenaux souvent déportés latéralement par rapport à la masse des dépôts de la moyenne terrasse (leur nature dut être le principal obstacle au développement de leur érosion tangentielle). Sa puissance peut atteindre 25 m, dépassant souvent celle de la *moyenne terrasse.* Dans

([2]) G. Choubert, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 911.
([3]) G. Choubert, *IVe Congrès Inqua.*, 1953 (sous presse).
([4]) J. Margat, *Notes du Serv. Géol. du Maroc,* 7, Rabat 1953.
([5]) G. Choubert, *Notes et Mém. du Serv. Géol. du Maroc*, n° 100, 1952.
([6]) F. Joly, *Notes et Mém. du Serv. Géol. du Maroc*, n° 96, 1952, chap. V.

ces conditions, l'altitude relative n'a plus guère de signification : celle de la *moyenne terrasse* notamment serait le plus souvent négative. Le terme même de *terrasse* devient impropre, ou ne désigne plus qu'une *terrasse enfouie*.

Dans la région étudiée (c'est-à-dire au delà de la zone de piémont du Haut Atlas) le « cycle » de creusement et d'accumulation correspondant au dépôt de la *basse terrasse* se caractérise donc, après un creusement surtout linéaire, par un remblaiement ayant largement débordé sur les dépôts du « cycle » précédent, et ceci y explique, plutôt qu'une érosion, l'absence générale d'affleurements de la *moyenne terrasse*.

Le relèvement et le rapprochement des « niveaux de base » locaux que cela implique, peuvent être attribués aux particularités du Pluvial (7) correspondant à ce « cycle », ces niveaux de base ne pouvant être définis que comme des *points neutres*, par l'excédent de la *charge* sur la *puissance* des écoulements, donc de nature éminemment instable. Toute autre définition du « niveau de base » est impossible dans ces bassins où aucune vallée ne s'approche encore d'un « profil d'équilibre ». L'influence de mouvements orogéniques quaternaires, déjà démontrés localement dans le domaine sud-atlasique, ne peut d'autre part être exclue, mais sa généralités reste à établir. Cela serait à rapprocher de l'hypothèse d'un relèvement du « niveau de base » au Sud de la *flexure intracontinentale* (8).

De tels faits ne peuvent être mis en évidence pour les « cycles » antérieurs dont les dépôts sont trop rares. Ils semblent assez généraux dans les bassins pré-sahariens du Maroc, où le recouvrement de *regs* par les limons et l'intersection des *regs* ont été déjà signalés (Draa) (2), (5). L'intersection des niveaux de dépôts alluviaux et de leurs surfaces de remblaiement, n'avait cependant pu être établie sur une base essentiellement géologique.

L'accent est ainsi mis sur le rôle déterminant des critères géologiques dans la définition des « cycles » quaternaires, basée souvent sur des considérations trop exclusivement morphologiques.

GÉOLOGIE. — *Observations stratigraphiques et paléogéographiques dans le Jurassique supérieur des Grands-Causses et de la Séranne.* Note (*) de MM. **Pierre Donze** et **Maurice Gottis**, transmise par M. Maurice Gignoux.

De nouvelles recherches effectuées dans les Grands-Causses et la Séranne

(7) C'est-à-dire le 4e Pluvial (*Wurmien*)? suivant les hypothèses actuellement admises au Maroc (5).

(8) *Rev. Géomorph. dyn.*, 1, n° 6, 1950, p. 243.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

permettent de préciser la stratigraphie et de tracer les grandes lignes de la paléogéographie de ces régions au Jurassique supérieur.

On sait qu'il existe, à la partie supérieure des Causses Méjean et Sauveterre, des formations laguno-lacustres, calcaires marneux et marnes à *Chara*, Gastropodes et Ostracodes, brèches à cailloux noirs, surmontées par une trentaine de mètres de calcaire marin pseudoolithique. L'âge de ces formations restait encore indéterminé. Or, en montant sur le Causse Méjean par la route de Meyrueis à Sainte-Énimie, on observe une coupe continue et datée, depuis le sommet du Bathonien jusqu'à la corniche kimméridgienne. En arrivant sur le plateau, aux alentours de la Parade, on voit, au-dessus des bancs kimméridgiens, des calcaires marneux en plaquettes à fossiles saumâtres; on peut en suivre les affleurements tout autour des buttes dominant à l'est ce dernier village. Plus au Nord, ces calcaires sont en relation avec le complexe laguno-lacustre, dont il existe une bonne coupe au bord de la route. Leur faune saumâtre présente une grande affinité avec celle de la base du Portlandien dans le « pli de Montpellier » (1) : *Anomia suprajurensis*, *A. raulina*, *Ostrea sp.*, *Cyrena sp.* Quant à la microfaune des bancs calcaires terminaux, elle paraît assez voisine de celle du Kimméridgien supérieur ou du Portlandien inférieur dans le Jura méridional.

Sur le Causse Noir, l'érosion semble avoir été plus active. En effet, on trouve, à 2 km environ au nord-est du hameau de Layolle, des calcaires marneux gris, se débitant en plaquettes. Ils recouvrent des calcaires dolomitiques, et sont surmontés par des bancs d'un calcaire plus clair, localement pseudoolithique et dolomitique, pauvre en fossiles, et dont l'épaisseur, difficile à évaluer par suite du manque de bonnes coupes et du faible pendage, ne doit pas dépasser 40 m. Les calcaires marneux sont fossilifères, et permettent de dater, au moins d'une manière approximative, la partie supérieure du Causse. On y trouve des Térébratules, des Rhynchonelles, et divers Planites à côtes bifurquées, formes connues dans le Séquanien et la base du Kimméridgien. On pourrait donc considérer les bancs terminaux comme des vestiges de la corniche kimméridgienne. On ne décèle, en tous cas, nulle trace de l'épisode laguno-lacustre caractérisant le Porlandien inférieur des Causses Méjean et Sauveterre.

Dans le Larzac, sans pouvoir préciser d'une manière certaine la zone correspondante, on peut cependant vérifier, qu'au-dessus du Kimméridgien supérieur, existent des dépôts de faible profondeur à *Clypeina jurassica* Favre.

Enfin, sur la Séranne, dans une série corallienne, se développant depuis le Kimméridgien supérieur, s'intercalent, vers le Roc blanc, des niveaux

(1) M. Dreyfuss et M. Gottis, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 1947, p. 143-145.

à *Chara* et *Clypeina jurassica*, lesquels pourraient peut-être représenter le sommet du Jurassique supérieur.

Les faciès lagunaires du Portlandien inférieur, tant des Causses que de la partie Sud-Ouest du « pli de Montpellier », paraissent dus à la fermeture du « golfe des Causses » sous l'influence d'une vaste barrière corallienne qui, s'appuyant au Nord sur le massif de Lozère, se dirigeait vers le Sud en direction de la Gardiole; tandis que les niveaux supérieurs de la Séranne ne seraient qu'un épisode local à l'intérieur de cette barrière en voie d'émersion. Par contre, plus à l'extérieur, vers la mer ouverte, la proximité du récif frangeant se traduit par des horizons de démantèlement mêlés à des sédiments vaseux analogues à ceux de la « fosse vocontienne ».

MÉTÉOROLOGIE. — *Étude photo-oscillographique de la composante horizontale du vent.* Note de M. **Guy Dady**, présentée par M. Charles Maurain.

On décrit une méthode qui, en vue de l'étude de la turbulence atmosphérique, permet de suivre photographiquement la trace de l'extrémité du vecteur « composante horizontale du vent » : on donne des exemples, des résultats et leur interprétation.

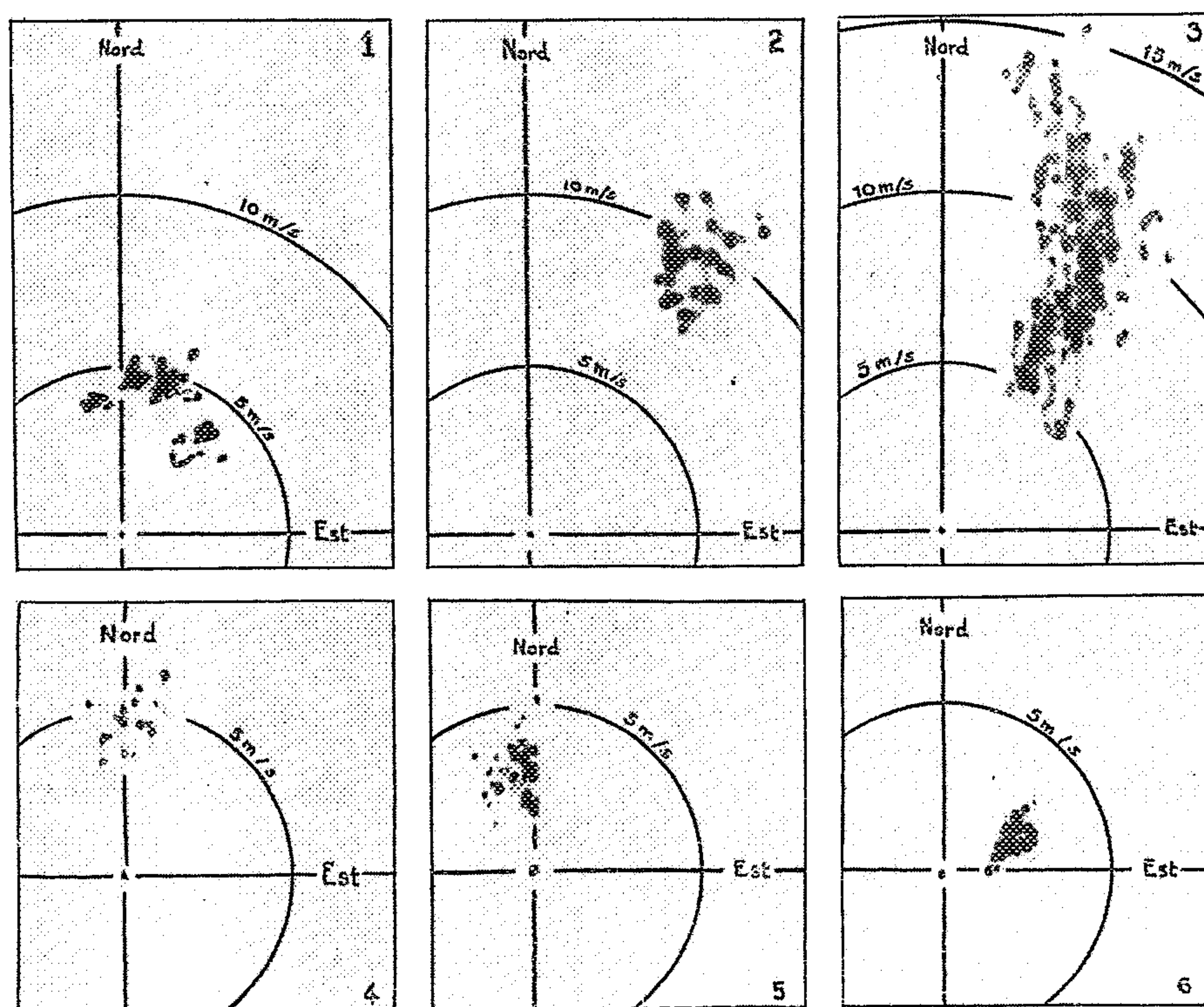
Les mesures de vent faites à une échelle de temps plus fine que celle habituellement adoptée en météorologie courante et qui ont servi de support aux diverses théories de la turbulence, sont celles de Taylor [1]. Ces mesures sont des enregistrements continus de la direction du vent dans les trois dimensions de l'espace par des micro-girouettes. L'interprétation en est assez complexe. Une amélioration apportée par Scrase [2] combine à la girouette de Taylor un anémomètre à plaque, le calcul des composantes du vent se faisant ainsi de façon discontinue instant par instant.

Nous avons obtenu la composante horizontale du vent en conjuguant les indications de deux anémomètres directionnels orientés perpendiculairement. L'anémomètre constitué par une hélice entraîne une dynamo tachymétrique O.N.E.R.A. La réponse tension-vent est linéaire jusqu'à 15 m/s. Nous avons pu obtenir la directivité (réponse linéaire à la seule composante selon l'axe) en éloignant les supports de l'hélice. La constante de temps au démarrage, mesurée en soufflerie avec un vent de 10 m/s, est inférieure à 2 s. Les appareils sensibles ont été fixés à une hauteur de 4 m au-dessus du sol et orientés N-S et E-O sur le terrain de l'Observatoire de Magny-les-Hameaux, situé sur un plateau entre les vallées du Rhodon et de la Mérantaise.

[1] *Quart. J. R. Met. Soc.*, 53, 1928, n° 223, p. 201-211.

[2] *Géophys. Mem. Met. Off. London*, n° 52, 1930, p. 1-16.

Les deux tensions de sortie des anémomètres attaquent les plaques verticales et horizontales d'un oscilloscope cathodique. La position du spot représente ainsi l'extrémité du vecteur vent. La photographie au cours de poses de durées variables permet d'obtenir la trajectoire de cette extrémité. Le noircissement de l'émulsion donne une idée de la rapidité du déplacement; une mesure exacte ne peut cependant être faite par cette méthode, l'émulsion n'ayant pas une caractéristique noircissement-temps de pose, linéaire sur un domaine suffisamment étendu.



Les photographies n°s 1, 2, 3 sont trois enregistrements du 6 octobre 1953 entre 15 et 17 h, exposés pendant des durées respectives de 1, 5, 15 mn. Les images se présentent sous la forme d'une juxtaposition de points reliés par des lignes faiblement marquées représentant les trajectoires rapides dont l'éclairement a été trop fugace pour impressionner suffisamment l'émulsion. En particulier sur la photographie n° 1 on peut ainsi, pendant 1 mn, noter quatre domaines principaux de vents sensiblement stationnaires, durant vraisemblablement une dizaine de secondes chacun; le passage d'un domaine à l'autre se faisant d'une façon très brusque.

Les photographies n°s 4, 5, 6 sont les enregistrements d'une exposition de 5 mn, le 16 octobre par une journée claire présentant une turbulence thermique à évolution diurne.

(4), de 15 h à 15 h 05; (5), de 15 h 45 à 15 h 50; (6), de 16 h 16 à 16 h 20. Elles représentent la période de cessation de l'activité thermique turbulente. On remarque toujours la même structure granuleuse apparente le 6 octobre. Cette structure persiste même dans la dernière photographie relative à un air plus calme; les régimes pseudo-stationnaires y sont seulement plus proches les uns des autres.

Il est fréquent de voir sur de telles photographies des épanouissements de la zone balayée faisant un angle passant par l'origine (3); mais les exemples présentant un cône d'épanouissement non relié à l'origine ne sont pas exceptionnels (n°s 4 et 6). Il est vraisemblable qu'il faille interpréter ces aspects comme représentant la résultante de deux phénomènes assez indépendants.

Une idée générale se dégage de l'examen de tous les enregistrements : c'est le caractère discontinu des phénomènes turbulents. On est souvent conduit, pour faire entrer dans un calcul les effets de la turbulence, à faire un choix d'un schéma du mouvement susceptible de conduire à des calculs simples. Il est alors fréquent de représenter la turbulence comme la superposition de tourbillons à mouvement circulaire uniforme à un courant permanent de vent moyen. C'est ce que font par exemple Arenberg [3] et Gabilly [4], pour essayer de déterminer l'influence de la turbulence sur la coalescence des gouttes dans un nuage. Ce schéma semble à la lumière des enregistrements réalisés, beaucoup plus éloigné de la réalité que celui consistant à considérer la turbulence comme une suite de percussions laissant entre deux chocs la particule intéressée avec une vitesse constante [Dady [5]].

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Répartition des activités oxydasiques dans le carpophore du Champignon de couche.* Note de Mlle **Gilberte Legrand**, présentée par M. Raoul Combes.

La monophénolase et l'*o*-diphénolase existent dans tout le carpophore d'*Agaricus campestris*, alors que la laccase est localisée dans la base du stipe.

Le champignon de couche, *Agaricus campestris*, est particulièrement riche en oxydases. Keilin en a extrait une polyphénolase très purifiée [1]. Plus récemment, Lindeberg [2] a recherché les phénolases dans les diffé-

---

(3) *Bull. Ame. Met. Soc.*, décembre 1939, p. 444-448.

(4) *Ann. Géophys.*, 5, n° 3, 1949, p. 232-234.

(5) *J. Sci. Mét.*, 2, n° 8, 1950, p. 108-120.

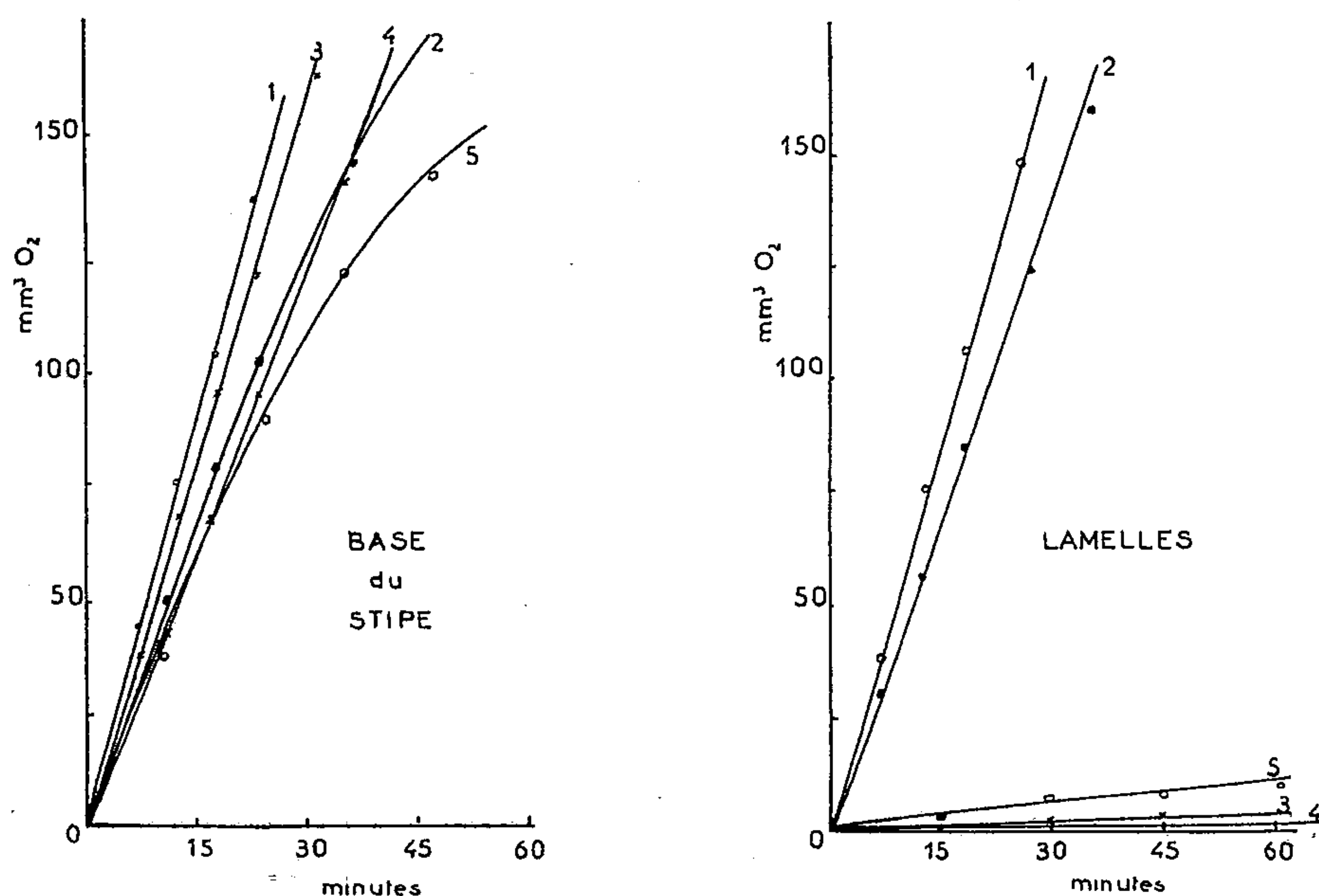
(1) D. Keilin et Mann, *Proc. Roy. Soc.*, B, 125, 1938, p. 187.

(2) *Nature*, 166, n° 4226, 1950, p. 739.

rentes parties de ce champignon : mycélium, rhizomorphes et carpophore. Il a ainsi trouvé que, si le mycélium contient la laccase, le carpophore renferme une *o*-diphénolase et les rhizomorphes un mélange de ces deux enzymes.

Cependant, j'ai observé que, dans le carpophore lui-même, se manifestent d'importantes variations de l'activité oxydasique, variations qui, *a priori*, peuvent être attribuées autant à la diversité des diastases qu'à la présence en certaines zones de substrats différents.

Au cours de ces recherches, les extraits enzymatiques ont été préparés par macération des fragments de champignon dans la glycérine au demi ou dans une solution tampon. L'activité oxydasique a été mesurée par le volume d'oxygène absorbé dans des conditions identiques de pH, de température et de concentration, par les préparations diastasiques agissant sur des substrats variés : pyrocatéchol, hydroquinol, acide gallique, *p*-phénylènediamine, *p*-crésol.



La partie large de la fiole de Warburg contient : 1,5 cm³ de tampon phosphate M/15 à pH 5,6; 0,5 cm³ de la solution du substrat à 1 %; 0,1 cm³ de l'extrait diastasique. La partie centrale contient 0,2 cm³ de solution potassique. 1, *p*-crésol; 2, pyrocatéchol; 3, hydroquinol; 4, *p*-phénylènediamine; 5, acide gallique.

Comme le montre l'examen des deux graphiques, la base du stipe et les lamelles se comportent bien différemment en ce qui concerne l'oxydation des phénols. Alors que le *p*-crésol et le pyrocatéchol sont oxydés dans les deux cas et sensiblement avec la même intensité, l'hydroquinol, l'acide gallique et la *p*-phénylènediamine ne sont pas oxydés par les lamelles.

L'absorption d'oxygène a toujours été accompagnée par la formation immédiate d'une quinone colorée caractéristique du phénol utilisé, indiquant que celui-ci a bien joué dans ces conditions le rôle de substrat définitif et non celui de transporteur.

Le haut du stipe et le chapeau donnent des réactions comparables qualitativement, à celles des lamelles, c'est-à-dire n'oxydent nettement que le *p*-crésol et le pyrocatéchol.

Ces résultats semblent prouver que la monophénolase et l'*o*-diphénolase sont répandues dans tout le carpophore, tandis que la laccase est localisée à la base du stipe.

Mais on pourrait penser que cette activité de laccase n'est qu'une propriété du système phénol-*o*-diphénolase, la quinone qui apparaît alors étant capable d'oxyder l'hydroquinol. L'expérience montre, en effet, que si on ajoute le pyrocatéchol en quantité catalytique à un extrait de lamelles contenant l'*o*-diphénolase, on obtient une oxydation rapide de l'hydroquinol. Malheureusement, une telle substance quinonique n'a pu être mise en évidence dans les extraits de base du stipe. Ceux-ci, portés à l'ébullition et ajoutés à une préparation provenant des lamelles, se montrent incapables d'induire l'oxydation de l'hydroquinol. D'autre part, les macérations glycérinées de base du stipe ne donnent aucune réaction avec l'acide *p*-aminobenzoïque qui se condense avec les *o*-quinones pour former des produits colorés [3]; de plus, elles n'absorbent l'oxygène qu'en présence d'un substrat artificiel, deux preuves que, dans ces conditions d'extraction, les substrats ou transporteurs naturels sont détruits ou oxydés irréversiblement et par conséquent inutilisables dans le processus de l'absorption d'oxygène. La teinte brune des extraits est bien en faveur de cette dernière hypothèse.

Il est donc logique d'admettre l'existence de la laccase dans la base du stipe de certaines variétés d'*Agaricus campestris*.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles observations sur la sclérification du collenchyme chez les Ombellifères*. Note de M. **Albert Duchaigne**, transmise par M. Paul Becquerel.

On retrouve chez l'*Angelica silvestris* L., le *Peucedanum cervaria* Lap. et le *Peucedanum gallicum* Latourr. la transformation des collocytes en sclérocytes précédemment décrite chez le *Daucus carota* L. et l'*Eryngium campestre* L. Cette métamorphose s'accompagne d'une évolution du complexe lignifiant dont les composants semblent bien différents de ceux des vaisseaux du bois des mêmes plantes.

La transformation du collenchyme en sclérenchyme constitue l'un des

(3) C. E. M. Pugh et H. S. Raper, *Biochem. J.*, 21, 1927, p. 1370-1383.

plus curieux aspects de l'évolution des membranes végétales et pourtant l'un des moins connus. Ce phénomène a été observé dans deux plantes seulement, en ce qui concerne la flore de France, la première fois en 1951 par Nobécourt et Mlle Papier ([1]) dans le pétiole de Carotte, la seconde fois en 1953 par nous-même ([2]) dans le pétiole de l'*Eryngium campestre* L. Nous avons alors décrit comment les collocytes de ces deux Ombellifères se transforment en sclérocytes au cours d'un double processus de lamellisation, centrifuge puis centripète.

Poursuivant nos recherches sur l'ontogénie et l'évolution des collenchymes nous avons examiné de nombreuses Ombellifères françaises et découvert ainsi trois nouveaux cas de sclérification chez l'*Angelica silvestris* L., le *Peucedanum Cervaria* Lap. et le *Peucedanum gallicum* Latourr. Ce phénomène affecte à la fois le pétiole et la tige des deux *Peucedanum* et le pétiole seulement de l'*Angelica silvestris*. Cette différence évolutive des collocytes de l'Angélique selon les niveaux de la plante se remarque également mais à un degré moindre chez l'*Eryngium campestre*; on y voit en effet, bien qu'en petit nombre, des collocytes de la tige plus ou moins sclérifiés.

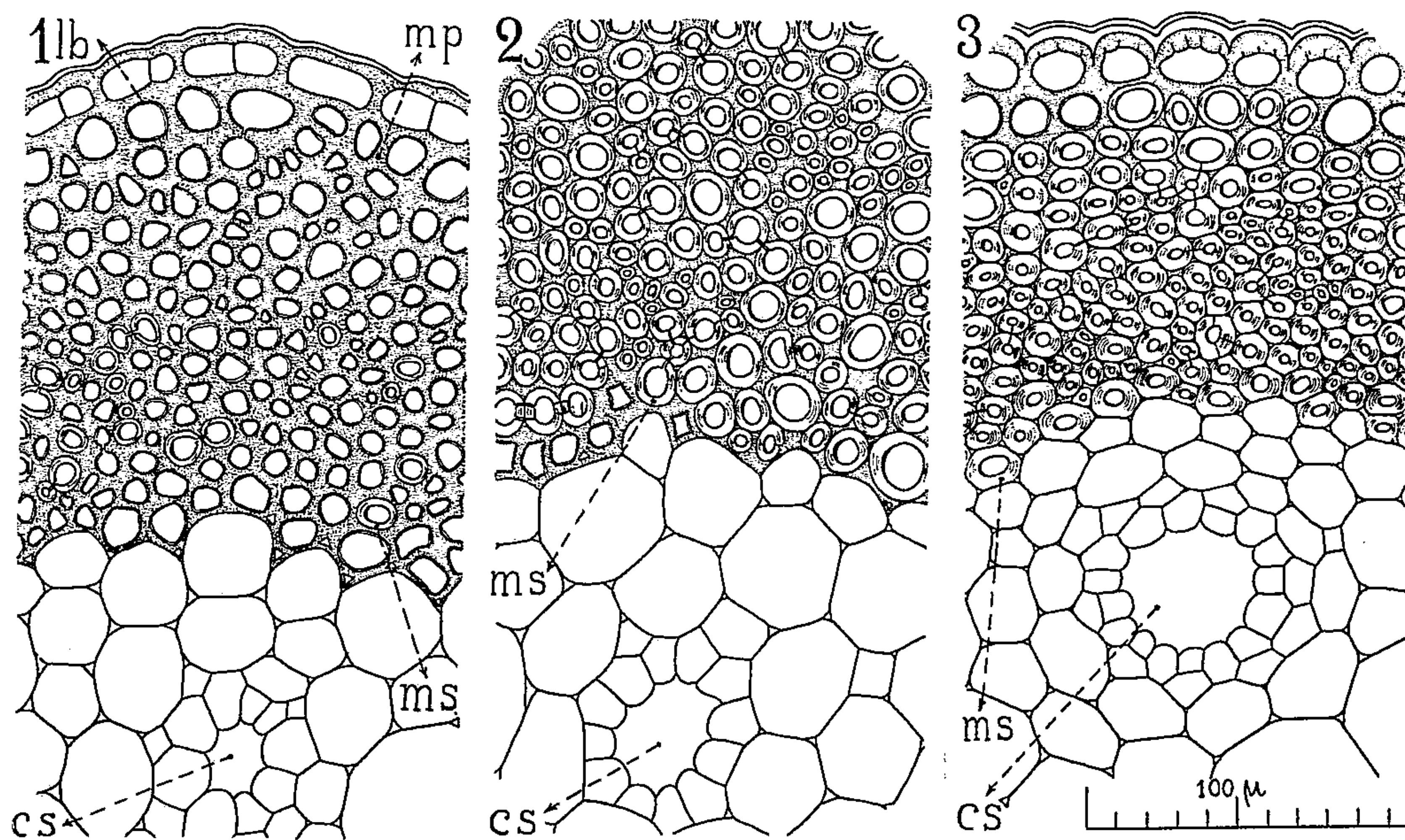
Dans le pétiole de l'*Angelica silvestris* la sclérification de chaque cordon de collenchyme débute tardivement et irrégulièrement près de son bord interne, en quelques foyers épars; elle s'étend ensuite à toute la masse du cordon, respectant çà et là quelques éléments ainsi que les premières assises sous-épidermiques (*fig.* 1 et 2). Par croissance centrifuge une membrane secondaire lignifiée et stratifiée se substitue à l'épaisse membrane primaire mais il subsiste une assez grande quantité de ciment pectocellulosique. L'apposition d'autres lamelles par croissance centripète demeure négligeable, les cavités cellulaires ne se réduisent guère en effet. Dans le pétiole et la tige des deux *Peucedanum* la sclérification du collenchyme est au contraire très précoce et beaucoup plus intense. D'une part la croissance centrifuge de la membrane secondaire lignifiée entraîne la disparition presque totale du ciment pecto-cellulosique, d'autre part sa croissance centripète réduit considérablement les cavités cellulaires (*fig.* 3).

Le rouge de ruthénium permet de suivre les étapes morphologiques de cette sclérification et révèle l'existence d'une évolution chimique analogue à celle du complexe lignifiant du bois mise en évidence par Nobécourt et ses élèves ([3]). Les lamelles concentriques successives de la membrane secondaire sont d'abord roses, puis de plus en plus pâles et finalement d'un blanc jaunâtre très brillant qui contraste avec le rouge vif de la membrane primaire. La membrane secondaire renferme donc au début

---

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 672.
([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 839.
([3]) *Bull. Association technique de l'Industrie papetière*, Paris, 1, 1952, p. 1.

quelques composés pectiques puis ceux-ci disparaissent. Quant au complexe lignifiant il évolue avec l'âge; au début le carmino-vert donne une coloration violacée et la réaction de Maule n'apparaît pas; la cellulose domine.



Sclérification du collenchyme observée à l'aide du rouge de ruthénium. — 1, jeune pétiole de l'*Angelica silvestris;* 2, pétiole âgé; 3, pétiole du *Peucedanum Cervaria; mp*, membrane primaire; *lb*, lamelle bordante; *ms*, membrane secondaire lignifiée; *cs*, canal sécréteur.

Les substances lignifiantes deviennent ensuite de plus en plus abondantes et finissent par dominer; la membrane secondaire se colore en vert bleu avec le carmino-vert et en rouge avec la réaction de Maule (rouge vif pour les *Peucedanum*, très sclérifiés, rouge pâle pour l'Angélique, faiblement sclérifiée). La répartition des substances lignifiantes, très hétérogène, présente un maximum dans les lamelles les plus externes. Chez les *Peucedanum* le ciment intercellulaire pectique acquiert lui-même finalement des substances lignifiantes. Les vaisseaux du bois prennent une coloration différente, vert foncé, avec le carmino-vert et la réaction de Maule les laisse jaunâtres.

En conclusion, la transformation des collocytes en sclérocytes s'effectue de la même manière chez toutes les Ombellifères que nous avons étudiées. Cette métamorphose comporte de profonds remaniements de la substance membranaire pecto-cellulosique et un processus de lamellisation. Elle s'accompagne d'une véritable évolution du complexe lignifiant dont les composants semblent bien différents de ceux des vaisseaux du bois des mêmes plantes.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Nouvelles recherches sur les fragmentations chromosomiques provoquées par l'uracile et l'uridine chez l'*Allium cepa *L.* Note (*) de Mme **Micheline Deysson**, présentée par M. René Souèges.

Le fragment chromosomique séparé sous l'influence de l'uracile ne provient jamais des chromosomes à satellites ni des chromosomes courts; il correspond, dans les cas où l'image métaphasique est parfaitement lisible, et vraisemblablement toujours, à la rupture d'une constriction secondaire. L'uridine agit comme l'uracile et avec la même intensité.

Nous avons montré antérieurement [1] que l'uracile peut provoquer, dans les cellules des méristèmes radiculaires de l'*Allium Cepa* L., une fragmentation chromosomique qui porte sur *un seul* chromosome et semble spécifique de ce corps. Poursuivant l'étude de ce phénomène, nous nous sommes efforcée de rechercher à quel niveau s'effectue cette fragmentation et si elle concerne toujours le même chromosome. L'idiogramme de l'*Allium Cepa* L. a été décrit de la façon suivante par Mensikaï [2]; il comprend huit paires de chromosomes ainsi répartis : deux paires de chromosomes longs, dont l'une des branches porte une constriction secondaire, une paire de chromosomes courts, une paire de chromosomes moyens à satellite et quatre paires de chromosomes moyens sans satellite ni constriction secondaire.

Pour pouvoir identifier ces chromosomes, il convient de les disperser dans la cellule au stade métaphasique en provoquant l'apparition de stathmocinèses après l'action de l'uracile. Dans ce but, et pour obtenir en même temps une coloration plus élective de la chromatine, nous avons eu recours à la technique de Tjio et Levan à la 8-hydroxyquinoléine [3], en opérant de la manière suivante : des extrémités radiculaires ont été prélevées sur des bulbes traités, pendant 8 à 15 jours, par l'uracile à 0,50 %; elles ont été placées, pendant 3 à 6 h, à la température du laboratoire dans des solutions aqueuses de 8-hydroxyquinoléine de 0,03 à 0,06 g %, puis colorées par l'orcéine acétique de la manière habituelle. Quelques autres méristèmes ont été colorés directement sans traitement par la 8-hydroxyquinoléine pour vérifier que l'action de l'uracile s'était manifestée normalement.

Dans les préparations traitées par la 8-hydroxyquinoléine, les méta-

---

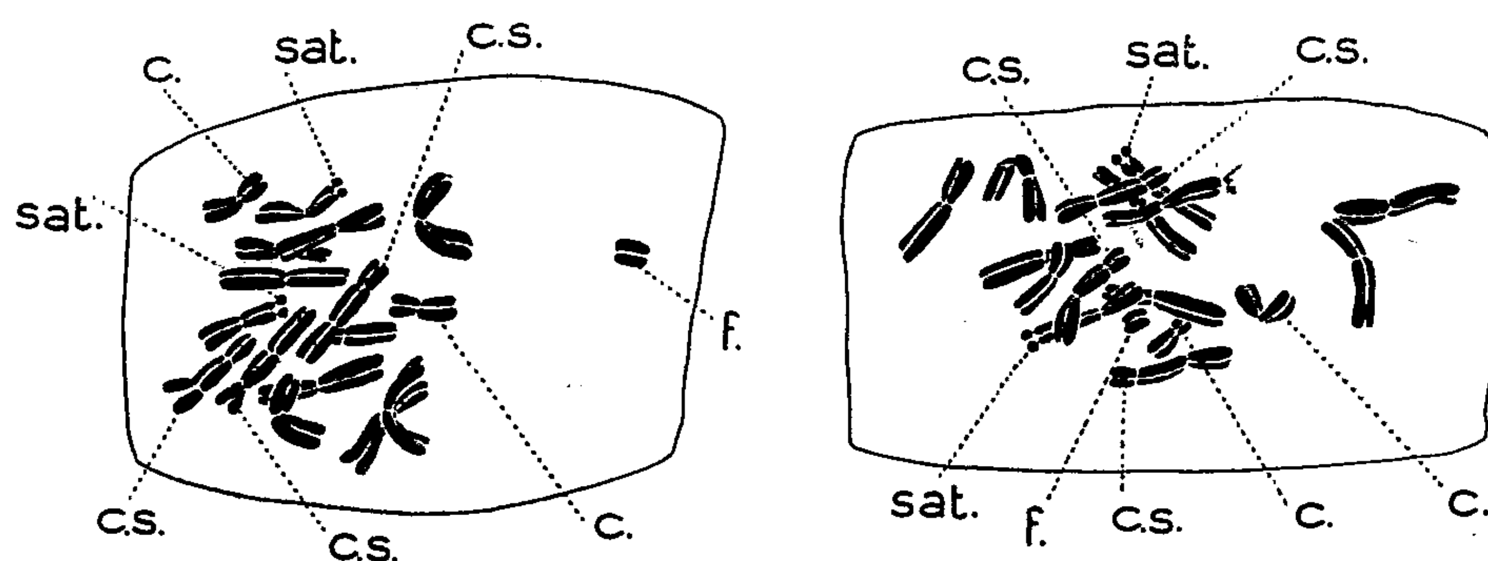
(*) Séance du 11 janvier 1954.

(1) Mme M. Deysson, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 650.

(2) S. Mensikaï, *J. Genet.*, 89, 1932, p. 1.

(3) H. Tjio et A. Levan, *Ann. Estac. exper. de Aula Dei*, 2, 1950, p. 21.

phases présentent des chromosomes dispersés sans ordre; les images dans lesquelles la dispersion des chromosomes est suffisante ont été dessinées à la chambre claire et analysées. Nous ne figurons ici que deux exemples de ces dessins choisis parmi plusieurs autres : dans ces deux images, nous distinguons nettement deux chromosomes à satellite (*sat.*), deux chromosomes courts (*c.*), *trois* chromosomes à constriction secondaire (*c. s.*) seu-



lement et *neuf* chromosomes apparemment moyens au lieu de huit; les deux petits fragments détachés (*f.*) correspondent donc à l'extrémité d'un chromosome à constriction secondaire. Les images obtenues ne sont pas toujours aussi faciles à interpréter; fréquemment, en effet, certains des chromosomes sont en partie recouverts par d'autres et, de ce fait, ne sont pas identifiables avec certitude. Nous pouvons cependant affirmer, à la suite de nombreux examens, que le fragment séparé ne correspond jamais aux satellites (qui sont bien visibles avec cette technique, et de taille beaucoup plus petite), ni à une lésion des chromosomes courts; par contre, nous n'avons jamais observé les quatre chromosomes à constriction secondaire intacts dans les stathmométaphases comportant une fragmentation de chromosome. Aussi pensons-nous que c'est vraisemblablement toujours au niveau d'une constriction secondaire que s'effectue la rupture du chromosome, ainsi que nous l'avons constaté dans quelques images dans lesquelles tous les chromosomes ont pu être identifiés. Une question reste toujours sans réponse : pourquoi cette rupture se produit-elle sur *un seul* des chromosomes et jamais sur les deux chromosomes homologues ?

Nous avons, d'autre part, constaté que l'uridine, qui est le nucléoside résultant de l'union de l'uracile et du ribose, exerce une action semblable à celle de l'uracile et nous avons recherché s'il existe entre l'action de ces deux corps une différence d'intensité. Pour cela, de forts bulbes d'Oignon possédant de nombreuses racines ont été sectionnés longitudinalement en quatre. Un des lots a été traité par l'uracile à 0,50 g %, un autre par l'uridine à la même concentration moléculaire (1,09 g %), un troisième

par l'uracile à 0,50 % en présence de *d*-ribose (0,59 %); le quatrième lot, laissé sur liquide de Knop au demi, constituait le témoin. Les résultats de quelques-unes des numérations que nous avons effectuées sont rapportés ci-dessous :

	Nombre de cellules possédant un micronoyau surnuméraire.	
Durée du traitement.	Uracile.	Uridine.
4 jours	45 et 18	64 et 22
6 »	595 et 513	377 et 261
7 »	1400	1650

Compte tenu des variations assez considérables dans l'intensité de la réaction que l'on observe d'un bulbe à l'autre, nous pouvons conclure que les intensités des actions produites par l'uracile et par l'uridine sont du même ordre de grandeur.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Liliacées. Développement de l'embryon chez l'*Endymion nutans *Dumort.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

Les lois embryogéniques sont identiques, chez l'*Endymion nutans*, à celles qui ont été établies chez le *Muscari comosum* et le *Scilla autumnalis*. Ces résultats confirment les affinités qu'on attribue à ces espèces rapportées à des genres mal définis. Des différences d'ordre secondaire autoriseraient cependant à considérer comme autonomes les *Endymion* dont on fait souvent une simple section du genre *Scilla*.

Engler ([1]) répartit en huit sous-familles les 197 genres qu'il étudie chez les Liliacées; les Lilioïdées comptent parmi celles qui sont le mieux représentées dans nos régions, qu'il s'agisse de la tribu des Tulipées ou de celle des Scillées. Actuellement, l'embryogénie des Scillées commence à nous être connue par des recherches qui ont porté sur le *Muscari comosum* L. ([2]) et le *Scilla autumnalis* L. ([3]), mais il reste encore plus de 20 genres à étudier. De nouvelles recherches s'imposent et pourront porter tout d'abord sur des genres réputés voisins, afin de déterminer si une embryogénie commune justifie l'emplacement qu'on leur assigne dans les classifications. Je me suis adressé dans ce but à l'*Endymion nutans* Dumort, dont les affinités avec d'autres genres sont si grandes que certains botanistes se sont crus autorisés à leur rattacher cette espèce. C'est ainsi que Linné la place parmi

(*) Séance du 11 janvier 1954.

([1]) *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, II, 5 Abt., 1888, p. 10.

([2]) P. Crété, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 313.

([3]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 233; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 70, 1932, p. 11.

les *Hyacynthus*, que Smith ou bien encore Hoffmann et Link la rattachent aux *Scilla*. Entre ces trois genres, les différences portent essentiellement sur la structure du périanthe : les pétales sont libres chez les *Scilla*, légèrement soudés à leur base chez les *Endymion*, longuement concrescents chez les *Hyacynthus*.

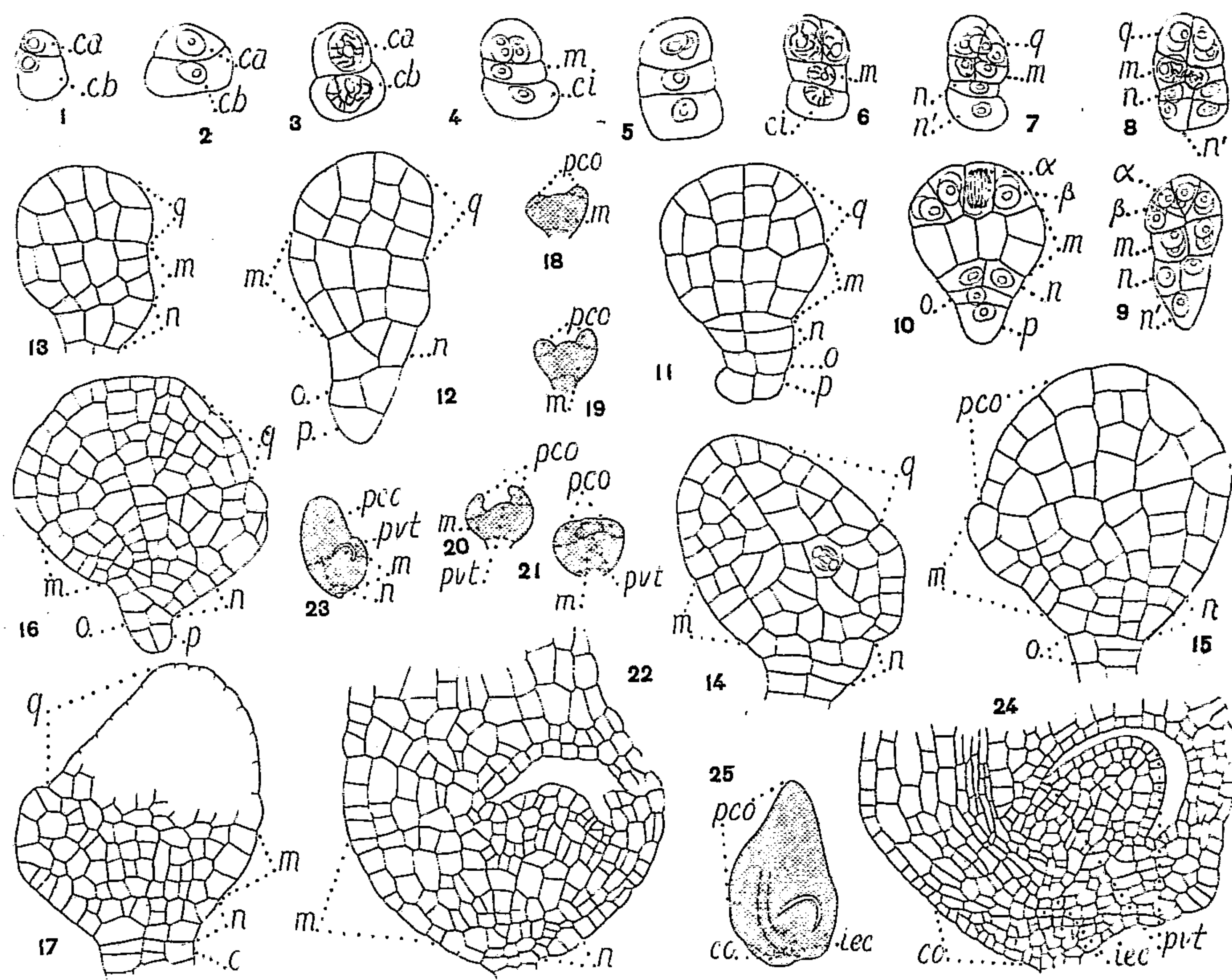


Fig. 1 à 25. — *Endymion nutans* Dumort. — Les principaux termes du développement de l'embryon : *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule-fille de *cb* ou étage moyen du proembryon; *ci*, cellule-fille inférieure de *cb*; *q*, quadrants ou cotylédon, *pco*; *α* et *β*, cellules-filles du quadrant; *n* et *n'*, groupes cellulaires produits par *ci*; *o* et *p*, éléments issus de *n'*; *pvt*, point végétatif de la tige; en 23 et 25, aspect général des embryons d'où sont tirés les détails des figures 22 et 24; de 18 à 21, série des coupes longitudinales passant par un même embryon et permettant d'assister à la différenciation très précoce de la gouttière cotylédonaire. Les coupes dessinées de 22 à 25 ne passent pas rigoureusement par le plan de symétrie de l'embryon et, sauf en 22, ne permettent pas de vérifier la présence d'une fente longitudinale dans la gaine cotylédonaire. G. = 230 pour les figures 1 à 13 et 15; 190 pour les figures 14, 16, 17 et 22; 110 pour la figure 24; 30 pour les figures 18 à 21, 23 et 25.

A la première génération, l'embryon comporte deux cellules, *ca* et *cb*, disposées en deux étages (*fig.* 1 à 3). C'est la cellule basale *cb* qui donne naissance à l'ensemble de l'embryon, hormis le cotylédon qui provient en entier de la cellule apicale. A la deuxième génération, le proembryon comprend quatre cellules disposées en trois étages (*fig.* 4 et 6). C'est une tétrade en T du type filamenteux appartenant à la variante B2 de la série B.

Les nouveaux étages *m* et *ci* donnent naissance l'un à la partie hypocotylée, au point végétatif de la tige et aux initiales du cylindre central, l'autre aux initiales de l'écorce, de la

coiffe et au suspenseur. A la troisième génération, le proembryon est formé de huit cellules disposées en trois étages : c'est le stade des quadrants (*fig.* 7). A partir de la cellule *ci* de la tétrade, il s'est constitué un étage supérieur *n*, étage hypophysaire, et un étage inférieur *n'* qui intervient seulement dans la construction du suspenseur. La cellule *n'* se divise tardivement (*fig.* 10), sauf exception (*fig.* 8); en conséquence, je n'ai pas observé l'existence d'embryons à seize cellules et les étages de la forme à quinze cellules figurée en 9 sont identiques à ceux de la troisième génération par leur nombre et par leurs destinées.

En résumé, les lois du développement sont identiques à celles qui ont été établies à propos des *Muscari* et des *Scilla* et il faudra invoquer, pour différencier ces genres, des caractères tout à fait secondaires qui pourraient être négligés en toute autre circonstance. C'est ainsi que chez les *Endymion*, les quadrants se divisent par cloisons obliques anticlines (*fig.* 9 et 10), que l'étage *n* se dédouble toujours transversalement à des stades relativement jeunes (*fig.* 11 à 13), donnant naissance aux initiales de la coiffe en même temps qu'à celles de l'écorce au sommet radiculaire; que l'assise calyptrogène fait preuve assez longtemps d'une activité tout à fait réduite (*fig.* 21 et 24). Chez le *Muscari comosum*, l'étage *n* est le plus souvent à l'origine uniquement des initiales de l'écorce, les initiales de la coiffe provenant de l'étage sous-jacent *o*, qui dérive de *n'*. Chez les *Scilla*, presque toujours, les quadrants prennent des cloisons tranversales et la coiffe s'accroît bien plus rapidement que chez la Jacinthe des bois.

Ainsi, l'embryogénie des *Endymion* ne se superpose pas de façon absolument parfaite à celle des *Scilla* ou des *Muscari*; il importerait de vérifier si elle coïncide plus strictement avec celle des *Hyacynthus*. En tout cas, les résultats dès à présent obtenus sont de nature à faire considérer les *Endymion* comme un genre autonome et non comme une simple section du genre *Scilla*. Peut-être des recherches ultérieures confirmeront-elles le point de vue d'Eichler qui classe les *Muscari* entre les *Hyacynthus* et les *Endymion* (4).

CARYOLOGIE. — *Structure du noyau quiescent de sept espèces de Conifères.* Note de Mlle **Andrée Vabre**, présentée par M. Philibert Guinier.

La structure nucléaire quiescente de sept espèces de Conifères est étudiée de façon comparée et représentée graphiquement. Le diagramme montre que l'étude nucléaire peut éclairer des questions de systématique et de phylogénie. D'autre part on montre que la morphologie du noyau quiescent dépend des dimensions de l'élément chromosomique.

En prenant pour base les travaux de Mlle Delay (1) je donne ici le résultat

(4) A. W. Eichler, *Blüthendiagramme*, Leipzig, 1875.

(1) *Recherches sur la structure des noyaux quiescents chez les Phanérogames.* (*Thèse Fac. Sc.*, Paris, 1949).

de mes observations sur la structure nucléaire quiescente chez *Picea sitchensis* (B.) Carrière, *Pinus canariensis* DC., *Pseudolarix Kaempferi*, Lind. (Gordon), *Tsuga heterophylla* Sargent, *Tsugo-Picea Hookeriana* (Murr.) Van Campo et Gaussen, *Widdringtonia dracomontana* Stapf. J'ai examiné des coupes transversales et longitudinales de méristèmes radiculaires fixées au Helly ou au Navaschine colorées soit par l'hématoxyline de Heidenhain et régressées par l'acide picrique alcoolique, soit par la réaction nucléale de Feulgen. Ces méristèmes sont prélevés sur des radicules de graines nouvellement germées.

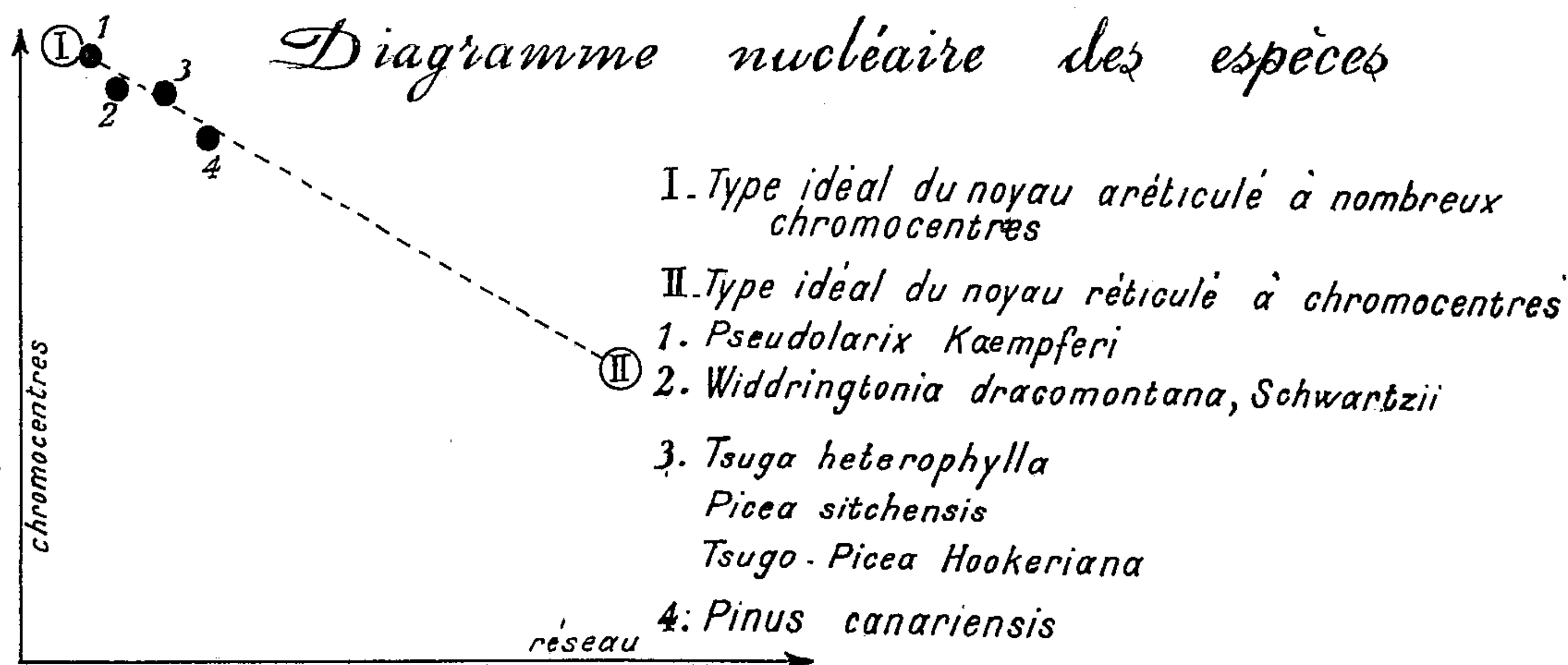
Afin d'éviter de rattacher ces noyaux quiescents simplement au groupe des noyaux « aréticulés à nombreux chromocentres » classification trop arbitraire, qui ne saurait les distinguer entre eux, je les répartirai sur le « diagramme nucléaire » que M[lle] Delay propose dans sa thèse. En effet, des différences permettant de distinguer ces sept espèces se révèlent dans les noyaux au repos, l'évolution des différentes phases de la mitose se retrouvant partout identique. Alors que rien ne distingue la structure nucléaire quiescente de *Tsuga heterophylla*, de *Picea sitchensis*, et de leur hybride supposé : *Tsugo-Picea Hookeriana*, la structure intime du noyau diffère quand on passe aux genres *Pseudolarix*, *Pinus*, et *Widdringtonia* (chez ce dernier les deux espèces étudiées étant toutefois identiques).

A l'interphase, de *Tsugo-Picea* par exemple, de nombreux chromocentres sont prolongés chacun dans deux directions, souvent opposées, par un léger tractus très peu chromatique. Ce tractus est vraisemblablement le chromonema déspiralisé. Il est net qu'il s'agit d'un réseau non anastomosé dans tous les sens, mais de filaments plus ou moins flexueux portant sur leur trajet des amas chromatiques. Je garderai le terme consacré de « réseau » pour désigner ces formations dont la faible chromaticité permet de placer les noyaux dans le type aréticulé. Cette classification des différents genres n'est établie que de façon comparative et nécessite des études plus complètes.

C. Delay a étudié les espèces *Pinus Pinaster* et *Picea excelsa*, mes observations sont faites sur *Picea sitchensis* et *Pinus canariensis* : les positions relatives des genres *Pinus* et *Picea* sont inverses sur nos graphiques. Il est donc probable que, à l'intérieur de ces deux genres, toutes les espèces n'ont pas la même structure nucléaire. Seule, une étude plus poussée permettra de délimiter l'amplitude des variations génériques. De plus, le point 3 de mon graphique représente une espèce du genre *Tsuga*, une de *Picea* et de leur hybride *Tsugo-Picea*. Ceci signifie que si le genre *Picea* est représenté graphiquement par une aire et non par un point, la même chose est probable pour le genre *Tsuga* et que c'est très exactement dans la zone de recouvrement de ces deux aires que se place leur hybride.

D'autre part, dans les espèces que j'ai observées, les noyaux quiescents

de cellules différenciées offrent des chromocentres moins volumineux que dans l'interphase, ce qui confirme les idées de M[lle] Delay sur les phénomènes de catachromase tardive. De plus, ses résultats généraux la conduisent à dire « qu'il y a une relation entre la structure du noyau inter-



De la lecture même du graphique ressort que les sept espèces étudiées se localisent toutes de façon générale près du type théorique I (noyaux aréticulés à nombreux chromocentres), le type II étant celui des noyaux réticulés à chromocentres. Dans le détail, varient à la fois le nombre de chromocentres et l'intensite du réseau.

cinétique et la longueur des chromosomes ». En effet, les chromosomes de *Pseudolarix* par exemple, qui mesurent 9 μ de longueur ont de nombreux chromocentres, alors que les chromosomes de *Tsuga* qui mesurent 7,5-8 μ en ont beaucoup moins. De plus les chromosomes de *Pseudolarix* ont 0,4 μ d'épaisseur et ont des chromocentres beaucoup moins épais. Ceux de *Tsuga* ont 1,3 μ et ont des chromocentres de 1 μ environ. J'ajouterai donc qu'il y a une relation entre l'épaisseur des chromosomes et le volume des chromocentres. Il est en effet logique que la déspiralisation discontinue du chromonema mise en évidence par Doulat entraîne par étirement une diminution des spires demeurées à l'intérieur du chromocentre. Ces remarques indiquent une relation entre les dimensions chromosomiques et les structures nucléaires intercinétiques.

En résumé, cette étude montre qu'il est nécessaire de délimiter les variations génériques chez les Conifères et d'étudier avec plus de précision leurs zones de coïncidences. Des résultats plus nombreux montreront, sans doute, des corrélations intéressantes entre la phylogénie et la caryologie. Il conviendra donc de considérer le cycle mitotique en entier, c'est-à-dire, non seulement l'état quiescent mais encore les dimensions et sans doute aussi la morphologie des chromosomes.

BOTANIQUE. — *Évolution morphologique de quelques tiges d'*Impatiens Roylei Walp. *après suppression expérimentale d'une hélice foliaire.* Note de M. **Jean-Edme Loiseau**, présentée par M. Roger Heim.

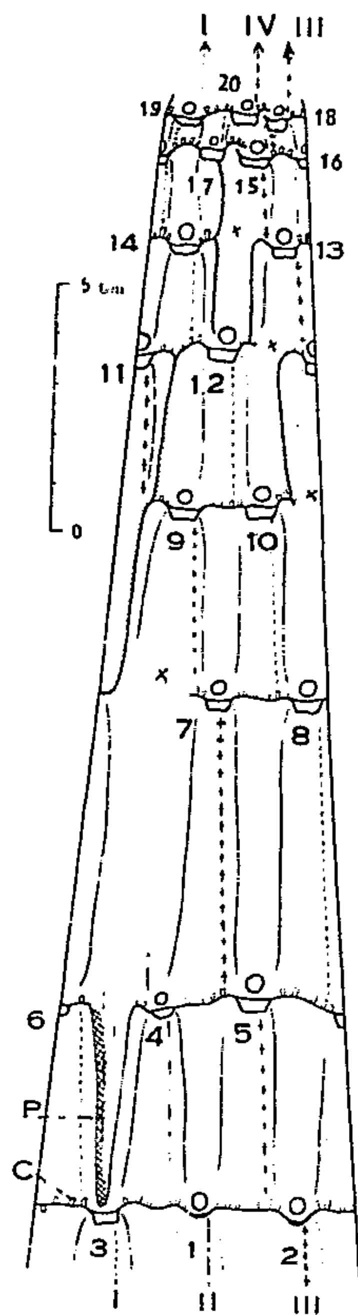
Parmi 11 tiges ayant subi la suppression expérimentale d'une hélice foliaire, 4 ne présentent jamais que les 2 hélices restantes. Dans les autres cas, des phénomènes de régularisation se produisent plus ou moins tardivement. Un exemple particulièrement suggestif est étudié : la place de l'hélice manquante apparaît nettement à la surface de la tige.

Dans une précédente Note (1), nous avons indiqué comment nous avons obtenu expérimentalement, chez 19 plantules d'*Impatiens Roylei*, la suppression d'une hélice foliaire. Parmi ces plantules, 11 ont été repiquées en pleine terre pour leur permettre un développement optimum. Leur comportement a été le suivant :

a. Une régularisation s'est produite chez 7 d'entre elles; des groupes ou verticilles de 3 feuilles se sont formés à nouveau, après un nombre variable de paires de feuilles. La 3e hélice est apparue après 2 paires de feuilles chez 1 plante, après 3 paires chez 4 plantes, après 4 et 6 paires chez les 2 dernières. La figure ci-après présente le graphique des insertions de l'une de ces tiges et l'interprétation que nous en donnons. Ici, le traumatisme a été effectué sur un initium du 3e verticille de 3 feuilles, vers le milieu du plastochrone. La piqûre (P), profonde, a dépassé vers le bas le 2e verticille de 3 feuilles, et atteint presque le 1er. Elle provoque une légère irrégularité du 2e verticille, et l'interruption, entre les insertions 4 et 6, de la crête qui relie normalement les 3 insertions d'un même verticille. Le 3e verticille ne possède plus que 2 feuilles; ces 2 feuilles conservent sensiblement la position qu'elles devraient avoir dans un verticille trimère normal : elles sont séparées d'un côté par l'intervalle habituel, et de l'autre par un intervalle beaucoup plus grand — presque double — qui correspond à l'emplacement de la 3e feuille absente; la crête est interrompue à ce niveau. En d'autres termes, les feuilles de cette paire forment entre elles un angle supérieur à 180°. Le verticille suivant (4e) possède la même organisation. L' « espace vide » s'y révèle cependant un peu moins important. Il en est de même pour les verticilles 5 et 6. Les interruptions de la crête, correspondant au plus grand espace qui sépare d'un côté les feuilles d'une même paire, ne se trouvent pas dans une position quelconque : *elles se succèdent le long d'une spirale ascendante sénestre.* Le tracé de l'hélice manquante est en quelque sorte rendu apparent, et cette disposition donne le sens des 2 hélices présentes sur la tige. Une phyllotaxie semblable se

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 149.

rencontre d'ailleurs normalement à la base de certaines branches latérales d'*I. Roylei*. Celle du Fraisier des quatre saisons s'en rapproche beaucoup ([2]). Le 7e verticille montre à nouveau 3 feuilles. La feuille 17 occupe le plus grand des intervalles qui séparent les insertions 15 et 16. Elle constitue le début d'une 3e hélice. Elle chevauche légèrement l'insertion 15, et le



Développement sur un plan d'une tige mutilée. Les insertions 1, 2 et 3, sont celles du premier verticille de 3 feuilles et appartiennent à 3 hélices différentes : I, II et III. Elles sont réunies par une crête continue (C) portant des glandes (nectaires). La trace de la piqûre qui a supprimé une feuille du 3e verticille se voit en P. Du 3e au 6e verticille (insertions 7 à 14), les feuilles sont disposées par paires. Seules les hélices I et III continuent. Les interruptions de la crête (indiquées par des croix) se suivent hélicoïdalement. Une nouvelle hélice (IV) commence avec l'insertion 17.

verticille n'est pas parfaitement régulier. Le 8e verticille est sembable au 7e; la feuille 20 chevauche légèrement la feuille 18; il en est de même pour le 9e verticille (non représenté sur la figure), où 23 chevauche 21. Les insertions 17-20-23 qui occupent dans chaque verticille une position identique, se trouvent sur une même hélice; par conséquent, les hélices sont dextres. Il s'est produit un changement dans leur sens, au moment de l'apparition de la nouvelle hélice. Ce changement de sens, à l'occasion du

([2]) Sironval, *Archives Inst. Bot. Liége*, 20, 1950, p. 49.

passage de 2 à 3 hélices ne constitue pas un fait nouveau : il se rencontre normalement sur les branches latérales d'*I. Roylei.* Nous l'avons constaté également chez *Tropaeolum majus* L. (³).

b. Quatre tiges ne portent que des paires de feuilles au-dessus du niveau du traumatisme : *les 2 hélices restantes se poursuivent, seules, jusqu'à l'extrémité.* Leur organisation peut être : 1° celle décrite précédemment (feuilles d'une même paire non opposées et « rotation hélicoïdale » des paires), suivie par des insertions opposées-décussées. Les 2 insertions sont alors, soit réunies par une crête continue, soit complètement séparées; 2° ou bien l'opposition foliaire peut se réaliser beaucoup plus rapidement, parfois dès le verticille qui suit immédiatement le verticille traumatisé.

En résumé, *l'étude de ces différentes tiges montre d'une façon particulièrement nette la suppression d'une hélice, malgré les phénomènes de régularisation qui se sont produits plus ou moins tardivement dans 7 cas sur 11.*

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Les sucres solubles des Rhodophycées.* Note de M. **Jean Augier** et Mlle **Marie-Louise du Mérac**, présentée par M. Roger Heim.

Au nombre déjà élevé de Rhodophycées, une cinquantaine, étudiées du point de vue de leurs sucres solubles, la présente Note ajoute onze espèces, et précise pour deux autres les connaissances antérieures.

Nos efforts ont tendu à obtenir les glucides cristallisés, en quantité suffisante pour déterminer les constantes physiques essentielles; en cas d'échec, des données précieuses sont fournies par le comportement des extraits bien purifiés, mis en présence de diastases. La technique de purification a été décrite récemment (¹); les diastases employées sont la galactosidase de levure, la tréhalase de *Sterigmatocystis nigra.*

Les conditions d'expérience et les résultats sont exposés ci-dessous schématiquement. Pour éviter les redites, S désigne le poids de matière sèche laissé à 110° par 100 g d'algues fraîches; l'indication : floridoside cristallisé est mentionnée dans les seuls cas où l'on a pu vérifier le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +150$, avec un écart maximum de ± 3 unités, et le point de fusion des cristaux dans leur eau de cristallisation, sur le bloc, vers 90°.

Bangia atropurpurea (Roth) Ag. (*Bangiales*), déjà l'objet d'une prospection (²); 337 g récoltés fin avril dans les bassins de l'usine des Eaux, à Saint-Maur. S = 21. Absence de mannoglycérate de sodium et de tréhalose. Floridoside très probable, 2,3 %. Ce sucre a curieusement résisté

(³) *Rev. Gén. Bot.*, 57, 1950, p. 493.

(¹) J. Augier, *Rev. Gén. Bot.*, 60, 1953, p. 257.

(²) J. Augier, *Thèse*, Paris, 1934.

aux tentatives pour provoquer la cristallisation, mais l'hydrolyse diastasique livre du galactose, et les chromatogrammes de l'hydrolysat, même après action des acides, ne révèlent pas d'autre sucre réducteur.

Scinaia turgida (J. Ag.) Chemin (Némalionales), récolté aux environs de Roscoff en septembre, par M. Drach et par nous-mêmes. Cystocarpes. Ni mannoglycérate ni tréhalose. Floridoside 1 %, cristallisé.

Dumontia incrassata Lamour. (Cryptonémiales), 660 g récoltés au début d'avril à Saint-Malo. Sporocystes. Un peu de mannoglycérate, obtenu cristallisé (0,040 g). Floridoside 3 %, cristallisé. Tréhalose absent.

Rissoella verruculosa (Bertol.) J. Ag. (Gigartinales Rissoellacées), récolté au début d'août, à Banyuls. Cystocarpes, tétrasporocystes, 110 g d'algues sèches ont fourni un peu de mannoglycérate 0,143 g $[\alpha]_{J} = 106$ (théorie : 108). La plus grande part des sucres solubles est faite de floridoside : 3 %, obtenu cristallisé. Tréhalose absent.

Calliblepharis lanceolata Batt. (Gigartinales Rhodophyllidacées), 800 g récoltés au début d'avril à Saint-Malo. Thalles stériles. S = 15. Mannoglycérate non détecté. Floridoside 1,34 %, obtenu cristallisé.

Sphaerococcus coronopifolius C. A. Ag. (Gigartinales Sphaerococcacées), 138 g récoltés en septembre à Saint-Malo. Cystocarpes. Mannoglycérate et floridoside cristallisés.

Ahnfeltia plicata (Huds.) Fries (Gigartinales Phyllophoracées). 90 g récoltés en avril à SaintMalo. S = 34. Absence de mannoglycérate et de tréhalose. Floridoside 3,60 %, cristallisé. Un lot de cette algue, recueilli à Roscoff au début de septembre, était plus riche encore en matière sèche : S = 49 et en floridoside 3,75 %, obtenu cristallisé. Peu fructifié en l'une et l'autre saison.

Gymnogongrus norvegicus (Gunn.) J. Ag. (Phyllophoracées), 64 g récoltés fin juillet à Ambleteuse. Gonimoblastes. Tétrasporocystes. S = 14. Mannoglycérate présent en petite quantité. Floridoside 2,8 %, décelé par l'indice enzymolytique et l'obtention de galactosazone. Tréhalose absent.

Phyllophora epiphylla Batt. (Phyllophoracées), 40 g récoltés au début de septembre à Morgat. Thalles stériles. S = 21. L'existence de mannoglycérate en petite quantité est probable. Floridoside 3,5 %, décelé par action diastasique et osazone. Tréhalose absent.

Gigartina Teedii Lamour (Gigartinacées). 150 g récoltés au début de septembre à l'Aber Benoit. Stérile. S = 18. Pas de mannoglycérate ni de tréhalose. Floridoside 2,57 %, obtenu cristallisé.

Gastroclonium ovale (Huds.) Kütz. (Rhodyméniales), 745 g récoltés au début d'avril à Saint-Malo. Tétrasporocystes. S = 9. Un résidu dextrogyre après hydrolyse diastasique fait présumer des traces de mannoglycérate non cristallisable. Floridoside 3,29 %, obtenu cristallisé. Tréhalose absent.

Callithamnion tetricum C. A. Ag. (Céramiacées Callithamniées). Plusieurs

récoltes en été près de Dinard. Gonimoblastes, tétrasporocystes. S compris entre 17 et 22. Mannoglycérate absent. *Présence de tréhalose*, 0,47 au début d'août, 0,61 % fin septembre, obtenu cristallisé. Le pouvoir rotatoire des cristaux (hydratés) est de + 180, ils fondent au tube capillaire à 100°. Une très minime quantité de floridoside accompagne probablement le tréhalose, car la déviation polarimétrique des extraits recule de 1/50e environ de sa valeur sous l'action de la galactosidase; le chromatogramme de l'hydrolysat porte une tache de galactose. Il révèle aussi la présence de glucose, dont l'origine reste à trouver; il ne s'agit pas de saccharose libre ou combiné, l'invertine demeurant inactive.

Bostrychia scorpioides (Gmel.) Mont. (Céramiales, Rhodomélacées, Bostrychiées), 600 g récoltés fin juillet dans l'Obionetum de la baie de la Slack, en vue d'y rechercher le floridoside (1 pour 280). Privé du mannoglycérate qu'il contenait, l'extrait apparaît nettement tributaire de la levure basse, mais la chromatographie de l'hydrolysat ne révèle pas de galactose, elle indique la présence de glucose et de fructose, en rapport probable avec le sorbitol. Tréhalose absent.

Ainsi le mannoglycérate reste inconnu chez les Bangiales et les Némalionales les plus élevées. Le tréhalose, sucre des Némalionales d'eau douce, était inattendu dans les Céramiacées où seuls sont connus mannoglycérate et floridoside. Il est vrai que, dans une tribu déjà isolée, port et écologie singularisent *C. tetricum*. Enfin la séparation apparaît plus nette entre *Bostrychia* et les tribus à floridoside : Chondriées et Laurenciées.

PÉDOLOGIE. — *Sur l'adsorption de l'acide phosphorique par la montmorillonite, rôle des cations* Al. Note de M. **Raymond Wey**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans une précédente Note ([1]) j'avais exposé les résultats d'une étude de l'adsorption des ions phosphoriques par une montmorillonite saturée d'ions Na^+ ou Ca^{++} en fonction du pH. Cette étude avait été conduite en utilisant des solutions de faible concentration en P_2O_5 avec un temps de contact très court.

Les courbes d'adsorption montrent que ce phénomène passe par un maximum pour un pH compris entre 4 et 5. D'autre part la quantité adsorbée est à peu près indépendante du cation présent; ces ions ne manifestent leur influence qu'aux pH plus élevés. Ce fait laisse supposer que dans ces conditions de pH, l'acide phosphorique est lié sous forme d'ions $PO_4H_2^-$, car ceux-ci prédominent dans les solutions de phosphate à pH 4.

On peut interpréter ce phénomène en imaginant une liaison d'ions $PO_4H_2^-$

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1298.

avec les valences des ions aluminium de la couche octaédrique apparaissant sur le pourtour des cristallites de montmorillonite.

Une telle interprétation est plausible car un hydroxyde d'aluminium pur, une boehmite, préparé synthétiquement, présente également une adsorption énergique des ions phosphoriques entre pH 3 et 8.

Cette hypothèse se prête à un certain nombre de vérifications expérimentales. Nous avons retenu les suivantes :

1° Il est tout d'abord possible de bloquer les valences Al sur lesquelles le phosphate est susceptible de se fixer, en faisant adsorber sur la montmorillonite des ions capables de former avec Al des composés particulièrement stables. C'est le cas du fluor et de l'aluminon (sel ammoniacal de l'acide aurinetricarboxylique).

Dans ce cas l'ion $PO_4H_2^-$ ne doit plus se fixer, du moins en quantité notable, et c'est bien ce que montre l'expérience (tableau I). Bien entendu, il avait été établi au préalable que des quantités notables d'aluminon et de fluor étaient adsorbées par la montmorillonite.

TABLEAU I.

Quantité de P_2O_5 *adsorbé à* pH 4 *par* 100 g *de minéral sec dans diverses expériences.*

Type.	P_2O_5 (mg).
Boehmite	272
Montmorillonite	107
» ayant adsorbé du fluor	22
» » » de l'aluminon	19

2° Il existe des argiles ayant la même structure que la montmorillonite mais dans lesquelles les Al en position octaédrique, c'est-à-dire susceptibles de fixer des anions dans notre hypothèse, sont entièrement remplacés par des Mg.

Un tel matériel ne doit pas fixer de quantité notable d'ions $PO_4H_2^-$ en milieu acide. C'est ce que montre l'expérience (tableau II).

TABLEAU II.

Quantité de P_2O_5 *adsorbé à* pH 4 *par* 100 g *de minéral sec dans diverses expériences.*

Type.	P_2O_5 (mg).
Montmorillonite	35
Hectorite	0

Toutefois comme l'hectorite est un minéral instable en milieu acide, nous avons dû préparer cette argile dans des conditions différentes de la montmorillonite utilisée précédemment. Pour rendre la comparaison valable nous avons appliqué le traitement de purification de l'hectorite à la montmorillonite. Ceci

explique les différences d'adsorption qui existent pour ces deux échantillons de montmorillonite.

Notons que le traitement de purification en milieu acide appliqué à la montmorillonite du tableau I a « activé » le minéral, ce qui n'est pas contraire à l'hypothèse proposée.

Ainsi toutes les conséquences qu'impliquait l'hypothèse formulée se trouvent vérifiées. On est donc amené à conclure que l'adsorption des phosphates en milieu acide et dans les conditions où on été effectuées les vérifications expérimentales, est due à l'établissement d'une liaison entre les Al périphériques de la couche octaédrique de la montmorillonite et les ions $PO_4H_2^-$ de la solution.

Ce mécanisme implique comme autre conséquence l'existence d'une capacité de saturation en anions qui doit être proportionnelle à la phériphérie du minéral et au nombre d'ions Al présents dans la couche octaédrique de la montmorillonite. C'est ce que je me propose de montrer ultérieurement.

PHYSIOLOGIE. — *L'effet protecteur du lait vis-à-vis de la résorption des os de la Rate allaitante.* Note (*) de M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans une Note récente, nous avons exposé les raisons pour lesquelles le prélèvement de lactation effectué par la mère sur son squelette ne nous semblait pas inévitable, contrairement à l'opinion courante fondée sur de nombreuses expériences et observations [1].

La nécessité d'une étude plus étendue de la question nous était apparue depuis que nous avions remarqué que tous les travaux réalisés en vue de prévenir l'atteinte du squelette maternel partaient de l'idée commune du rôle décisif du Ca dans la condition osseuse.

Des constatations sur la nature du prélèvement osseux de lactation nous ont conduit à considérer le métabolisme calcique comme une conséquence du comportement du squelette. Cette idée nous a donné un moyen simple d'aborder de façon nouvelle l'étude des relations entre le mode d'alimentation des Rates allaitantes et le comportement de leurs os.

Dans les derniers jours de l'allaitement, la Rate ingère un poids d'aliments parfois égal à son propre poids, les deux valeurs étant rapportées au poids sec. Cette masse de nourriture est-elle cependant suffisante, en particulier du point de vue de l'apport protidique et énergétique ? L'administration à des Rates allaitantes d'un régime équilibré, bien pourvu de protides, 36 %, et que sa forte teneur en lipides, 17 %, rendait

(*) Séance du 11 janvier 1954.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 270.

très énergétique, a conduit à un échec complet. En accord avec les résultats obtenus avec divers régimes par d'autres chercheurs et par nous même ([2]), nous constatons que le poids des os longs des Rates allaitantes a, dans les 20 jours de la période de lactation, diminué d'environ 20 %. Pour cette durée de lactation elles présentent un déficit calcique moyen de 350 mg, perte correspondant à 20 % de la quantité de Ca contenue dans le corps de Rates de même âge et de même poids, mais n'ayant pas eu de petits. Les résultats détaillés de cette expérience, ainsi que ceux relatifs à l'exposé suivant font l'objet de deux Mémoires ([3]).

Par sa constance, le prélèvement osseux que nous avons observé dans des conditions variées ([3]), ([4]), semble correspondre à un phénomène spécifique. Cette observation nous conduit à rechercher si le lait n'a pas un rôle protecteur spécifique vis-à-vis du squelette maternel.

Des Rates sont réparties, dès la mise bas, en deux lots comparables par l'âge, le poids des animaux, le nombre de leurs petits. Les deux régimes équilibrés administrés chacun aux animaux de l'un des lots sont semblables par leur teneur en principes énergétiques et en éléments minéraux principaux, bien pourvus en oligo-éléments minéraux et en vitamines; mais ils diffèrent beaucoup par la nature des aliments qui les composent. Les Rates du lot I reçoivent à volonté un régime, dit ordinaire, à base de blé et de caséine; les animaux du lot II reçoivent un régime, dit lacté, à base de lait. Les animaux des deux lots ingèrent des quantités équivalentes de principes nutritifs; le poids de leur portée, la teneur en Ca de ces portées sont semblables. Mais de grandes différences existent, selon les lots, dans le comportement du squelette maternel pendant la lactation.

Chez les Rates nourries au régime ordinaire, le poids des os longs est, au moment du sevrage, inférieur de 17 % au poids des mêmes os d'animaux témoins n'ayant pas eu de petits. Ces Rates ont, au cours de la lactation, perdu 330 mg de Ca, quantité qui représente 19 % de la teneur en Ca des témoins.

Les Rates au régime lacté n'ont perdu que 8 % du poids de leurs os; leur bilan calcique de lactation fait apparaître une perte moyenne de 70 mg, soit 4 % de la teneur en Ca des Rates témoins.

Ce premier essai indique que le lait jouit de propriétés protectrices remarquables vis-à-vis du squelette maternel. Quelles sont les raisons de cet effet bénéfique ?

L'établissement des bilans calciques nous a fait obligation de déterminer, pour chacune des Rates allaitantes, la grandeur de l'absorption

---

([2]) P. Fournier et H. Susbielle, *J. Phys.*, 45, 1953, p. 547.

([3]) P. Fournier, H. Susbielle et A. Bourdeau, *J. Phys.*, 45, 1953, n° 4 (sous presse).

([4]) P. Fournier et H. Susbielle, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, séance du 17 octobre.

intestinale de Ca. Nous avons ainsi remarqué que l'efficacité très supérieure du régime lacté vis-à-vis du squelette correspond à une meilleure absorption, entraînant une meilleure utilisation du Ca alimentaire. De cette observation, nous devrions conclure que le Ca existe dans le lait sous une forme spécialement assimilable. Nous ne pouvons retenir une telle conclusion puisqu'elle s'oppose à nos dispositions initiales (1). Nous croyons qu'il existe dans le lait un corps dont la participation au métabolisme de l'os prévient l'atteinte du squelette. Sommes-nous sur la piste d'un facteur inconnu ? Nous ne le pensons pas.

La nature de certains principes constitutifs des régimes ordinaire et lacté n'est pas la même. Le lait contient des protides particuliers, du lactose, principes qui sont absents du régime ordinaire. C'est dans ce sens que les recherches sont poursuivies.

Une autre expérience au cours de laquelle un régime lacté a permis aux Rates d'équilibrer pratiquement leur bilan calcique de lactation confirme le rôle protecteur du lait vis-à-vis du squelette maternel (5).

ENDOCRINOLOGIE. — *Existence de* Corpora lutea *chez un Batracien anoure vivipare*, Nectophrynoïdes occidentalis *Angel; leur évolution morphologique*. Note (*) de MM. **Maxime Lamotte** et **Pierre Rey**, présentée par M. Robert Courrier.

L'un de nous a décrit précédemment (1) le mode de reproduction par viviparité de ce Bufonidé, localisé au Mont Nimba (Haute Guinée française), et montré que le développement s'effectue dans l'utérus jusqu'au stade final de la métamorphose, la gestation durant de 8 à 9 mois (fécondation vers le mois de septembre et parturition au mois de juin suivant).

L'étude histologique nous a montré que la gestation est liée à l'existence dans l'ovaire de formations que l'on peut assimiler à des *corpora lutea* (2), de par leur origine, leur couleur, jaune à l'examen macroscopique, et leur structure microscopique que nous allons décrire.

Aussitôt après la ponte ovulaire, par rupture des follicules mûrs, ceux-ci se rétractent de telle sorte que leur volume se réduit au huitième environ de celui qu'ils avaient avant la ponte (diamètre moyen : 280 à 320 μ contre 600 à 650 μ auparavant). La thèque, très distendue dans le follicule

(5) P. Fournier, H. Susbielle et A. Bourdeau, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1953, séance du 5 décembre.

(*) Séance du 11 janvier 1954.

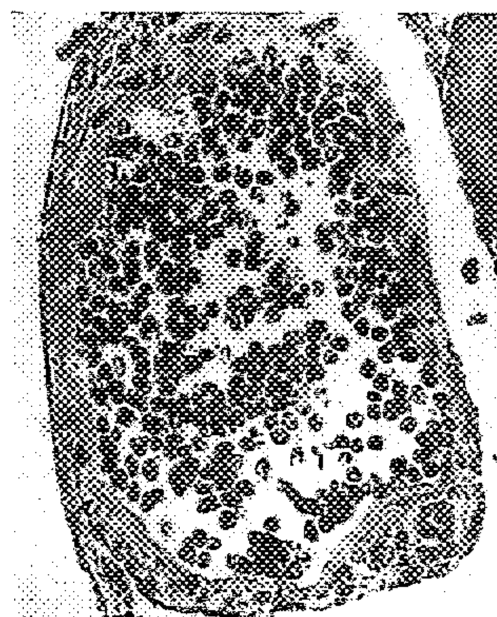
(1) M. Lamotte, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 6, 1944, p. 63 et 10, 1948, p. 115.

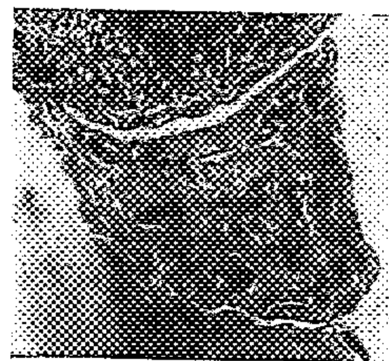
(2) Nous emploierons ce terme de préférence à celui de corps jaunes, ce dernier étant souvent utilisé pour désigner les corps adipeux et pouvant par suite prêter à confusion.

mûr, augmente beaucoup d'épaisseur (de 5 μ environ à 15-20 μ) sans toutefois que sa structure soit modifiée. On peut y distinguer (*fig.* 1) une thèque externe (th.e.) et une thèque interne (th.i.) plus épaisse, comprenant chacune une couche de cellules aplaties et une membrane conjonctive anhiste située du côté externe pour la thèque externe, du côté interne pour l'autre. Dans l'épaisseur de la thèque se trouvent des vaisseaux sanguins (v.) dont quelques uns ont un diamètre relativement grand (8 à 10 μ). Toute la partie centrale des *corpora lutea* est occupée par les cellules de la granulosa devenues cellules lutéiniques (*l*) : disposées dans le follicule mûr en une couche régulière de 6 à 8 μ autour de l'ovule, elles forment maintenant un massif ne présentant que quelques espaces intercellulaires.



Fig. 1.


Fig. 2.


Fig. 3.

Leur cytoplasme, chargé de substances lipidiques, apparaît coloré en gris sur les coupes fixées au Bouin et post-fixées au Benoit. Il ne semble pas qu'il y ait de multiplication des cellules de la granulosa au moment de leur transformation en cellules lutéiniques, ni de celles-ci par la suite, car nous n'avons observé aucune mitose dans les diverses coupes examinées.

La structure ainsi décrite ne subit pas de modifications importantes durant la gestation. On assiste seulement à une lente évolution qui se traduit macroscopiquement par une diminution progressive du volume des *corpora lutea* : leur diamètre moyen passe de 300 μ en septembre à 225 μ

en janvier, 215 μ en avril, et 163 μ en juin, chez les femelles en fin de gestation. Cette variation de volume correspond à une diminution du nombre des cellules lutéiniques et à une augmentation du nombre et de l'étendue des vacuoles intercellulaires. Les cellules paraissent subir un phénomène de dégénérescence, car on peut y observer de nombreux noyaux pycnotiques et il apparaît dans certains cas un coagulum au milieu d'elles (*fig.* 2).

Aussitôt après la parturition, on assiste à une régression rapide des *corpora lutea* : la dégénérescence des cellules lutéiniques se fait plus accentuée, la thèque diminue d'épaisseur par aplatissement de ses cellules et réduction du diamètre des vaisseaux sanguins; peu de temps après, les *corpora lutea* cessent d'être visibles à l'examen macroscopique; sur les coupes on les retrouve sous forme d'une petite masse de tissu où quelques noyaux épars sont entourés par une enveloppe conjonctive anhiste très plissée, accolée à la paroi de l'ovaire (*fig.* 3). Ils subsistent ainsi assez longtemps pour qu'une nouvelle génération de *corpora lutea* puisse apparaître à côté d'eux lors de la ponte ovulaire suivante, trois mois plus tard.

Les *corpora lutea* de *Nectophrynoïdes occidentalis* que nous venons de décrire sont le premier exemple de telles formations chez un Anoure ([3]). Leur structure, très simple, est à rapprocher de celle décrite chez des Reptiles vivipares; encore trouve-t-on souvent chez ces derniers, par exemple chez *Zootoca vivipara* (Panigel) ([4]), des phénomènes histologiques complexes (invasion du tissu lutéinique par des fibroblastes des fibres conjonctives et des vaisseaux sanguins) qui sont absents ici. Il faut souligner enfin le fait que les *corpora lutea* se maintiennent sans changements notables pendant toute la gestation, argument en faveur d'un rôle physiologique important durant toute cette période, mais ce rôle reste à démontrer expérimentalement.

GÉNÉTIQUE. — *Analogies entre le type dermatoglyphique palmaire des singes inférieurs et celui des enfants atteints de mongolisme*. Note (*) de MM. **Raymond Turpin** et **Jérôme Lejeune**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude de la lignée des Primates, guidée par l'examen des dermatoglyphes de la main, fait apparaître les caractères spécifiques de quatre stigmates palmaires. Ces stigmates sont précisément caractéristiques d'une maladie humaine : le mongolisme. Ils établissent une analogie entre les mains des enfants mongoliens et les mains des simiens inférieurs, plus que des Anthropoïdes.

([3]) On ne connait d'ailleurs que deux autres espèces d'Anoures vivipares, appartenant aussi au genre Nectophrynoïdes; *N. tornieri* et *N. vivipara*, mais l'étude détaillée de leur reproduction n'a pas encore été faite.

([4]) *Ann. Endocrinol.*, 12, 1951, p. 206.

(*) Séance du 4 janvier 1954.

L'étude dermatoglyphique des paumes d'enfants atteints de mongolisme nous a permis d'isoler quatre stigmates, dont la coïncidence autorise à porter le diagnostic morphologique de cette maladie avec une pourcentage d'erreur qui ne dépasse pas 5 % ([1]). Une analyse comparative de ces caractères chez les Primates non hominiens conduit à relever entre ces animaux et les Mongoliens les analogies suivantes :

I. *Position du triradius axial.* — Chez l'Homme normal, cette figure est constituée par la convergence des crêtes papillaires enserrant la base du pouce d'une part, l'éminence hypothénar d'autre part, et la partie proximale de la paume, en haut. Cette figure siège dans la région proximale de la paume. Chez les Mongoliens au contraire, cette formation est le plus souvent (73 %) en position médiopalmaire, et est alors constituée par la convergence des crêtes papillaires qui enserrent la racine du pouce d'une part, l'éminence hypothénar d'autre part, et les crêtes de la partie distale de la main en bas.

Les Lémuriens et les Simiens inférieurs ont un triradius axial médiopalmaire. Cette position se retrouve chez les Anthropoïdes, constamment chez l'Orang-outan, inconstamment chez le Chimpanzé. Elle est rare chez l'Homme normal (6 %).

II. *Les formations hypothénariennes.* — L'éminence hypothénar porte constamment des figures orientées vers le bord cubital de la main chez les Simiens inférieurs et les Lémuriens (elles sont le plus souvent doubles chez ces derniers). Ces formations n'existent pas chez les Anthropoïdes, les Orangs-outans ayant un tourbillon et les Chimpanzés n'ayant le plus souvent aucune formation. Elles sont particulièrement fréquentes chez les Mongoliens (54 %) mais rares chez l'Homme normal (10 %).

Les figures orientées vers le bord radial de la main n'existent ni chez les Singes ni chez les Mongoliens, alors qu'elles sont fréquentes chez l'Homme normal (23 %).

III. *Le pli palmaire transverse.* — Cette formation résulte de la coalescence des deux plis de flexion de la main; constante chez les simiens inférieurs, elle ne se voit pas chez les Anthropoïdes. Elle est remplacée en effet chez les Orangs-outans par une disposition double ou triple, parfois quadruple chez les Chimpanzés. Elle est typique du mongolisme (68 %) alors qu'elle est exceptionnelle chez l'Homme normal (moins de 1 %).

IV. *Disposition des crêtes papillaires de la partie distale de la main.* — Il existe à ce niveau chez les Lémuriens trois pelotes non contiguës, formées de crêtes épidermiques concentriques. Chez les Simiens, deux autres dispo-

---

([1]) R. Turpin et J. Lejeune, *Semaine des Hôpitaux de Paris*, An., 29, n° 76, 1953, p. 3955-3967.

sitions se présentent : trois pelotes concentriques mais contiguës chez les Simiens inférieurs tels les Cébidés et les Cercophitécidés, l'ensemble s'accompagnant d'une disposition transversale des crêtes médiopalmaires adjacentes; présence de boucles allongées chez les Anthropoïdes avec une disposition longitudinale des crêtes adjacentes. Chez les Mongoliens l'orientation des crêtes médioplamaires est globalement transversale. Chez l'Homme normal, cette orientation est dans l'ensemble oblique vers le bord cubital de la main.

Cette étude d'anatomie comparée se ramène aux faits suivants :

a. La disposition des crêtes épidermiques palmaires de l'Homme normal n'offre aucune ressemblance avec celle de quelque Primate que ce soit; cependant quelques formations rappelant le type simien inférieur peuvent se rencontrer chez des sujets apparemment normaux, mais isolément et non associées.

b. La disposition des crêtes épidermiques palmaires de l'enfant mongolien offre des analogies surprenantes avec celle des Singes inférieurs (Cercopithèques, Sajous, Mangabeys, Macaques) et non avec la main antérieure des Anthropoïdes. Chez ces derniers les analogies sont très réduites ou nulles (Chimpanzé).

ANTHROPOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Les types de direction de la pilosité frontale chez les Vietnamiens.* Note de MM. **Pierre Huard, François Bourlière, Dang Tran Hoang** et **Tran Vy**, présentée par M. Léon Binet.

Une enquête sur les types de direction de la pilosité frontale, a montré que 90,5% des Vietnamiens appartenaient au type I de Kiil, 5,3% au type II et 3,7% seulement au type III. Ces résultats concordent avec les pourcentages constatés chez les Sino-américains et les Américains et diffèrent profondément des pourcentages observés chez les Blancs et les Noirs.

Kiil [1] a récemment attiré l'attention sur les différents types de pilosité frontale chez l'Homme, leur transmission héréditaire et leur répartition au sein des divers groupes humains. Suivant la direction descendante, ascendante ou mixte des poils frontaux, il a distingué trois grands types, eux-mêmes subdivisés en un certain nombre de catégories intermédiaires.

Les enquêtes génétiques publiées jusqu'ici ont permis d'analyser les modalités de transmission de ce caractère et ont établi en outre l'absolue concordance des types chez les jumeaux monozygotes. Mais le point le plus intéressant concerne l'inégale répartition des trois types fondamen-

[1] *J. Hered.*, 39, 1948, p. 206-216.

taux dans les différentes races humaines [Kiil ([2])]. Alors que chez les Norvégiens, le type I se rencontre dans 44 % des cas et les types II et III dans 28 % des cas, les 348 Chinois des États-Unis étudiés par Kill ont montré une répartition différente (I, 90,2 %; II, 4,6 %; III, 5,2 %). Les Amérindiens des U.S.A. ont une répartition voisine (I, 84,6 %; II, 4,6 %; III, 10,8 %), alors que les Noirs américains présentent seulement 30,6 % de sujets de type I, 19,4 % de type II et 50 % de type III.

Nous avons étudié la pilosité frontale de 607 Vietnamiens des deux sexes: 397 nouveau-nés âgés de 1 à 10 jours, originaires du Nord Vietnam, et 210 jeunes filles de 14 à 18 ans originaires du Sud Vietnam. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Types de pilosité frontale chez les Vietnamiens.

			Type		
Localité.	Sexe.	Nombre.	I.	II.	III.
Nord Vietnam...	♂	194	184 (94,8%)		10 (5,1%)
» » ...	♀	203	195 (96%)	1 (0,5%)	7 (3,4%)
Sud » ...	♀	210	171 (81,4%)	33 (15,7%)	6 (2,8%)
Total	♂♀	607	550 (90,5%)	34 (5,6%)	23 (3,7%)

Nos résultats confirment donc entièrement les observations de Kiil sur les Sino-américains et montrent que 90,5 % des Vietnamiens appartiennent au type I. Ce pourcentage est probablement encore un peu plus élevé car la faible pilosité des Vietnamiens rend cette étude délicate chez les adultes, et il est possible que certaines des 33 jeunes filles de 14 à 18 ans classées comme appartenant au type II aient en réalité appartenu au type I.

ENTOMOLOGIE. — *Sur le cycle évolutif de quelques Speonomus* (Coléoptères Bathysciinæ) *cavernicoles*. Note de Mlle **Sylvie Glaçon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons tracé dans ses grandes lignes le cycle probable de *Speonomus longicornis* Saulcy, tel que nous l'avons observé dans nos élevages ([2]).

Nous avons mis en évidence le caractère assez exceptionnel de ce cycle à savoir l'entrée en diapause peu après l'éclosion, de la larve chargée de

([2]) *J. Hered.*, 43, 1952, p. 247-248.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2443.

([2]) Les adultes, point de départ de nos élevages provenaient de la grotte du Portel (Ariège) et m'ont été fournis par M. Carrère (Laboratoire Souterrain du C. N. R. S. de Moulis).

réserves, se transformant directement en nymphe sans avoir pris de nourriture et sans avoir mué, nous nous demandions si un tel cycle était normal.

Or, nous venons d'observer en élevage, à Paris au Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés, la transformation d'une nymphe en un imago parfaitement constitué ([2]). De plus, nous remarquons que toutes les larves que nous avons obtenues par la suite dans nos élevages, présentent un cycle identique. Un tel comportement permet de penser que l'évolution suivie par l'Insecte en élevage est semblable à celle qu'il suit dans la nature.

Voici un résumé de ce cycle :

Dans les conditions d'élevage indiquées précédemment ([3]), la ponte se produit en toute saison suivant un rythme lié probablement à l'âge des individus. Quelques jours après leur éclosion, les larves construisent des logettes dans lesquelles elles s'enferment. Leur comportement est invariablement identique à celui que nous avions observé. Précisons cependant que certaines larves (10 % environ) sont capables, au cours de leur diapause, de sortir spontanément de leur logette par un pertuis circulaire de position variable et de construire une nouvelle logette. Nous ignorons actuellement la signification de ce comportement.

Comme nous l'avions signalé, en aucun cas nous n'avons vu de prise de nourriture. Notons que la seule matière alimentaire présente dans le « nid » pourrait être quelques mycelium apparus accidentellement. Remarquons par ailleurs, qu'aucune mue n'a été vue. Des mesures (en particulier largeur de la tête, longueur des mandibules et des antennes) effectuées sur l'exuvie larvaire rejetée lors de la nymphose, comparées à celles qui furent pratiquées sur les larves venant d'éclore, montrent qu'il n'y a pas d'augmentation de taille.

Comme le montre le tableau ci-dessous, la nymphose a lieu après un temps variable. Nous remarquons cependant qu'elle se produit surtout entre le 5e et 6e mois de la vie larvaire.

Date			Date		
d'éclosion des larves.	de la nymphose.	Temps (mois).	d'éclosion des larves.	de la nymphose.	Temps (mois).
4 janv. 1953	6 juin 1953	5	15 juin »	26 nov. »	5 1/2
15 mars »	2 sept. »	5 1/2	8 » »	1 déc. »	6
26 févr. »	4 nov. »	8	10 » »	1 » »	6
26 » »	11 » »	8 1/2	10 » »	2 » »	6
2 juill. »	26 » »	5	10 » »	10 » »	6 1/2
2 » »	26 » »	5	10 » »	17 » »	6 1/2
15 juin »	26 » »	5 1/2	15 » »	21 » »	6 1/2
15 » »	26 » »	5 1/2	15 » »	21 » »	6 1/2
15 » »	26 » »	5 1/2	10 mars »	7 janv. 1954	9 1/2
15 » »	26 » »	5 1/2	5 juin »	7 » »	7

([3]) S. Glaçon et G. Le Masne, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1027.

La distribution des fréquences des durées de la vie larvaire est asymétrique, cela est peut-être dû simplement au fait du petit nombre des cas observés. La mortalité au cours de la nymphose s'est montrée très grande pendant la première semaine (50 %). Dans la logette, la nymphe conserve une certaine mobilité.

Le premier imago, un mâle, parfaitement constitué et typique [4] fut obtenu 52 jours après l'entrée en nymphose.

Speonomus diecki Saulcy paraît suivre un cycle évolutif comparable. En effet, nous observons également chez cet Insecte, la ponte d'un seul œuf à la fois. Sa larve est du même type, toujours très riche en matières de réserve. Après son éclosion, elle fait rapidement une logette et entre en diapause. Nous n'avons pas encore obtenu la nymphe. Nous ne savons pas si *Speonomus pyrenaeus* Lespès dont nous avons décrit la larve [5] suit un tel cycle. Nous pouvons le supposer étant donné que cette larve, morphologiquement semblable à celle de *Speonomus longicornis* Saulcy présente les mêmes caractéristiques.

Il est possible que, chez les Coléoptères troglobies du genre *Aphænops* (Trechinæ), nous retrouvions une biologie comparable. Là encore, on observe la ponte d'un seul œuf à la fois, énorme et les dissections d'ovaires de différentes espèces : *Aphænops cerberus* Dieck, *Aphænops crypticola* Linder, *Aphænops pluto* Dieck, nous ont montré la présence constante d'un œuf unique bien développé.

Remarquons enfin qu'à notre connaissance, c'est la première fois que l'on obtient à partir de l'adulte le cycle complet d'un Coléoptère cavernicole troglobie.

PARASITOLOGIE. — *Sur le développement expérimental d'un Trématode Cyclocoelidé :* Pseudhyptiasmus Dollfusi *Timon-David* 1950. Note de M. **Jean Timon-David**, présentée par M. Louis Fage.

Pseudhyptiasmus Dollfusi est un Cyclocoelidé de grande taille, parasite des sacs aériens et de la cavité générale de la Pie en Provence. J'ai décrit la forme adulte [1] d'après des sujets recueillis au Tholonet, près Aix-en-Provence (Bouches-du-Rhône). Les recherches poursuivies dans la même localité m'ont permis de découvrir l'hôte intermédiaire et de réaliser expérimentalement une grande partie du cycle évolutif.

---

[4] Cet imago a été examiné et déterminé par M. le professeur R. Jeannel, spécialiste des Coléoptères cavernicoles.

[5] S. Glaçon, *Notes Biospéologiques*, 7, 1953.

[1] *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 75, 1950, *p.* 243-246 et *Ann. Parasit. Hum. et Comp.*, 28, 1953, p. 247-288.

L'examen systématique du contenu stomacal d'un grand nombre de Pies a montré la présence très fréquente d'un Pulmoné terrestre : *Helicopsis arenosa* (Ziegler) Rossmässler 1838 (²). C'est sur cette espèce qu'une contamination expérimentale a été tentée. Une Pie tuée le 29 août 1953 était parasitée avec une intensité remarquable : elle renfermait, en effet, 173 exemplaires de *Pseudhyptiasmus* dans les sacs aériens et la cavité générale. C'est ce matériel exceptionnellement abondant qui a été utilisé pour contaminer les Mollusques. Les œufs des parasites ont été prélevés en dilacérant l'utérus dans de l'eau isotonique et administrés à un lot de 65 *Helicopsis*.

La dissection de ces Pulmonés faite le 26 novembre suivant a montré qu'ils étaient contaminés dans la proportion de 55 %; un lot témoin était complétement indemne. Ces sujets hébergeaient des rédies en nombre très variable (1 à 52 par individu), localisées dans la cavité palléale et dans la masse viscérale.

Les rédies de *Pseudhyptiasmus* ont pu être facilement extraites et conservées vivantes pendant 48 h dans de l'eau salée à 8 ‰; elles ont pu être photographiées et leurs mouvements bien observés. Ce sont des organismes de couleur blanche; leur forme, en extension, est celle d'un sac assez régulièrement cylindrique; quand elles se contractent, elles montrent des bosselures régulièrement arrondies qui correspondent à des métacercaires enkystées sous la paroi. La rédie se termine antérieurement par un pharynx plus large que long (longueur, 60 μ; largeur, 72 μ). Un tube digestif bien développé s'étend jusqu'à l'extrémité postérieure en présentant des dilatations irrégulières.

Ces rédies renferment côte à côte des cercaires à divers stades de développement et des métacercaires enkystées. Les cercaires (longueur, 260 à 315 μ); largeur, 90 à 100 μ) se terminent par un appendice caudal rudimentaire, constitué par une expansion bilobée (8 μ en moyenne). Dans la partie antérieure se distingue un organe céphalique formé d'un amas cellulaire plus foncé (60 × 60 μ) qui représente l'ébauche de la ventouse orale. Cette déformation est suivie d'un pharynx (25 à 30 μ). Les branches intestinales, difficiles à observer, présentent l'anastomose en anse caractéristique des Cyclocoelidés. De part et d'autre du pharynx se trouve un groupe de cellules glandulaires cystogènes qui se colorent électivement par le vert de méthyle acétique; leurs canaux se dirigent en avant et viennent déboucher à l'extrémité antérieure de l'organe céphalique. Le même colorant permet de mettre en évidence des amas cellulaires qui précèdent l'anse intestinale : ce sont les ébauches des gonades. L'observation des sujets mourants, légèrement comprimés entre lame et lamelle,

(²) Détermination G. Cherbonnier.

suivant la technique de Cort, montre une vessie bilobée d'où se détachent deux troncs excréteurs principaux; mais il m'a été impossible de voir la disposition des fins canaux et des cellules vibratiles.

Les métacercaires sont *enkystées dans la rédie* : ce sont des kystes sphériques (150 μ en moyenne); leur paroi est épaisse de 5 à 6 μ. La larve, repliée sur elle même, a pu être extraite par digestion artificielle du kyste à la pepsine chlorhydrique; son évolution n'est pas beaucoup plus avancée que celle de la cercaire libre dans la rédie.

Ce mode de développement est très remarquable : l'enkystement précoce de la métacercaire dans la rédie constitue un nouvel exemple de cycle évolutif « accéléré ». Le processus est différent chez d'autres Cyclocoelidés dont le développement est bien connu : chez *Tracheophilus sisowi* Skrjabin, étudié par L. Szidat (1932), les cercaires quittent la rédie pour s'enkyster au voisinage, dans les tissus du Mollusque; il en est de même chez *Typhlocoelum cymbium* (Diesing), étudié par H. W. Stunkard (1934). Le comportement qui vient d'être décrit paraît donc exceptionnel chez un Cyclocoelidé.

De nouvelles recherches auront pour but d'observer l'éclosion du miracidium et de réaliser la contamination d'un Oiseau par ingestion de rédies bourrées de métacercaires.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Démonstration de l'homogamétie du sexe mâle chez le Triton* Pleurodeles Waltlii *Michah. par l'étude de la descendance d'animaux à sexe physiologique inversé, après un traitement hormonal gynogène (benzoate d'œstradiol)*. Note (*) de M. **Louis Gallien**, présentée par M. Maurice Caullery.

Il a été établi (¹) que les larves du Triton *Pleurodeles Waltlii* Michah. peuvent être totalement féminisées à la suite d'un traitement par des solutions hydro-alcooliques de benzoate d'œstradiol (¹). Le résultat pouvant être acquis dans 100 % des cas, et la *sex-ratio* des témoins étant normale (50 % ♂♂ : 50 % ♀♀), ce fait signifie que des mâles génétiques sont devenus des femelles physiologiques.

En croisant ces femelles physiologiques avec un mâle normal et en étudiant le sexe de la descendance, il devenait dès lors possible d'établir la nature du sexe homo- ou hétérogamétique chez le Pleurodèle. Un premier résultat (²) avait permis de conclure incontestablement, que c'est le sexe mâle qui est

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(¹) L. Gallien, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 919.

(²) L. Gallien, *Ibid.*, 233, 1951, p. 828.

homogamétique chez cet Urodèle. Depuis nous avons pu étendre largement ces résultats préliminaires.

Au total, à partir de divers élevages où un traitement gynogène ménagé fut appliqué, selon des modalités qui seront exposées par ailleurs, il a été obtenu 22 femelles qui, après accouplement et ponte, ont donné une descendance dont le sexe a pu être étudié.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Traitement des larves par le benzoate d'œstradiol.

Nombre total de femelles obtenues après traitement et qui ont été physiologiquement fonctionnelles (œufs fécondés)		22
Nombre de femelles ayant fourni une descendance unisexuée		6
» » » bisexuée		16
Sex-ratio.	♀♀.	♂♂.
Sex-ratio dans la descendance des six femelles à progéniture unisexuée.	–	–
♀ 1 Une ponte	o	35
♀ 2 Trois pontes	o	403
♀ 3 Une ponte	o	40
♀ 4 Deux pontes	o	150
♀ 5 » »	o	220
♀ 6 » »	o	92
Total pour les six femelles	o	940
Sex-ratio dans la descendance des 16 femelles à progéniture bisexuée (prélèvements partiels effectués au hasard)	310	344

Si l'on compare la descendance unisexuée des six femelles qui, au total, ont fourni 940 mâles et aucune femelle, à la descendance des 16 femelles à descendance bisexuée : 310 ♀♀ : 344 ♂♂, on est conduit à conclure que ces dernières étaient des femelles génétiques qui sont devenues physiologiquement fonctionnelles.

Lors d'un croisement avec un mâle normal, elles réalisent la combinaison génétique suivante :

$$♀\,(ZW) \rightarrow ♀\,(ZW) \times ♂\,(ZZ) = 50\,\%\ ZW\,(♀♀) : 50\,\%\ ZZ\,(♂♂).$$

Quant aux six femelles à descendanee unisexuée, leur croisement avec un mâle normal doit s'écrire :

$$♂\,(ZZ) \xrightarrow[\text{physiologique}]{\text{inversion}} ♀\,(ZZ) \times ♂\,(ZZ) = 100\,\%\ ZZ\,(♂♂).$$

Elles représentent des *mâles génétiques devenus des femelles physiologiques et qui dès lors ne peuvent plus donner naissance qu'à des fils.*

Le fait que ces femelles soient en moindre proportion que les femelles à descendance bisexuée est lié aux conditions ménagées dans lesquelles on doit

opérer pour obtenir des animaux inversés et cependant fonctionnels. Il est en effet nécessaire de se tenir au voisinage des seuils d'activité de l'hormone. Il arrive, dans ces conditions, que, chez certains mâles génétiques, le virage soit incomplet (intersexués) et donne des individus plus ou moins féminisés, mais inaptes à la reproduction. La *sex-ratio* des animaux fonctionnels est alors faussée.

L'ensemble des résultats présentés, en même temps qu'il permet d'établir le caractère homogamétique du sexe mâle chez le Pleurodèle, confirme les conclusions auxquelles, grâce à un croisement inverse réalisé selon d'autres moyens, Humphrey ([3]) était arrivé pour l'Axolotl. Nos précédentes conclusions, par l'extension des résultats numériques, se trouvent généralisées : il est possible, par l'action d'une hormone sexuelle synthétique, de réaliser, sans difficulté majeure, l'inversion totale, permanente et physiologiquement fonctionnelle d'un Vertébré Tétrapode.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude sur la glycolyse du cristallin : mise en évidence d'une hexokinase, d'une phosphofructokinase, d'une aldolase et d'une triose phosphate déhydrogénase dans le cristallin de veau.* Note (*) de MM. **Paul Mandel** et **David Izraelewicz**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'étude de l'action *in vitro* d'extrait de cristallin sur divers substrats permet de mettre en évidence l'existence d'un système enzymatique de la glycolyse analogue à celui d'autres tissus.

L'utilisation par le cristallin du glucose et des hexoses a été démontrée par divers auteurs ([1]). Mais il n'existe guère de documents mettant en évidence la présence dans le cristallin des enzymes intervenant normalement dans la glycolyse. Tout au plus van Heyningen et Pirie ([2]) admettent-ils l'existence d'hexokinase sans en fournir la preuve. C'est pourquoi nous avons recherché dans les cristallins de veaux, successivement, la présence d'une hexokinase, d'une phosphofructokinase, d'une aldolase et d'une triose phosphate déhydrogénase.

L'extrait enzymatique est généralement préparé à partir de poudre acétonique de parties antérieures de cristallins de veaux. La poudre est suspendue dans l'eau bidistillée à raison de 4 g pour 15 cm³, agitée mécaniquement pendant 1 h, centrifugée à 16 000 t/mn, à la centrifugeuse Servall, dans le froid; 0,8 cm³ du liquide surnageant sont employés pour chaque essai.

([3]) H. H. Humphrey, *Anat. Rec.*, 82, n° 3, 1942, p. 77; *Amer. J. Anat.*, 76, 1945, p. 33.

(*) Séance du 11 janvier 1954.

([1]) *Voir* J. Nordmann et P. Mandel, *Ann. Ocul.*, 185, 1952, p. 929, on y trouvera une bibliographie complète.

([2]) *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 436.

Pour la mise en évidence de l'hexokinase et de la phosphofructokinase nous avons appliqué la technique de Colowick, Cori et Slein ([3]). Le milieu réactionnel étant constitué par : dans la fiole principale, 0,8 cm^3 d'extrait, 1 cm^3 de Cl_2Mg 0,02 M et CO_3HNa 0,06 M, dans le bras latéral 0,5 cm^3 de glucose à 0,4 % ou 0,5 cm^3 de fructose-6 phosphate 0,06 M, 0,15 cm^3 de FNa à 0,9 M et 0,15 cm^3 de CO_3HNa à 0,05 M et 0,2 ATP à 0,04 M. L'atmosphère est constituée par un mélange N_2 : 95 % + CO_2 : 5 %. Rappelons que dans les conditions de cette technique la phosphorylation du glucose se traduit par une acidification du milieu, laquelle entraîne un dégagement de CO_2 à partir du bicarbonate, qui mesure l'activité enzymatique. Il a été tenu compte d'essais témoins permettant de déduire une activité ATP asique et phosphatasique éventuelle. Un contrôle supplémentaire de l'activité hexokinasique a été effectué, par dosage du glucose en fonction du temps selon la méthode de Nelson ([4]).

L'activité aldolasique a été suivie par le dosage de l'hexose di-phosphate disparu, de triose phosphate et d'acide lactique apparus. Le fructose a été dosé selon Roe ([5]), les trioses phosphates par le P alcali-hydrolysable selon Lohmann et Meyerhof ([6]) et l'acide lactique selon Barker et Summerson ([7]). Le milieu réactionnel est le suivant : 1 cm^3 d'extrait, 3 cm^3 d'hexose diphosphate à 0,1 M, 1,8 cm^3 de solution de Krebs (sans P).

Enfin l'activité de la 3-phosphoglycéraldéhyde déhydrogénase a été suivie par l'apparition du phosphopyridinenucléotide réduit ($DPNH_2$), à 340 μm, en utilisant le milieu réactionnel suivant : 0,85 cm^3 de substrat à 0,1 M, 1 cm^3 d'extrait, 0,2 cm^3 DPN (125 γ), 0,2 cm^3 arséniate Na à 0,09 M et 0,2 cm^3 PO_4HNa_2 à 0,09 M. On opère en présence d'arséniate pour rendre la réaction irréversible.

Les résultats de nos essais sont rassemblés dans les graphiques et tableau ci-après.

Le graphique I représente le type d'activité hexokinasique que nous avons observé. L'activité est exprimée en micromoles de CO_2 pour 1 g de poudre acétonique. Nous avons constaté par ailleurs que l'activité se trouve considérablement réduite en absence de Mg. D'autre part, l'addition de Ca à une concentration finale de 3 à 4.10^{-3} M, en absence de Mg, révèle une activation de l'ordre de 20 %, qui reste plus faible que celle obtenue par Mg. Le graphique II fournit un exemple d'activité phosphofructokinasique que nous avons retrouvée analogue dans trois essais. Le tableau I représente les quantités d'hexose *d*-phosphate disparues avec apparition de triose phosphate

---

([3]) *J. Biol. Chem.*, 168, 1947, p. 583.
([4]) *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 375.
([5]) *J. Biol. Chem.*, 107, 1934, p. 15.
([6]) *Biochem. Z.*, 273, 1934, p. 60.
([7]) *J. Biol. Chem.*, 138, 1941, p. 535.

et d'acide lactique. Les chiffres se rapportent à 1 g de poudre acétonique. Enfin le graphique III donne un exemple de l'action de la triose phosphate déhydrogénase de nos extraits. L'activité est également rapportée à 1 g de poudre acétonique.

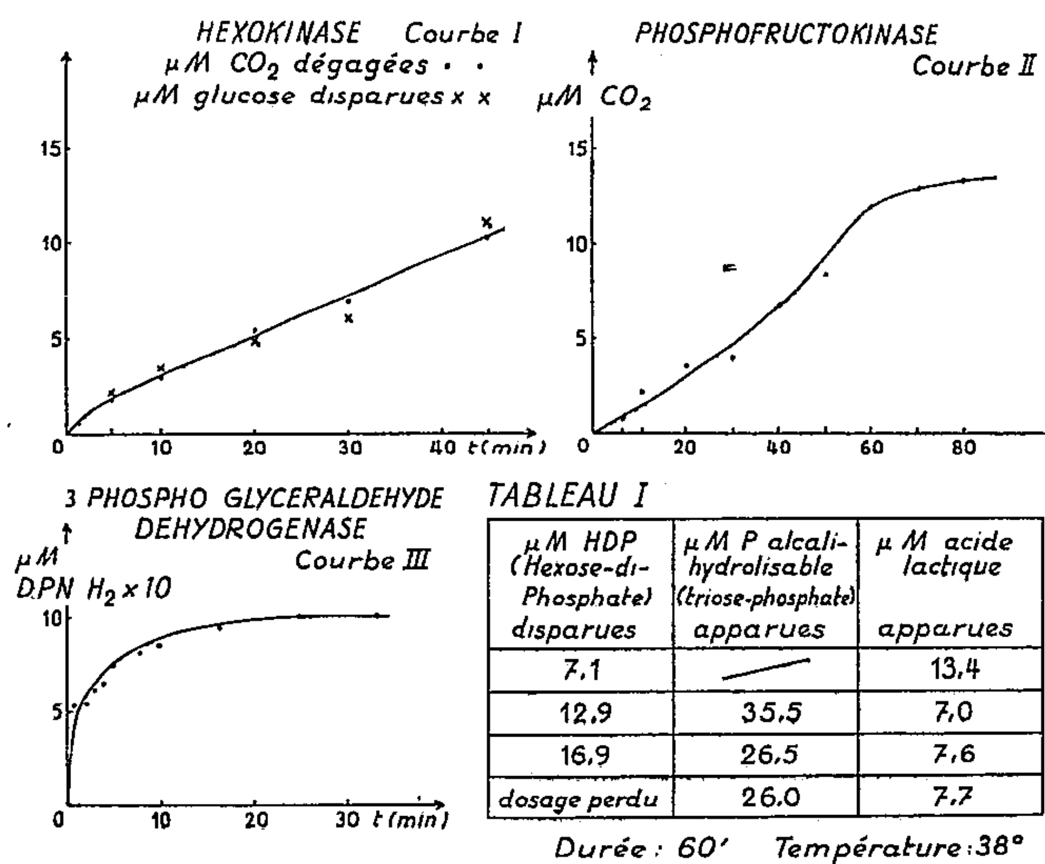


TABLEAU I

μM HDP (Hexose-di-Phosphate) disparues	μM P alcali-hydrolisable (triose-phosphate) apparues	μM acide lactique apparues
7,1	—	13,4
12,9	35,5	7,0
16,9	26,5	7,6
dosage perdu	26,0	7,7

Durée : 60′ Température : 38°

En somme l'ensemble de nos essais permet d'affirmer l'existence dans le cristallin d'un système enzymatique de la glycolyse analogue à celui des autres tissus. Les effecteurs et la spécificité de ces enzymes sont à l'étude.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de la* L-*diaminoacide-déshydrogénase du foie de Dindon sur la* L-*lysine radioactive.* Note (*) de MM. **Paul Boulanger** et **Roger Osteux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La L-diaminoacide-déshydrogénase du foie de Dindon, agissant sur la L-lysine ^{14}C, la désamine oxydativement en un composé radioactif dont le comportement en chromatographie sur papier a été précisé et dont la réduction catalytique donne presque quantitativement de l'acide pipécolique radioactif.

Dans deux Notes précédentes ([1]), nous avons décrit l'activité déshydrogénasique du foie de Dindon vis-à-vis des acides diaminés : un extrait de poudre acétonique désamine rapidement la L-lysine et la L-ornithine avec libération de 1 mol de NH_3 et consommation de 0,5 mol d'oxygène ; le produit formé ne se comporte ni comme un composé carbonylé, ni comme un acide α ou ω-aminé, et sa réduction catalytique donne respectivement de l'acide pipé-

(*) Séance du 11 janvier 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1409 ; 235, 1952, p. 524.

colique et de la proline. Nous avions donc conclu à une désamination cyclisante conduisant à un dérivé de la tétrahydropyridine (pour la lysine) et de la pyrroline (pour l'ornithine).

Il nous a semblé intéressant de confirmer la transformation de la L-lysine en un précurseur de l'acide pipécolique en utilisant de la L-lysine marquée par le carbone radioactif. Alors que ce travail était en cours d'exécution (et postérieurement à nos deux premières communications), trois articles ont été publiés : l'un, de Grobbelaar et Steward ([2]), démontre le passage de la lysine (ε-^{14}C) à l'acide pipécolique chez le Haricot vert (*Phaseolus vulgaris*) en cours de développement; le second, de Rothstein et Miller ([3]), révèle l'existence d'un métabolisme analogue chez le Rat *in vivo* (caractérisation chromatographique d'acide pipécolique radioactif dans l'urine après injection de L-lysine-ε-^{14}C); enfin, Lowy ([4]), en faisant macérer des feuilles de Haricot en présence de L-lysine-^{14}COOH, obtient des résultats semblables à ceux de Grobbelaar et Steward.

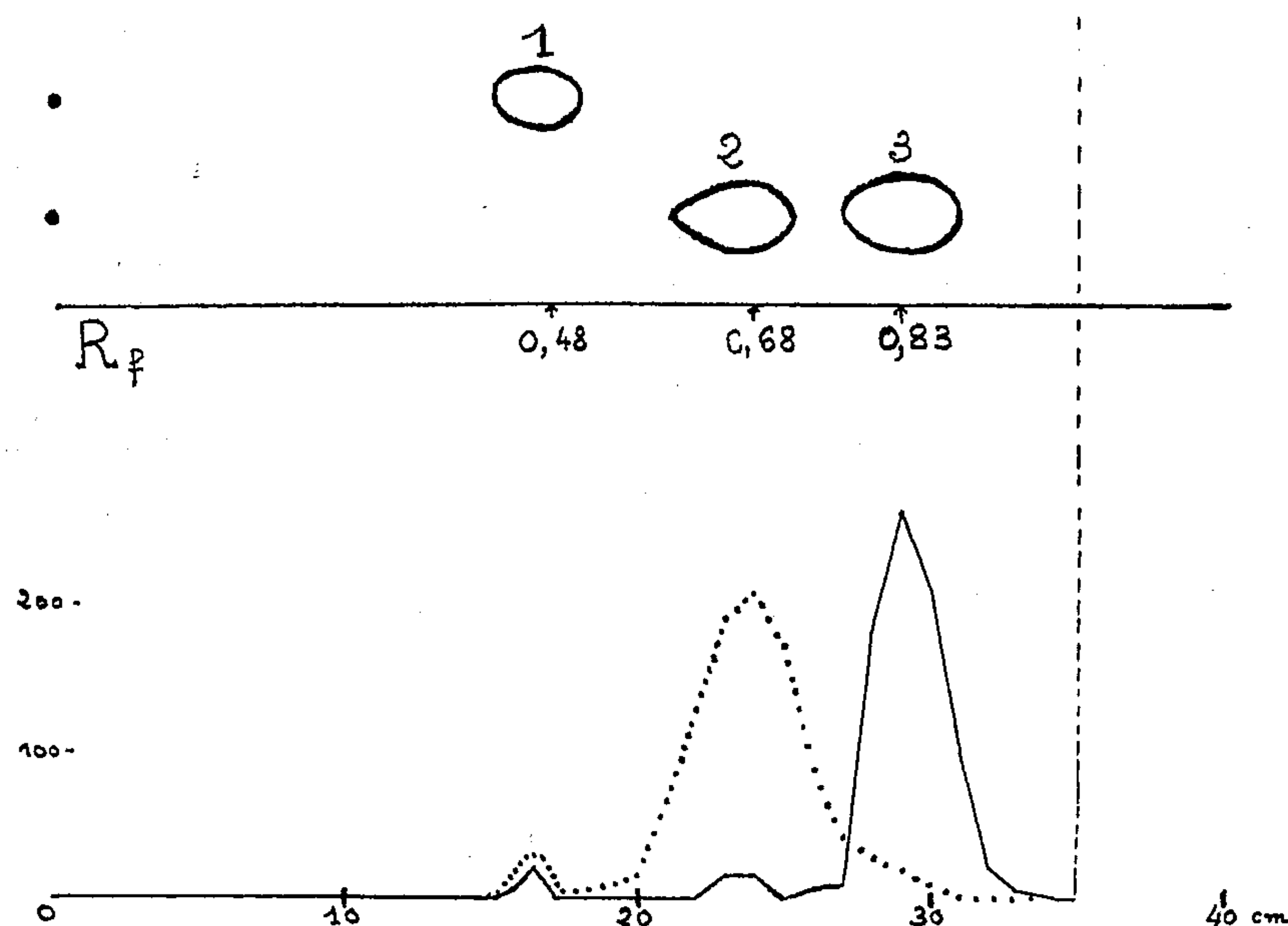
Nos expériences ont été conduites de la façon suivante. Nous faisons incuber, dans les conditions précisées antérieurement, un extrait de poudre acétonique de foie de Dindon avec de la L-lysine-^{14}C synthétisée biologiquement et, par suite, uniformément marquée dans sa chaîne carbonée; la désamination est suivie et contrôlée par la mesure de la consommation d'oxygène et de la production d'ammoniaque. Le mélange réactionnel est amené à pH 3,0 par addition d'acide acétique; le précipité protéique est éliminé par centrifugation et le liquide surnageant divisé en deux portions; l'une est immédiatement chromatographiée en une dimension dans le système *phénol* : *isopropanol* : *acide formique* : *eau* (85 : 5 : 10 : 100); ce solvant a été choisi parce qu'il est le seul à réaliser une séparation de la lysine, du composé intermédiaire et de l'acide pipécolique, suffisante pour éviter les superpositions dans les mesures de radioactivité. L'autre portion, additionnée de 4 vol d'acide acétique pur, est soumise aussitôt à une réduction par l'hydrogène sous 3 atm, en présence de noir de platine (3 h sous agitation à la température du laboratoire); après filtration et concentration sous pression réduite, le produit de réduction est chromatographié dans le même système-solvant. La radioactivité est mesurée directement sur les chromatogrammes (dispositif spécial et compteur). La figure ci-après schématise les résultats obtenus.

La L-diaminoacide-déshydrogénase transforme donc la L-lysine en une substance « ninhydrine-négative » (et « isatine-négative »), de $R_F = 0,68$ dans le système phénol : isopropanol : acide formique, et qui par réduction donne de l'acide pipécolique. Nous avons constaté que cet intermédiaire, qui ne peut

---

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4341.
([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4371.
([4]) *Arch. Biochem. Biophys.*, 47, 1953, p. 228.

être qu'un acide tétrahydropyridine-carboxylique, se transformait spontanément en solution en un composé qui n'est plus réductible et qui possède un R_F différent (0,80 dans le même système-solvant); il s'agit très probablement d'un produit de polymérisation.



En ordonnées : nombre de coups-minute par bande de 5 mm du chromatogramme. — *En abscisses* : distance en centimètres par rapport au spot de départ. — *Courbe en pointillé* : radioactivité du chromatogramme du composé intermédiaire *non réduit*. — *Courbe en trait plein* : radioactivité du chromatogramme du composé intermédiaire *réduit*. — 1, lysine; 2, position occupée par le composé intermédiaire avant réduction; 3, acide pipécolique.

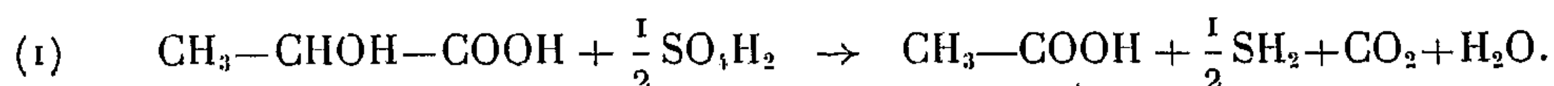
Nos résultats apportent la preuve de la désamination cyclisante de la L-lysine par l'enzyme hépatique; le catabolisme s'arrête à ce stade aussi bien en présence d'homogénat de foie que d'extrait de poudre acétonique; mais les premiers essais que nous avons pu effectuer montrent que le tissu rénal du Dindon est capable de réduire le composé intermédiaire et de réaliser enzymatiquement cette seconde étape du passage de la lysine à l'acide pipécolique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Dégradation anaérobie du pyruvate par un extrait enzymatique de* Desulfovibrio desulfuricans. Note de Mlle **Jacqueline Millet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les travaux relatifs aux bactéries réductrices de sulfates ont porté jusqu'à présent surtout sur les modalités de la croissance, certains seulement, faits avec des bactéries non proliférantes, justifient quelques hypothèses relatives au métabolisme. Ainsi Postgate [1] a observé la réduction du bleu de méthylène

(1) *Chem. Res.*, 1951, p. 97.

en présence de lactate et de pyruvate et il a établi le bilan du couplage de ces réactions avec la réduction des sulfates selon



$$(1)\qquad CH_3-CHOH-COOH + \frac{1}{2}SO_4H_2 \rightarrow CH_3-COOH + \frac{1}{2}SH_2 + CO_2 + H_2O.$$

En vue de l'étude ultérieure du métabolisme soufré je me suis proposée, au préalable, d'étudier le mécanisme enzymatique de dégradation du pyruvate avec des extraits.

La souche utilisée est celle n° 7757 de l'American Type Culture Collection. Les bactéries sont cultivées en présence de lactate. L'extrait est obtenu par autolyse des microbes séchés.

Bilan de réaction. — Technique de Warburg. Extrait 1 ml (3,9 mg de N). Pyruvate de Na : 36 μM. Phosphate de K : 50 μM pH 6,5. Volume final : 2 ml. Atmosphère : N_2. $t = 37°$. Les résultats sont exprimés en micromoles.

FNa. (M).	Pyruvate consommé.	Acétyl-phosphate.	CO_2.	H_2.	Temps (mn).
0.............	14,6	non dosé	12,6	12,4	7
0.............	23,2	»	20,9	19,6	12
0.............	non dosé	8,9	non dosé	13,6	12
0,02..........	»	8,9	»	13,0	15
0,05..........	»	9,6	»	11,7	18

Ces résultats conduisent à la réaction (2) :



$$(2)\qquad CH_3-CO-COOH + \text{P inorg.} \rightarrow CH_3-CO-O-P + H_2 + CO_2.$$

Cette réaction a été décrite avec des extraits de *Clostridium butylicum* par Koepsell et Johnson [2] qui ont montré la nécessité du phosphore et étudiée plus récemment par Nisman et Mager [3] qui, avec des extraits de *Clostridrium saccharobutylicum*, ont mis en évidence le rôle du coenzyme A (CoA).

Rôle du CoA. — La formation de l'acétyphosphate à partir du pyruvate présume le rôle de la phosphotransacétylase. L'arsénolyse de l'acétyl-phosphate permet de caractériser cet enzyme selon la méthode de Stadtman [4].

Extrait : 1 ml (3,9 mg de N). Acétylphosphate de Li : 55 μM. ClH cystéine neutralisé (pH 8,0) : 20 μM. Tampon tris (hydroxyméthyl) aminométhane : 200 μM, pH 8,0. Arséniate de K : 100 μM. Volume final : 2 ml, $t = 28°$. Temps d'incubation : 10 mn.

	Acétylphosphate consommé (μM).
Extrait + arséniate	50,8
Extrait sans arséniate	6,8
Extrait bouilli + arséniate	1,3

(2) *J. B. C.*, **145**, 1942, p. 379.
(3) *Nature*, 169, 1952, p. 709.
(4) *J. B. C.*, **196**, 1952, p. 527.

L'acétylation du sulfamide par l'extrait de *Desulfovibrio desulfuricans* (DD) en présence de l'extrait acétylant de foie de pigeon (FP) (5) justifie l'hypothèse du rôle du CoA dans la réaction.

Extrait de DD : 0,5 ml (1,9 mg de N). Extrait de FP : 0,25 ml. Pyruvate de Na : 45 μM. Bicarbonate de Na : 1,13 mM. ClH cystéine 113 μM. Sulfamide : 67 μg. Volume final 1,13 ml. Temps d'incubation : 1 h 45, $t = 37°$.

	Sulfamide acétylé (μg).
Extrait DD + pyruvate + sulfamide.............	0
» FP + » + »	0
» DD + extrait FP + sulfamide...........	0
» DD + » FP + pyruvate + sulfamide.	53

L'extrait brut de DD contient 42 U de CoA par millilitre. Après traitement par une résine Dowex 1 X_2, 200-400 mesh selon Lipmann (6), il n'en contient plus que 5 U et il est incapable de réaliser la réaction (2). L'addition de CoA seul ou en mélange avec le di- et le triphosphopyridinenucléotide, la diphosphothiamine (DPT), le Mg est sans effet ce qui laisse à penser qu'un autre cofacteur est nécessaire puisque cet extrait retrouve son activité initiale par addition d'extrait brut bouilli.

Rôle du magnésium. — L'extrait est dialysé pendant 24 h contre du pyrophosphate de Na 0,025 M, pH 8,6, puis pendant 16 h contre ClK à 0,9 % et cystéine 0,005 M (pH 6,8-7,0). L'addition du Mg (4 μM) sous forme de Cl_2Mg suffit à rétablir l'activité initiale.

Technique de Warburg. Extrait : 0,5 ml (1,5 mg de N). Cl_2Mg : 4 μM. Mêmes normes que pour le premier tableau. Temps 30 mn.

	$H_2 + CO_2$ (μl).
Sans addition de Mg.........................	5
Système complet.............................	167

Rôle de la diphosphothiamine. — L'extrait est traité comme précédemment mais la dialyse contre pyrophosphate est poursuivie pendant 48 h.

Extrait : 0,2 ml (1,2 mg d'azote). Mêmes normes que pour le premier tableau. Cl_2Mg : 4 μM, DPT : 0,2 μM. Incubation préalable en présence de pyruvate pendant 2 h 40. Temps d'expérience 1 h.

	$H_2 + CO_2$ (μl)
Sans addition de DPT.........................	10
Système complet.............................	85

(5) N. O. KAPLAN et F. LIPMANN, *J. B. C.*, 174, 1948, p. 37.
(6) *J. B. C.*, 187, 1950, p. 757.

Conclusion. — La dégradation du pyruvate par l'extrait de *Desulfovibrio desulfuricans* est du même type que celle réalisée par les extraits *de Clostridium.* Cette réaction qui conduit à la formation d'acétylphosphate, de CO_2 et de H_2 nécessite la présence de diphosphotiamine, d'ions Mg^{++} et de coenzyme A.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement d'un phosphatide cristallisé à partir du muscle cardiaque du Bœuf : l'acide glycéro-inosito-phosphatidique.* Note de M[lles] **Marguerite Faure** et **Marie-Josèphe Morelec-Coulon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le muscle cardiaque du bœuf renferme un acide glycéro-inosito-phosphatidique que nous avons isolé à l'état de sel de sodium cristallisé et dont la molécule est constituée par 1 acide stéarique, 1 acide gras non saturé, 1 glycérol, 1 inositol et 1 acide phosphorique dont une seule fonction acide est libre.

Nous avons récemment montré que le germe de blé renferme plusieurs types d'acides phosphatidiques : des acides glycéro-phosphatidiques (1) et un acide glycéro-inosito-phosphatidique (2). En étudiant antérieurement la purification des phosphatides non azotés du cœur de bœuf, nous avions été amenées à conclure que cet organe devait contenir non pas un seul, mais plusieurs acides phosphatidiques (3). C'est pourquoi nous avons recherché si le muscle cardiaque renferme également, en plus des acides glycéro-phosphatidiques — cardiolipide de Pangborn — un acide glycéro-inosito-phosphatidique.

Après avoir constaté que la fraction des acides phosphatidiques insolubles dans l'acétone du muscle cardiaque contient une quantité importante d'inositol, nous avons tenté d'obtenir, comme dans le cas du germe de blé, l'acide glycéro-inosito-phosphatidique sous la forme d'un sel de sodium cristallisé. Cette opération est plus délicate à réaliser avec les acides phosphatidiques du cœur, car elle est gênée par la présence de phosphatides azotés qu'il est difficile d'éliminer totalement. Nous sommes cependant parvenues à isoler le sel de sodium cristallisé et privé d'azote par le procédé suivant :

les acides phosphatidiques insolubles dans l'acétone sont précipités de leur solution éthérée par 2 vol d'éthanol; le précipité est dissous dans un grand volume de méthanol et, après élimination d'une fraction insoluble peu importante, les acides phosphatidiques sont insolubilisés sous forme de sels de baryum par addition de Cl_2Ba; les sels de baryum sont convertis

(1) M. Faure, *C. R.* 6e *Congr. inter. microbiol.*, Rome, 1953, (sous presse).
(2) M. Faure et M. J. Morelec-Coulon, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1104.
(3) M. Faure et M. J. Coulon, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 30, 1948, p. 533.

en sels de sodium et dissous dans du méthanol à la concentration de 1 % environ; après plusieurs jours, il se sépare un produit cristallisé; les cristaux sont lavés avec de l'éther anhydre : on élimine ainsi les substances amorphes et colorées qui les souillent; une deuxième cristallisation à partir du méthanol tiède donne un sel de sodium parfaitement incolore.

Ce phosphatide a été analysé en utilisant les mêmes techniques que celles que nous avons employées pour l'acide glycéro-inosito-phosphatidique du germe de blé. Nous avons obtenu les résultats suivants :

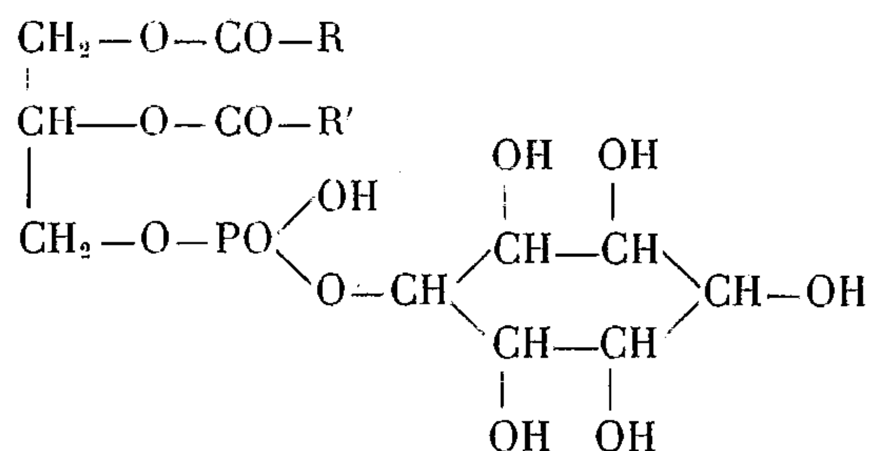
— *sel de sodium :* P, 3,38 %; indice d'iode, 84; N, < 0,03 %; oses (exprimés en glucose), < 0,05 %; insaponifiable, 0 %;

— *sel de baryum :* P/Ba, 1,95;

— *acide libre :* acide gras/P, 2,03; glycérol/P, 0,97; inositol/glycérol, 1,05.

Les acides gras renferment en quantités approximativement équimoléculaires de l'acide stéarique et un mélange d'acides gras non saturés (indice d'iode, 220).

Comme dans le cas du germe de blé, nous émettons l'hypothèse que cet acide répond à la formule ci-dessous. Des expériences en cours tendent à prouver l'exactitude de cette structure : lorsque l'on fait agir de l'acide periodique sur ce phosphatide, l'inositol est totalement détruit, alors qu'une partie importante du glycérol demeure intacte.



L'acide glycéro-inosito-phosphatidique représente donc un nouveau type de phosphatide présent dans le règne végétal et dans le règne animal. Le composé contenu dans le muscle cardiaque ne diffère de celui du germe de blé que par ses acides gras-acides saturés : stéarique dans le cœur, palmitique dans le blé; acides non saturés, indice d'iode : 220 dans le cœur, 155 dans le blé.

L'acide glycéro-inosito-phosphatidique du cœur, comme celui du germe de blé, est totalement dénué d'activité sérologique. Contrairement aux acides glycéro-phosphatidiques du cœur et du blé, ces inosito-phosphatides ne peuvent pas être utilisés comme haptène de Wassermann pour effectuer le sérodiagnostic de la syphilis.

PHARMACODYNAMIE. — *Effet hypotenseur et cardio-vasculaire de deux hydrazinophtalazines chez l'Animal.* Note (*) de MM. **Rolf Meier, Hugo-J. Bein, Franz Gross, Jean Tripod** et **Herbert Tuchmann-Duplessis**, transmise par M. Albert Policard.

Deux hydrazinophtalazines produisent une hypotension modérée, progressive et de longue durée, dont le mécanisme est caractérisé par une combinaison particulière de facteurs vasculaires périphériques avec certaines régulations neuro-circulatoires d'origine centrale.

Parmi les dérivés de la phtalazine, la 1.4-dihydrazinophtalazine et la 1-hydrazinophtalazine, synthétisées par Druey et Ringier ([1]), montrent un effet remarquable sur la pression artérielle, car, à des doses de 0,1-0,3 mg/kg déjà, ils produisent chez le Lapin, le Chat et le Chien, une hypotension progressive qui n'atteint son maximum qu'après 10-20 mn et dure pendant plusieurs heures (*fig.* 1).



Lapin narcotisé à l'uréthane. Hypotension produite par 0,25 mg/kg i. v. de la 1.4 dihydrazinophtalazine. Enregistrement de la pression artérielle.

Cette hypotension est accompagnée de tachycardie et d'une augmentation de la fréquence respiratoire. L'étude de cette hypotension ([2]) montre que ces deux hydrazinophtalazines diminuent fortement la résistance vasculaire périphérique et augmentent considérablement, par voie intra-artérielle aussi, le débit sanguin destiné aux viscères abdominaux et au rein, ainsi qu'à la musculature. Le débit cardiaque est en général augmenté. L'analyse du mode d'action de ces nouveaux corps montre qu'ils ne possèdent que des propriétés sympathicolytiques partielles, car ils suppriment incomplètement l'augmentation transitoire de pression due à l'adrénaline, à la nor-adrénaline ou à la stimulation du splanchnique. L'inversion de l'effet presseur de l'adrénaline n'est qu'imparfaite.

Par contre, ces deux dérivés diminuent fortement le spasme muscu-

(*) Séance du 11 janvier 1954.

([1]) *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 195.

([2]) Bibliographie dans H. J. Bein, F. Gross, J. Tripod, et R. Meier, *J. Suisse Médecine*, 83, 1953, p. 14.

lotrope produit par le $BaCl_2$ sur les vaisseaux isolés et sur les coronaires. Ils exercent aussi un certain antagonisme sur l'hypertension produite par la sérotonine et par la vasopressine, ainsi que sur l'action antidiurétique de la rénine. Dans le cas de la vasopressine, c'est surtout la constriction des vaisseaux coronaires du Chat qui est inhibée ([4]).

Si ces deux dérivés inhibent fortement *in vitro* la diaminooxydase ([3]), ce blocage enzymatique ne semble pas être un facteur essentiel de leur action hypotensive, car un mécanisme « histaminoïde » n'a pas été prouvé jusqu'à présent.

Cependant, la 1-hydrazinophtalazine augmente les effets cardiovasculaires de la vératrine qui forment le syndrôme de Bézold-Jarisch, affaiblit la tachyphylaxie produite par certains ganglioplégiques et diminue l'intensité des réflexes sinu-carotidiens, ainsi que l'hypertension provoquée par la stimulation proximale du pneumogastrique ou du sciatique chez le Chat.

Ces dernières observations montrent donc que si le mode d'action de ces deux dérivés relève indiscutablement de facteurs vasculaires périphériques, dans certains cas un effet particulier sur des régulations neurocirculatoires d'origine centrale est aussi présent.

BACTÉRIOLOGIE. — *Influence de la composition du milieu sur le métabolisme glucidique des bactéries protéolytiques.* Note M. **Benoît Wurtz**, présentée par M. Roger Heim.

On admet généralement que les bactéries responsables de la putréfaction des matières organiques attaquent électivement les protides, en exerçant leur action exclusivement en milieu alcalin tandis que les glucides sont dégradés par un autre groupe de microorganismes, les « acidoformateurs » auxquels appartiennent entre autres les bactéries lactiques. Les résultats qui vont être exposés montrent que les bactéries protéolytiques sont susceptibles, elles aussi, d'attaquer les glucides avec production de substances acides et de se développer normalement à des pH bas (3,8) : c'est la composition de la fraction azotée du milieu qui règle le phénomène. Les essais ont été effectués avec une souche de bactéries protéolytiques isolée de végétaux en putréfaction et dont les caractéristiques morphologiques, culturales et biochimiques ont été données antérieurement ([1]).

Si l'on cultive ces germes en bouillon peptoné ordinaire ajusté à pH 6,0, en aérobiose, à la température de 24° C, ils l'alcalinisent à pH 8,0 après 48 h

([3]) W. Schuler, *Experientia*, 8, 1952, p. 230.

([4]) H. J. Bein, J. Tripod et R. Meier, *Experientia*, 8, 1952, p. 74.

([1]) B. Wurtz et R. Mursch, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 790.

d'incubation. La formation de substances acides dérivant du glucose ajouté à raison de 1 % à ce milieu, ne se manifeste que discrètement puisque le pH se maintient aux environs de la valeur initiale de 6,0 ou ne s'abaisse que rarement à pH 5,2 (valeur extrême). Il n'en est plus de même si l'on modifie la composition du milieu en le traitant par du $CaCl_2$ dans les conditions suivantes : le bouillon obtenu ordinairement par dissolution de 5 g d'extrait de viande, 10 g de peptone et 5 g de ClNa dans 1000 cm^3 d'eau distillée est additionné de 0,80 g de $CaCl_2$, ajusté après filtration à pH 6,0 et chauffé à l'autoclave à 120° pendant 30 mn. Au cours de cette opération il se forme un précipité assez volumineux qui est recueilli et analysé, tandis que la solution, réajustée à pH 6,0, additionnée de 1 % de glucose, est à nouveau stérilisée : elle constitue un milieu dans lequel les bactéries protéolytiques attaquent le glucose avec forte production d'acide amenant le pH à la valeur de 3,8 après 48 h de culture à 24°. Le précipité isolé, lavé, se dissout presque entièrement dans HCl à 10%. Dans le filtrat acide on peut caractériser l'ion PO_4''' (précipité au réactif sulfomolybdique sans minéralisation préalable) et l'ion Ca^{++}. On les élimine par centrifugation après alcalinisation (formation d'un précipité gélatineux) : le liquide surnageant neutralisé, précipite à l'acide phosphotungstique et donne fortement la réaction de Sakaguchi [modification de Weber (2)] spécifique du groupe guanidine substituée du type $HN{=}C\langle^{NH-R}_{NH_2}$. Parmi les substances donnant cette réaction, étudiée par Poller (3), deux seulement entrent en ligne de compte dans le cas présent : la monométhylguanidine, qui existe normalement à l'état libre dans l'extrait de viande, et l'arginine. On peut admettre que l'une ou l'autre est éliminée sous forme de complexe insoluble alcalino-terreux se formant au cours du chauffage sous pression à 120°, à pH 6,0. On sait en effet que les protides peuvent fixer d'importantes quantités de Ca [*cf.* Greenberg (4)]. Les essais préliminaires rapportés ici ne permettent pas d'affirmer que c'est l'élimination du groupe guanidine substituée qui est *seule* responsable des modifications que présente le métabolisme des bactéries protéolytiques dans les milieux qui ne renferment plus ce groupe. On peut préciser toutefois que les ions PO_4''' et Ca^{++} n'interviennent pas directement dans le phénomène : le milieu traité à $CaCl_2$, puis additionné de 0,1 g % de phosphates à pH 6,0 et ensemencé avec la souche protéolytique s'acidifie à pH 4,0 après 48 h de culture. Le résultat est encore le même après élimination de l'excès d'ions Ca^{++}. Enfin les cultures en eau peptonée à 1 %, glucosée à 1 %, ne renfermant pas d'extrait de viande, s'acidifient également à la même

(2) *J. Biol. Chem.*, 86, 1930, p. 217.
(3) *Ber. d. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 427.
(4) *Adv. in Protein Chem.*, 1, 1944, p. 121.

valeur, ce qui indique que la substance responsable de l'alcalinisation n'est pas l'un des aminoacides constitutifs des polypeptides des peptones, mais un constituant existant sous forme libre dans l'extrait de viande : c'est précisément le cas pour la méthylguanidine.

L'acidification des cultures en milieu traité au $CaCl_2$ va de pair avec l'accumulation d'une substance glucidique réductrice, précipitable à l'alcool, dont les caractéristiques (osazone, pouvoir réducteur) ont été données dans une Note précédente (5). Dans les cultures en bouillon ordinaire cette substance ne se forme qu'en faibles quantités, qui, exprimées en glucose, atteignent en moyenne 100 mg % (200 mg dans les cas extrêmes); dans les cultures en bouillon glucosé traité au $CaCl_2$, on retrouve au contraire une forte proportion du glucose initial sous forme de ce glucide, dont le taux peut atteindre 820 mg %.

On peut donc *conclure* : la présence ou l'absence de certains dérivés de substitution de la guanidine modifie profondément le métabolisme glucidique des bactéries protéolytiques isolées des végétaux. En l'absence de ce groupe, l'attaque du glucose va de pair avec une forte acidification du milieu, comme c'est le cas au cours de l'attaque par les bactéries lactiques : cette observation rejoint une conclusion de Gorini (6) qui a montré que les bactéries lactiques sont des « acidoprotéolytiques » (organismes susceptibles d'attaquer les protides en milieu acide); elle intéresse la théorie de l'ensilage, car les végétaux renferment des proportions parfois très notables d'arginine libre (7); elle corrobore enfin l'affirmation exposée précédemment (8) suivant laquelle les bactéries dites protéolytiques sont en réalité des mutants des bactéries lactiques.

IMMUNOLOGIE. — *Sur un cas particulier de réaction d'immunité : la formation de l'anticorps de la Mononucléose infectieuse.* Note de M. **Roger Laporte**, Mme **Lucienne Hardré de Looze** et M. **Roger Sillard**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'anticorps caractéristique de la mononucléose infectieuse ne peut être obtenu chez le Lapin que si le foie est lésé, par exemple sous l'action d'anticorps hépatotoxiques. Les lésions hépatiques et les modificatons concomitantes de la formule sanguine ressemblent beaucoup à celles observées chez l'Homme. Un mécanisme semblable peut donc présider à la formation de l'anticorps dans les deux espèces.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que l'anticorps hété-

(5) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2176.
(6) *Le Lait*, 29, 1949, p. 337.
(7) G. Klein et K. Taüböck, *Biochem. Z.*, 251, 1932, p. 10.
(8) B. Wurtz et R. Mursch, *Ann. Inst. Nat. Agron.*, 39, 1952, p. 261.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2559.

rophile de la mononucléose infectieuse peut être obtenu chez le Lapin par des injections de l'antigène (globules de bœuf bouillis), mais cela à la condition que les animaux soient en même temps intoxiqués par des inoculations de certaines toxines microbiennes.

Quelle est la nature de la modification réactionnelle de l'organisme liée à l'état d'intoxication ? Une constatation nous a frappés : l'importance des lésions de nécrose hépatique produites par les toxines utilisées. Pour déterminer le rôle de ces altérations du foie, nous avons cherché à les obtenir avec des globulines hépato-toxiques, d'action plus localisée que celle des toxines microbiennes. Les globulines ont été préparées à partir de sérums de 2 chevaux immunisés, l'un contre des hématies de lapin (on connaît l'effet hépato-nécrosant des sérums hémolytiques) [2], l'autre avec un broyat de foie de même espèce; ces sérums ont été précipités avec du sulfate d'ammonium à 33 % de saturation et les globulines γ purifiées par plusieurs précipitations et dialyse terminale. Les sérums anti-foie avaient été préalablement absorbés avec des hématies de lapin, ce qui ne modifiait pas leur teneur élevée en anticorps fixateurs du complément en présence d'un antigène de foie homologue.

Chacune des deux sortes de globulines a servi à injecter, au rythme de trois injections par semaine, un groupe de 9 lapins qui recevaient en même temps des injections d'une suspension stérile de globules de bœuf bouillis. Après 3 semaines, 14 des 18 lapins des 2 groupes avaient élaboré une agglutinine active anti-hématies de Mouton, sérologiquement identique à l'anticorps de la mononucléose humaine, c'est-à-dire absorbable totalement par des globules de bœuf mais non par un broyat bouilli de reins de cobayes (antigène de Forssman). Les résultats détaillés ont été les suivants : avec les globulines hémolytiques, 6 lapins sur 9 ont acquis l'anticorps recherché (4 avec un titre élevé allant de 1/320e à 1/2 560e et 2 de titre plus faible de 1/80e à 1/160e), 3 sont restés négatifs. Avec les globulines anti-foie, 7 lapins ont réagi positivement (dont 4 très fortement), 1 a été douteux et 1 seul négatif. L'intérêt de l'emploi des globulines anti-foie est leur efficacité et surtout leur faible toxicité générale aux doses employées.

Témoins. — Quatre groupes de 6 lapins ont servi de témoins; 3 groupes ont été traités comme les précédents mais avec une seule préparation, c'est-à-dire soit des immun-globulines hémolytiques ou anti-foie, soit des globules de bœuf bouillis. Le quatrième recevait les mêmes globules plus des globulines de sérum de cheval normal. Aucun témoin n'a développé d'agglutinine type mononucléose; à noter seulement que les animaux recevant des globulines de cheval présentent parfois une légère élévation

(2) W. B. Castle, T. H. Ham et S. C. Shen, *Tr. A. Am. Phys.*, 63, 1950, p. 161.

du taux normal d'agglutinine anti-mouton mais cet anticorps est toujours du type Forssman.

Nous avons constaté d'autre part que :

1° La réaction immunitaire modifiée paraît bien liée aux lésions hépatiques puisque nous l'avons aussi obtenue en associant aux globules de bœuf, à la place des globulines hépato-toxiques, un broyat stérile du foie très lésé d'un lapin injecté, 2 jours avant, avec une dose élevée d'un sérum hémolytique homologue : 4 lapins sur 6 ainsi traités ont acquis l'anticorps de la mononucléose.

2° Les préparations efficaces : toxines microbiennes ou globulines hépatotoxiques possèdent des propriétés activantes des réactions d'immunité en général. Ainsi, un autre anticorps : l'hémolysine anti-bœuf, qui apparaît chez tous les lapins recevant des globules de bœuf bouillis, atteint beaucoup plus vite un titre élevé chez ceux soumis à l'intoxication. Toutefois cette action adjuvante ne paraît pas seule en cause pour l'obtention de l'anticorps de la mononucléose, car un effet particulier sur le foie semble aussi nécessaire. Un traitement par le mélange de Freund (bacilles tuberculeux tués dans l'huile de paraffine) ([3]) injecté à trois reprises sous la peau avec l'antigène globulaire déclenche une production de l'hémolysine aussi rapidement que le font les globulines mais il ne permet généralement pas la formation de l'anticorps de la mononucléose (1 seul cas positif sur 6 lapins traités). Or, ce mélange semble n'exercer aucune action toxique spéciale sur le foie.

3° Le traitement par les globulines anti-foie associées à la suspension globulaire a provoqué, en outre, chez nos lapins :

a. Une réaction sanguine : neutropénie modérée (taux moyen : 35 %), lymphocytémie (50 %) comprenant, pour la plupart des animaux, une mononucléose de l'ordre de 30 %. Une poussée monocytaire accompagne souvent l'apparition de l'anticorps.

b. Des lésions histologiques du foie portant sur le parenchyme (foyers restreints de nécrose) ainsi que des infiltrations lympho-histiocytaires des espaces portes ou intralobulaires et une réaction kupfférienne.

Il apparaît significatif que, chez le Lapin, altération de la formule sanguine et lésions hépatiques ont une analogie évidente avec celles de la maladie humaine ([4]). Bien qu'on ne puisse saisir le mécanisme qui associe ces troubles pathologiques à l'élaboration de l'anticorps de la mononucléose, il est permis de supposer qu'un processus semblable s'exerce aussi chez l'Homme. On peut alors penser que c'est parce que les lésions

---

([3]) J. Freund, K. Mc Dermott, *Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med.*, 49, 1942, p. 548.

([4]) L. Bertrand, *La Presse Médicale*, 57, 1949, p. 1218; F. Bénazet, R. Sohier, R. Fontanges, *La Presse Médicale*, 61, 1953, p. 1506.

du foie nécessitent des conditions spéciales pour se développer, que la transmission de la maladie à des sujets sains ou à des animaux, paraît généralement échouer, la preuve en étant recherchée dans l'apparition du syndrome sérologique et de la mononucléose sanguine.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Comportement des sérums de divers animaux domestiques vis-à-vis de l'antigène de la psittacose.* Note (*) de MM. **Paul Giroud**, **Francis Roger** et Mlle **Nicole Dartois**, présentée par M. Émile Roubaud.

On constate fréquemment des réactions sérologiques positives vis-à-vis de l'antigène de la psittacose chez des bovins et des ovins qui ont présenté des avortements ou des syndromes pulmonaires. Chez le Chien et le Chat, avec ou sans maladie évidente, on constate le même type de réaction.

Dans une Note antérieure (1), nous avons montré la fréquence chez l'Homme de réactions positives vis-à-vis de l'antigène de la psittacose, au cours d'affections assez inattendues. S'il est classique de dire que des infections de type pneumonique peuvent avoir comme origine un germe de ce groupe, on n'avait jamais encore constaté d'affections exanthématiques pures, d'hyperthermies simples, de syndromes méningés, présentant des réactions sérologiques positives vis-à-vis de cet antigène.

Nous avons voulu vérifier le comportement sérologique des commensaux habituels de l'Homme, certains animaux domestiques.

On sait que dans certaines encéphalomyélites sporadiques des bovins, on a pu isoler un antigène de ce groupe et que, d'autre part, certains avortements chez les ovins sont dus au même type d'agent pathogène.

Depuis de nombreuses années, nous faisons des enquêtes sur les rickettsioses; aussi avons-nous utilisé pour les recherches présentes les sérums qui nous avaient été adressés pour la détection des anticorps anti-*Rickettsia burneti.*

Ces sérums provenaient des régions les plus diverses. Ils ont été examinés en fixation du complément avec une méthode donnant une haute spécificité et éliminant complètement tout pouvoir anti-complémentaire.

D'autre part, la réaction d'hémolyse a été utilisée d'une façon telle que dans les tubes-sérums normaux, avec ou sans antigène, l'hémolyse a lieu en même temps. L'antigène utilisé est un antigène pulmonaire souris provenant d'une souche de psittacose d'Argentine.

Sérums de bovins. — Sur 40 sérums de bovins prélevés soit dans des abattoirs, soit dans des étables où il y avait eu des avortements ou des

(*) Séance du 11 janvier 1954.

(1) P. Giroud, P. Le Gac, F. Roger et N. Dartois, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1576.

pneumonies atypiques, on constate que 6 sérums sont fortement positifs et 8 le sont légèrement. Parmi les sérums fortement positifs, 2 le sont à la dilution de 1 : 120 au moins. Si l'on prend comme témoins des sérums de bovins prélevés aux abattoirs de la Vilette à Paris et provenant d'animaux apparemment sains, on ne constate qu'une réaction positive sur 14.

Sérums d'ovins. — Sur 55 sérums d'ovins provenant de troupeaux où l'avcrtement a été soupçonné ou constaté, on a 8 sérums fortement positifs et 5 légèrement. Si l'on prend comme témoins des sérums d'ovins des abattoirs de la Villette et provenant d'animaux apparemment sains, on constate que 6 sérums sur 6 sont négatifs.

Sérums de chiens. — Sur 30 sérums de chiens dont la plus grande partie a présenté des symptômes nerveux : myélite ou encéphalite et que nous devons au Dr vétérinaire Groulade, 13 sont très positifs à ce même antigène, tandis que 3 le sont légèrement. Si l'on prend, par contre, des sérums de chiens apparemment sains, sur 10 sérums, 1 est fortement positif et 2 le sont légèrement.

Sérums de chats. — Sur 10 sérums de chats adultes sans symptômes apparents, 4 sont positifs.

Ces constatations permettent de supposer que chez les bovins et les ovins évolue, dans certaines conditions, une infection ayant un antigène du groupe de la psittacose; qu'un même type d'antigène peut exister chez le Chien et le Chat. Ces derniers pourraient aussi se contaminer par ingestion d'abats ou de membranes fœtales crus, comme on peut le constater avec *Rickettsia burneti.*

Ce fait est d'autant plus possible que, dès 1930, nous avions vu que l'antigène de la psittacose pouvait se conserver en milieu humide pendant 8 jours à 6° C.

Nous avons vu, d'autre part, que des hommes ayant été en contact avec des liquides fœtaux d'avortement ou ayant consommé du lait cru, présentent des hyperthermies, s'accompagnant ou non de symptômes méningés, et réagissent transitoirement au même antigène.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 20 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 JANVIER 1954.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOLOGIE. — *Observations nouvelles sur le Nummulitique des abords du massif de l'Argentera-Mercantour.* Note de M[lle] **ANNE FAURE-MURET**, MM. **RENÉ ABRARD** et **PAUL FALLOT**.

Jean Boussac a montré qu'un golfe avait existé au Lutétien dans la région de Vintimille, de la Basse Roya et de la Bevera (1).

L'un de nous a établi récemment (2) que la mer de cette époque s'était avancée plus loin vers l'Ouest, jusqu'au Sud du Tournairet, entre Vésubie et Tinée, à 40 km du rivage actuel,

Les recherches sur le terrain menées depuis (A. F.-M. et P. F.) et l'étude paléontologique des matériaux recueillis (R. A.) nous permettent d'apporter de nouvelles précisions sur les régions situées au Sud-Est de l'Argentera-Mercantour.

1. *Massif du Marguareis.* — Cette montagne, principalement calcaire, s'élève 10 km à l'Est du Col de Tende. Sur une série jurassique et crétacée terminée par des couches en plaquettes stériles embrassant peut-être Sénonien et Nummulitique inférieur, règne un Flysch calcaire sans traces organiques où sont noyés des calcaires bleus à petites Nummulites (*N.* cf. *incrassatus*, de la Harpe et *N.* cf. *striatus* Brug.). L'état de la faune interdit toute détermination stratigraphique précise, mais il n'est pas exclu qu'il s'agisse de Priabonien. MM. Rouire et Tintant, spéléologues, avaient déjà observé ces couches en 1952, mais sans les dater (3).

---

(1) J. BOUSSAC, *Études stratigraphiques sur le Nummulitique alpin*, Paris, 1912.

(2) A. FAURE-MURET, *Études géologiques sur le Massif de l'Argentera-Mercantour et ses enveloppes sédimentaires*, (sous-presse).

(3) J. ROUIRE, *Bull. Com. Nat. de Spéléologie*, n° 3, 1952, p. 12.

2. *Série du Rio Freddo et du Val Mérignan.* — Au Sud du Marguareis, que les auteurs modernes considèrent volontiers comme charrié, règne une série sénonienne et nummulitique affectée de nombreux plis couchés de détail. Le Rio Freddo, qui descend du Marguareis, les entame et permet d'observer la répétition d'une assise conglomératique et calcaire qui, faiblement inclinée au Nord-Est, forme relief à Riou Frei Supérieur (1500 m), aux granges de Camp Boaire vers 1440 m, enfin à l'aval, vers 1200 m d'altitude. La barre inférieure avait été datée par J. Boussac qui y signale *Nummulites perforatus* de Montf., *N. brongniarti* d'Arch. et Haime, et des Orthophragmines. Aux formes ci-dessus il faut ajouter *Assilina exponens* Sow. qui joue un rôle important dans la région. Le niveau se poursuit vers le Sud jusqu'au Val Mérignan où fut recueillie, en outre, *N. striatus* Brug.

Cette série inférieure se complète vers le haut par un Flysch noir qui supporte un pli déversé à mince cœur de Sénonien. J. Boussac (*loc. cit.*, *fig.* 41) faisait de ce Crétacé la base d'une imbrication.

Le Nummulitique transgressif formant le flanc normal du pli nous a fourni *N. aturicus* Jol. et Leym. et *Assilina exponens* Sow. Cette barre est à son tour suivie par un Flysch noirâtre sur lequel revient, à Riou Frei Supérieur, une nouvelle série débutant encore par le Sénonien et comportant, ensuite, des bancs calcaires, avec galets roulés, dont la base est riche en *Nummulites aturicus* Jol. et Leym. alors que leur partie supérieure contient *Num. lucasi* Defr., *N.* cf. *incrassatus* de la Harpe et des Discocyclines. Le Crétacé supérieur du pied de cette barre avait échappé à Boussac qui tendait à voir dans les calcaires la suite « auversienne » de la série de Camp Boaire. Il y citait *N. aturicus* et *N. brongniarti*.

En fait, la coupe de cette vallée nous montre trois barres dont la base est chaque fois sénonienne et dont le Nummulitique est à rapporter partout au Lutétien moyen ou supérieur. Toutefois dans la barre la plus élevée, la faune ne paraît pas comporter d'Assilines.

3. *Massif de l'Arpetto.* — Ce massif, dominant la rive gauche de la Roya 17 km au Sud des gisements précédents, comporte un socle de Crétacé terminé par le Sénonien pélagique sur lequel repose, en transgression, le Nummulitique où M. Lanteaume a trouvé *N. helveticus* Kaufm. et *N. globulus* Leym. C'est du Lutétien, inférieur aux couches à Assilines.

4. *Dans le massif de l'Aution*, entre Roya et Vésubie, le Sénonien se termine par un mince horizon à *Microcodium* raviné par l'Eocène. Il s'agit là de Nummulitique moyen à *N. brongniarti* d'Arch. et Haime, *N. aturicus* Jol. et Leym. (= *perforatus* de Montf.) et *Assilina exponens* Sow. Au versant du massif qui domine le bassin de la Vésubie (Vallée de Coda) la base du Nummulitique a fourni *N. atacicus* Leym. et *N.* cf. *globulus* Leym.

5. *Le massif du Tournairet*, plus occidental, est largement coiffé de grès

d'Annot qui reposent sur un Flysch priabonien. Au versant nord, la base du Tertiaire est formée par une trentaine de mètres de calcaires et conglomérats à *N. aturicus* Jol. et Leym. remaniées, et *N. striatus-contortus*. Elle appartient au Lutétien supérieur et se trouve aussi séparée du Sénonien par quelques mètres de couches à *Microcodium*.

Au versant sud du massif, notamment au Col de l'Abeille, la base du Nummulitique est datée du Lutétien inférieur par *N. atacicus* Leym. et *N. globulus* Leym.

Les localités et les faunes citées appellent quelques remarques. Au Marguareis, le Nummulitique appartient à l'Eocène supérieur. Si le Flysch calcaire qui accompagne et supporte les calcaires bleus priaboniens s'avère encore Nummulitique, il s'agira ici d'un type totalement inconnu plus au Sud et apparenté aux faciès du Briançonnais où, par contre, nos calcaires bleus à petites Nummulites n'ont pas été observés. Nous ne connaissons pas encore les rapports tectoniques du Marguareis avec le Flysch noir charrié qui constitue la série du Col de Tende. La base de ce Flysch est bourrée de *N. brongniarti* et *N. aturicus* du Lutétien moyen ou supérieur mais n'a pas fourni d'Assilines. D'après les géologues italiens cette série vient d'assez loin au Nord. A l'Ouest du Col de Tende, sa base repose sur un substratum, apparemment autochtone, où le Nummulitique n'est représenté que par un mince horizon bartonien, à *N. striatus* Brug. et *Discocyclina* (Fort du Morgon).

Si ces régions septentrionales posent, comme on le voit, encore des problèmes tectoniques, la série inférieure du Rio Freddo et tous les autres gisements mentionnés ici relèvent certainement de l'autochtone.

Les données nouvelles que nous apportons confirment l'extension vers l'Ouest du Golfe de Vintimille récemment établie (²) et nous portent à en accroître un peu la largeur, notamment quant à son bord nord, à l'Aution et au Tournairet. Il paraît intéressant, de souligner que les dépôts de ce golfe sont caractérisés par l'association d'*Assilina exponens* aux Nummulites, alors que le Lutétien du Flysch charrié du Col de Tende, dépendant d'un bassin primitivement situé plus au Nord, ne paraît pas en avoir comporté.

ENDOCRINOLOGIE. — *Mesure de l'activité physiologique de la glande thyroïde.* Note de MM. **Robert Courrier, François Morel**, Mme **Andrée Colonge** et Mlle **Simone André**.

Dans le sang, l'iode inorganique se répartit entre le plasma et les globules, tandis que l'iode organique (hormone thyroïdienne) reste dans le plasma. Après injection d'iodure de sodium marqué à un animal, le rapport radioactivité des hématies/radioactivité du plasma, mesuré en fonction du temps, permettra d'apprécier l'activité thyroïdienne. Il s'agit d'un critère fidèle pouvant servir au dosage de la thyréostimuline.

Les critères utilisés pour apprécier l'activité de la thyroïde restent laborieux ou peu précis. La pénétration de l'iode dans la glande, mesurée par la radioactivité, ne représente qu'un premier stade qui peut s'effectuer alors que la fonction essentielle, c'est-à-dire l'élaboration d'hormone, est abolie (1). De toute évidence, ce qui mesure le plus fidèlement son activité physiologique, c'est la quantité d'hormone que la thyroïde libère dans la circulation à chaque instant; c'est, en d'autres termes, la vitesse de *renouvellement* de la fraction *organique* de l'iode sanguin. La mesure en apparaît possible par l'utilisation de l'iode radioactif comme indicateur. Mais il est indispensable de séparer les fractions iodées organique et inorganique du sang. La paroi des hématies vient alors en aide à l'expérimentateur. Dès 1944, en effet, F. Joliot, R. Courrier, A. Horeau et P. Süe (2) ont signalé qu'après injection d'iodure de sodium marqué à un animal, la radioactivité se répartit entre le plasma et les globules, tandis qu'après administration de thyroxine marquée, la radioactivité reste cantonnée dans le plasma : la paroi des globules est imperméable à l'iode organique.

Si nous injectons de l'iode radioactif sous forme d'iodure à un animal, il se partagera entre les globules et le plasma sanguins, mais une partie pénétrera dans la thyroïde et en ressortira à l'état organique, qui n'entrera plus dans les globules. Si nous mesurons alors, en fonction du temps, la radioactivité du plasma d'une part (iode inorganique + iode organique) et celle des hématies d'autre part (iode inorganique seul), il nous sera possible d'apprécier l'intensité de la sécrétion d'hormone thyroïdienne par les variations du rapport radioactivité des hématies/radioactivité du plasma (H/P).

Cette technique a été récemment utilisée chez l'Homme par White (3) qui a obtenu des résultats encourageants. Nous rapportons ici des observations faites chez différentes espèces animales et dans divers états physiologiques.

L'iode radioactif est injecté sous forme d'iodure de sodium à la dose de 10 microcuries par 100 g de poids corporel, dans la veine de l'oreille chez le Lapin, sous la peau chez le Cobaye et le Rat. Du sang est ensuite prélevé à des temps donnés par ponction cardiaque chez le Cobaye, dans la veine de l'oreille chez le Lapin, par ponction rétroorbitaire chez le Rat. Ce sang (de 0,3 à 0,5 cm^3) est aussitôt centrifugé; des échantillons de plasma et d'hématies sont pesés (100 mg environ) et évaporés à sec; leur radioactivité totale est mesurée, puis ramenée au milligramme. Le rapport H/P est ainsi calculé.

Le tableau I donne un exemple numérique chez le Lapin.

---

(1) Nous avons démontré qu'un antithyroïdien (aminothiazol) ne s'oppose pas à la pénétration de l'iode dans la glande, mais à la synthèse des substances actives (*C. R. Soc. Biol.*, 139, 1945, p. 278).

(2) *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 325 et *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 769.

(3) *J. Labor. and Clin. Medi.*, 41, 1953, p. 516.

TABLEAU I.

Variation du rapport $\frac{H}{P}$ *chez un lapin normal de* 2,5 kg.

Délai après injection de $I^{131}Na$.	1 h.	2 h 30.	5 h.	10 h.	24 h.	48 h.
$\frac{H}{P}$	0,66	0,47	0,32	0,20	0,11	0,10

Immédiatement après l'injection de l'iodure marqué, le rapport oscille entre 0,60 et 0,65; ces valeurs correspondent à l'ordre de grandeur du coefficient de partage de l'iodure entre les hématies et le plasma [Scott et coll. ([4])]. Ensuite, le rapport s'abaisse progressivement pour atteindre une valeur minimale d'équilibre tendant vers 0,10 en un ou deux jours selon les animaux. L'iode organique circulant se *renouvelle* donc en 24 ou 48 h chez le Lapin normal.

Nous avons ensuite étudié le rapport chez des Cobayes de différents âges. Il est admis que le jeune Cobaye, pesant moins de 200 g, présente une activité thyroïdienne fort réduite. Nous avons comparé, chez des Cobayes jeunes ou adultes, les valeurs du rapport H/P, mesurées 5 h et 24 h après l'injection de l'iodure radioactif.

TABLEAU II.

Cobayes.	Poids moyen.	Nombre d'animaux.	$\frac{H}{P}$ (moyennes) (5 h).	(24 h).
jeunes................	175	4	0,60	0,44
adultes...............	410	3	0,62	0,33

Le tableau II donne la moyenne des résultats. On constate que l'activité thyroïdienne est effectivement plus faible chez l'animal jeune, mais qu'elle est loin d'être négligeable. Il nous a semblé que la présente méthode n'était pas à conseiller pour doser quantitativement la thyréostimuline chez le Cobaye jeune.

Nous nous sommes adressés enfin au Rat normal ou hypophysectomisé. Le rapport H/P a été recherché 20 h après l'injection d'iodure marqué. Après ce délai, le rat normal nous a fourni des valeurs variant de 0,12 à 0,16. Chez le Rat hypophysectomisé depuis 5 mois, le rapport, mesuré dans les mêmes conditions, n'est jamais descendu au-dessous de 0,60; ce qui révèle l'absence totale de formation d'iode organique chez un tel animal. La thyréostimuline (T. S. H.) agit alors fort bien. Une préparation fournie par l'Organisation mondiale de la Santé a été utilisée; 20 mg ont été injectés sous la peau en 6 fois dans l'espace de 3 jours; le rapport s'est alors abaissé jusqu'à 0,18, atteignant presque la valeur enregistrée chez le Rat normal; l'action stimulante subsistait encore partiellement une semaine après l'injection, comme le montre le tableau III.

([4]) *Proc. Soc. exp. Biol. and Médic.*, 76, 1951, p. 595.

TABLEAU III.

Action de la thyréostimuline sur le raport $\frac{H}{P}$
chez un Rat hypophysectomisé depuis 5 mois.

Date de l'épreuve.	Poids du Rat (g).	Traitement.	$\frac{H}{P}$ (après 20 h).
jour 0..........	157	néant	0,64
» 20..........	155	néant	0,645
» 28..........	151	20 mg T. S. H. en 3 j	0,18
» 35..........	154	néant	0,34

Ces résultats préliminaires indiquent que la mesure du rapport de la radioactivité des hématies à celle du plasma (H/P) constitue un critère simple et fidèle de la fonction thyroïdienne chez l'animal. Ce test pourrait servir pour le dosage biologique de l'hormone thyréotrope chez le Rat hypophysectomisé.

ENDOCRINOLOGIE. — *Reproduction par l'adrénaline de l'action de la folliculine sur le plumage des Gallinacés.* Note de M. **Christian Champy** et Mlle **Maryse Demay**.

Nous avons précédemment montré que l'on peut obtenir, dans le tractus génital de femelles castrées, des développements caractéristiques de l'action de folliculine, en agissant directement sur les tissus par les intermédiaires chimiques (adrénaline et acétylcholine) dont la sécrétion paraît très diminuée par l'atrésie des cellules des ganglions périphériques et de leurs prolongements qui suit, comme l'a montré Coujard, la suppression des hormones.

L'extension d'une telle démonstration était rendue difficile par la difficulté de faire pénétrer les intermédiaires chimiques localement dans les tissus un peu compacts, et par leur rapide destruction quand on les injecte dans le sang ou sous la peau.

Dans les expériences antérieures, nous avions reproduit l'action excitante, l'action *d'hormone* de la folliculine. Mais on sait que cette substance a, dans certains cas, une action inhibitrice (action de chalone de Schäfer), notamment sur le plumage des Oiseaux mâles qu'elle ramène au type féminin à croissance ralentie et différente.

Après divers essais avec des techniques diverses qui ont donné seulement des indications assez peu précises, nous avons été amenés à injecter une solution d'adrénaline à 1/1000e, additionnée d'un peu d'acide ascorbique dans le bulbe même des plumes ou à sa base. Rappelons que dans les expériences précédentes, l'acide ascorbique s'était montré le meilleur antioxydant prolongeant l'action locale de l'adrénaline. C'en est pour ainsi

dire le protecteur physiologique comme le montrent les expériences de Ratsimamanga et comme l'indique son abondance dans la zone réticulée de la surrénale (Giroud et Leblond) (1) où il ne peut être excrété que dans les capillaires qui vont à la médullaire.

Les résultats ont montré que, sous la peau (à hypoderme très lâche) des Oiseaux, il y avait une certaine diffusion. Les plumes dont le bulbe a été piqué sont plus modifiées que les autres, mais des plumes assez éloignées du point injecté peuvent être aussi modifiées, surtout dans la région à peau très mobile de la poitrine. Il y a eu une seule injection; nous avons choisi des coqs de race Phénix. L'injection est naturellement faite au niveau de bulbes plumaires en voie de croissance, et le résultat observé après que les plumes sont complètement développées.

Les plumes dont les bulbes ont été injectés et aussi d'autres, plus éloignées, qui étaient en voie de croissance, ont manifesté un changement de structure et de couleur en *barre transversale* de 1 à 3 cm, selon la vitesse de croissance des diverses plumes, que nous savons variable avec les catégories. Cette barrure reproduit exactement le type féminin de la variété : virage au roux clair des plumes noires du ventre, disparition des barbes dorées des lancettes qui s'élargissent et prennent des barbes barbulées gris piqueté du type femelle.

En bref, cette modification est parfaitement identique à celle que l'on obtient avec une injection générale d'une seule dose de folliculine dont nous avons précédemment (2) étudié en détail les effets. Les faucilles (noires) se tachent de jaune, ce qui est aussi le résultat que l'on obtient avec une injection moyenne de folliculine. Le Camail n'est pas modifié sensiblement, mais c'est, dans toutes les expériences, lui qui se montre le moins sensible à la folliculine, surtout chez la race Phénix.

Ainsi, comme dans le cas de l'action de la folliculine sur le tractus génital de la femelle de Cobaye castrée, le phénomène est reproduit par l'action directe de l'adrénaline.

Il faut songer que la rapide destruction de l'adrénaline dans les tissus fait que des doses très faibles ont dû parvenir au but, c'est-à-dire au bulbe plumaire. Mais le système adrénalinergique de la plume, étudié par Coujard (3), lui-même très petit, n'en peut produire aussi qu'une quantité infinitésimale.

En tous cas, dans cet exemple comme dans ceux précédemment étudiés, l'action locale de l'intermédiaire chimique du système sympathique reproduit bien l'action générale de l'hormone.

---

(1) *Archives d'Anatomie microscopique*, 1934.

(2) *Archives d'Anatomie microscopique*, 3, n° 2, 1935, p. 145; *Bull. Biol. de France et de Belgique*, 69, fasc. 4, 1935, p. 439.

(3) *Bull. Biol. de France et de Belgique*, 77, fasc. 1, 1943.

BIOLOGIE DES INSECTES. — *L'entraide dans l'exploitation de l'aliment chez les Insectes. Les exploitations-dirigées* (syntrophies subordonnées). Note de M. **Émile Roubaud**.

Différents exemples sont donnés chez les Insectes de *syntrophies subordonnées* ou d'exploitations alimentaires dépendant de l'activité d'un dirigeant primaire qui ouvre l'accès de la provende au bénéfice d'associés secondaires, inaptes eux mêmes à son exploitation.

Beaucoup d'insectes qui ne sont pas pourvus des moyens nécessaires pour exploiter par eux-mêmes les ressources alimentaires d'un milieu donné, y parviennent pourtant en utilisant secondairement les conditions adjuvantes créées par un exploitant direct, mieux doué à cet effet.

Divers exemples peuvent être donnés d'exploitations associées, où l'on voit un exploitant primaire ouvrir l'accès de la provende aux inaptes qui l'entourent et leur procurer ainsi l'aide indispensable pour tirer parti de ressources importantes qui normalement leur échapperaient. Sous cette acception générale, nous dénommerons *synthrophies subordonnées* toutes exploitations liées, chez les Insectes, à l'activité d'un dirigeant primaire, qui en est la clé.

Nous présenterons ci-après quelques exemples de ces processus d'entraide ou d'exploitation dirigée, à bénéfice unilatéral, ce qui les différencie des symbioses.

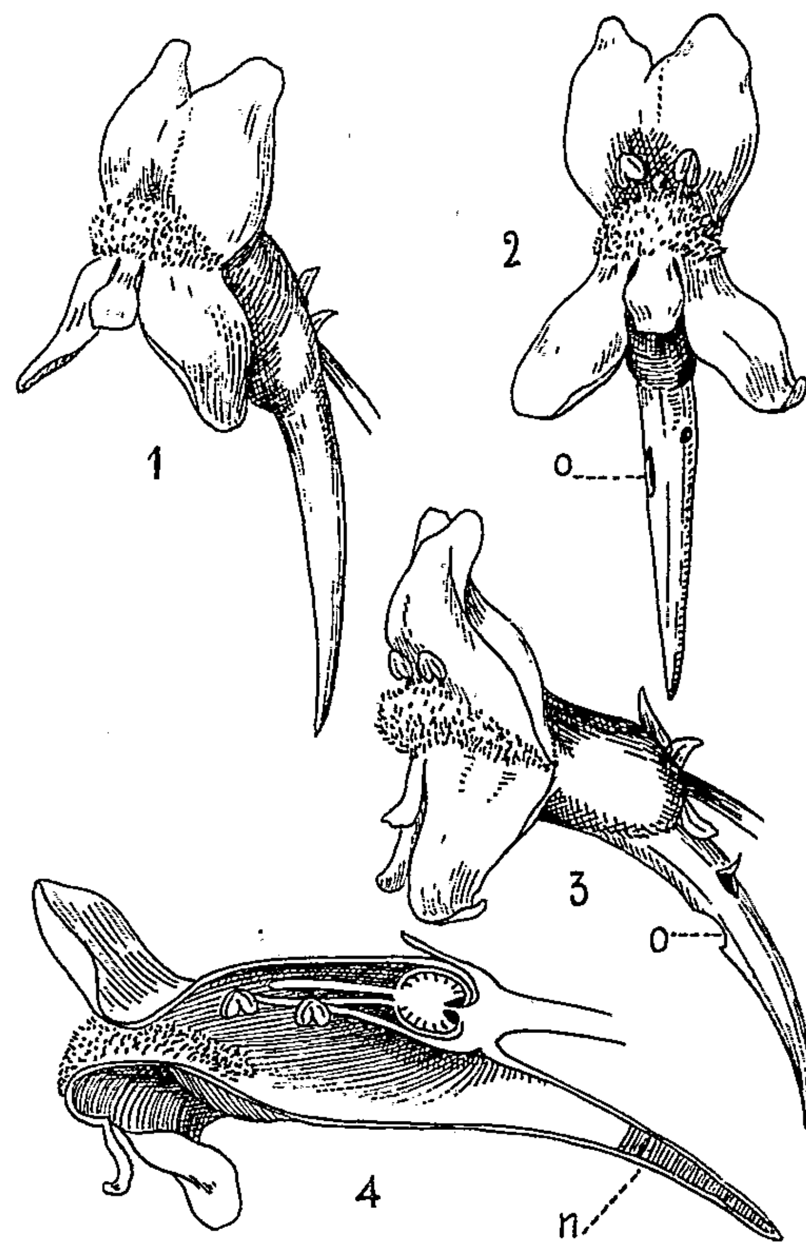
Je rappellerai tout d'abord le cas des Coléoptères ravageurs des graines d'Arachides en coques, que j'ai autrefois étudiés [1] dans les magasins du Sénégal. Une faune variée d'exploitants secondaires parvient à s'entretenir aux dépens de ces graines oléagineuses, alors que l'enveloppe desséchée de la gousse intacte suffirait à les protéger de toute atteinte. Les dégâts ne sont possibles que si la coque est lésée, en particulier à la faveur de la minime perforation pratiquée par un petit termite, l'*Eutermes parvulus*, porte-clé de l'association des destructeurs. Dans certains cas de Myrmécophilie, observés par Chodat au Paraguay, on verra de même un Hyménoptère chalcidien (*Eurytoma*) créer par son intervention sur certaines plantes, à la fois la logette réactionnelle nourricière et l'orifice d'entrée qui en permettra l'accès aux fourmis exploitantes.

Sur le corps des bestiaux, dans les pâturages, s'établissent communément des associations curieuses entre certaines mouches non piqueuses (*Musca autumnalis*, *Hydrotœa*, *Morellia*) et des mouches piqueuses vraies (*Tabanus*, *Stomoxys*, *Hæmatobia* etc.). Quoique dépourvues de moyens propres à percer

---

[1] *Ann. Mém. Comité d'Études Hist. Scientif. A.O.F.*, 1, 1916, p. 363-436.

la peau, les premières parviennent cependant à se nourrir de sang, en exploitant les gouttelettes produites par les piqûres des secondes, agissant comme dirigeants primaires. Ainsi se réalise, chez des mouches lécheuses banales, un premier mode d'accès au régime hémophage, habituellement l'apanage d'insectes très spécialisés par leur armement buccal piqueur.



1 : *Linaria vulgaris* Mill. Fleur à éperon normal; 2 et 3 : éperon présentant des perforations ou orifice de ponction O créés par les Bourdons; 4 : coupe sagittale de la fleur montrant le dépôt nectarifère, *n*, au fond de l'éperon.

L'utilisation des miellats de Pucerons par les Fourmis, les Abeilles, les Mouches, etc. peut être également rapportée à une modalité particulière de Syntrophie subordonnée. L'Hémiptère, qui représente ici l'exploitant primaire est seul pourvu d'une trompe perforante lui permettant de ponctionner les tissus végétaux et d'aspirer la sève. Quant aux associés secondaires ils subordonnent leur exploitation à celle des excreta riches en glucides que libère l'intestin du dirigeant. Des Insectes syntrophiques variés participent au bénéfice de cette alimentation préparée, en particulier les abeilles qui chargent souvent leurs rayons de « miel de Pucerons » après élaboration particulière du miellat. Les fourmis qui comptent parmi les adeptes rituels de cette syntrophie, la dirigent et la développent à

leur gré, en transportant les exploitants primaires sur les plantes favorables, phénomène bien connu depuis P. Huber, Ch. Darwin, Sir J. Lubbock etc.

Des associations syntrophiques non moins expressives s'observent en étudiant le comportement des Bourdons (*Bombus*) et des Abeilles domestiques ou sauvages dans l'exploitation de certaines fleurs. Bien des auteurs, depuis P. Huber, Ch. Darwin etc., ont signalé l'artifice particulier dont usent les *Bombus* pour se procurer le nectar de la Linaire jaune, de l'Ancolie, du Trèfle rouge, etc., dont les corolles sont trop étroites pour leur permettre de s'y introduire. Ils procèdent par effraction, en perforant directement la base de la fleur. Les abeilles et autres exploitants subordonnés mettent alors à profit cette porte d'entrée artificielle créée par les Bourdons, pour exploiter, en deuxième degré, des ressources parfois importantes ([2]).

Chez la Linaire jaune (*Linaria vulgaris* Mill.) une quantité considérable de nectar s'accumule au fond de l'éperon de la corolle (*fig.* 4). On peut constater qu'au début de la floraison des Linaires, lorsque les éperons sont encore intacts (*fig.* 1) les abeilles s'efforcent, vainement, de butiner par la voie normale de l'entrée de la corolle. Mais bientôt, lorsque sous les visites réitérées et brutales des Bourdons ([3]), les éperons portent de nombreuses perforations (*fig.* 2-3), les abeilles s'orientent d'emblée vers elles, visitant les fleurs préparées par les *Bombus*, non plus par le haut, mais par le bas. Ainsi, sous l'intervention dirigeante des bourdons, se réalise l'éducation rapide des récolteuses, dans le sens d'une exploitation plus facile par les voies artificielles créées par les *Bombus*.

D'autres exploitants, Muscides, Fourmis, Lépidoptères etc., peuvent se joindre aux Apides.

Ces « exploitations communautaires dirigées » que représentent les Syntrophies subordonnées, réalisent une véritable redistribution de la matière alimentaire parmi les populations d'Insectes. L'Homme lui-même en bénéficie, puisque les Pucerons et les *Bombus*, auxiliaires dirigeants des abeilles, apportent aux exploitations apicoles un concours souvent précieux.

ANATOMIE DYNAMIQUE. — *L'ontogénie des Fougères actuelles démontre-t-elle qu'elles ont été constituées de télomes modifiés au cours de leur évolution?* Note de M. **Paul Becquerel**.

L'ontogénie de la Fougère mâle, comme celle des autres Fougères Leptosporangiées, démontre par leur embryogénie et leur anatomie dynamique, qu'elles n'ont jamais été constituées par un agencement d'axes télomiques. Elles sont formées de phyllorhizes et de phylles engendrées successivement par les cellules spéciales d'un massif initial issu de l'œuf, qui se renouvelle sans cesse pendant leur vie.

([2]) Pour Ch. Darwin (1882) les abeilles pratiqueraient elles-mêmes les orifices. Je ne l'ai jamais constaté.

([3]) Parfois aussi des *Xylocopa* (Du Petit Thouars).

Nous avons montré ici (¹) qu'en raison du métamorphisme des premiers sédiments, on ne retrouvera pas les fossiles des premières plantes vasculaires et que les Rhyniacées n'en ont jamais représenté l'origine. L'embryogénie et l'anatomie dynamique des Fougères actuelles, spécialement de la Fougère mâle, et de celles cultivées par Vladesco vont-elles nous apporter des preuves de l'hypothèse télomique ? Nous avons repris nos expériences de cultures pures que nous avions réalisées à la température de 25° C en 1931 (²). Nous avons encore assisté à la germination des spores au bout d'une semaine, à la production de prothalles cordiformes avec leurs rhizoïdes. Sous leurs coussinets les anthéridies et les archégones se sont développées. Étudiées au microscope, à tous leurs stades, *nous n'avons jamais observé d'axes, d'agencement d'axes, ni de ramifications dichotomiques constituant l'haplothalle gamétophytique.* Dès que les archégones mûres furent fécondées par les anthérozoïdes, nous avons encore suivi au microscope trois mois après l'ensemencement la constitution du sporophyte dans les premiers stades. A la suite des six à sept bipartitions de la cellule œuf au noyau diploïde, nous avons vu se constituer un *diplothalle embryonnaire globoïde* dont les cellules n'étaient pas encore différenciées. A ce moment, dans la moitié de l'embryon aux deux pôles opposés sont apparues deux cellules initiales prenant plus d'importance que les autres, au pôle supérieur une initiale terminale donnant les tissus méristématiques de la première phylle, au pôle inférieur une initiale subterminale tétraédique produisant les tissus indifférenciés de la première rhize. La Fougère naissante était ainsi une phyllorhize primitive, comme l'avait découverte Gustave Chauveaud (³) portant à son flanc le massif initial issu de l'œuf qui lui avait donné naissance. La phylle verte avait une partie supérieure libre, la feuille, une partie inférieure la caule ayant encore le pied, sorte de suçoir engagé dans le prothalle, enfin une rhize incolore servant à puiser les liquides minéralisés. Ici remarquons-le, il n'y avait pas d'initiales de tige, ni de pied, comme les anciens auteurs classiques l'avaient indiqué : La phyllorhize continuant à se différencier donna son système vasculaire avec ses parties foliaires, caulaires, rhizaires. Au deuxième stade, par le même mécanisme de la bipolarité, le massif initial qui a été soulevé par l'allongement de la première caule, différencie deux cellules spéciales, l'une supérieure terminale produisant la deuxième feuille, l'autre inférieure subterminale la deuxième rhize. Alors se manifeste un phénomène capital, la coalescence d'une partie de la deuxième caule s'ajoutant à une partie de la première caule. C'est la formation de la tige. Comme la deuxième

(¹) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 312.
(²) *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1268.
(³) *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 343.

caule en s'allongeant aussi a soulevé le massif initial d'où elle dérive, *le massif initial de latéral est devenu central terminal*; *c'est pour cela que les auteurs ignorant son origine, l'ont appelé méristème terminal de la tige* et ont cru qu'avec la bipartition de certaines initiales, il lui donnait naissance.

Aux stades suivants, production analogue d'une troisième phyllorhize sur le massif initial, puis d'une quatrième, le massif initial plus complexe occupant le centre terminal d'où naissent les phyllorhizes dont les caules accroissent la tige. Chaque phyllorhize nouvelle est nettement de plus en plus grande et différenciée, tandis que les nouvelles rhizes augmentent aussi un peu de dimension. Le système vasculaire de chaque nouvelle phyllorhize plus complexe se met toujours en rapport par des vaisseaux spéciaux avec le système vasculaire de la phyllorhize précédente, *si bien que le système vasculaire général de la plante se trouve constitué par l'ensemble des systèmes vasculaires des phyllorhizes composantes*. Je n'ai pu suivre le développement que jusqu'à la quatrième phyllorhize. D'autre part, j'ai constaté un nouveau fait important expliquant que les rhizes à un moment du développement de la plante peuvent manquer. Cela dépend du milieu et des conditions physiologiques. Quand les prothalles sont submergées, ce qui est arrivé dans plusieurs de mes cultures, l'initiale subterminale du massif initial ne se développe pas et les phyllorhizes ne sont plus que des phylles successives. C'est un phénomène qui se produit dans certaines Cryptogames vasculaires et dans certaines Phanérogames.

L'œuvre du regretté A. Vladesco (¹) confirme toujours ces résultats ainsi que ceux de Gustave Chauveaud. Seulement, employant les coupes à la paraffine il a corrigé quelques points de détail sur l'embryogénie de l'œuf. Il a reconnu comme nous-même que les *cellules embryonnaires issues de l'œuf sont équipotentielles jusqu'à la sixième bipartition*, puisque les sections cultivées des embryons à ce stade les régénéraient. Il a vu aussi qu'il n'y avait pas d'initiale de tige quand celle-ci est déjà formée par l'union des deux premières caules des deux premières phyllorhizes. Il a cru voir une initiale de tige, lorsque le massif initial, au stade du début de la formation de la troisième phyllorhize, de latéral devient central terminal pour engendrer chaque nouvelle phyllorhize, mais nous venons d'expliquer cette illusion. Enfin, il a montré qu'il est facile de suivre la formation des Fougères leptosporangiées par le massif initial jusqu'à la quinzième phyllorhize complète. Mais il y a mieux, pour les plus anciennes Fougères, les Ophioglosses, *les phyllorhizes restent complètes pendant toute la durée de la vie de la plante que leur ensemble constitue*. Quant aux sporanges,

(¹) *Recherches sur l'Ontogénie des Fougères Leptosporangiées*, *Thèse*, 1934, Paris, 1934.

ce ne sont pas des télomes, ils sont issus d'une cellule épidermique de la feuille. *Leur pédicelle n'a pas de système vasculaire.*

Maintenant on pourrait nous dire, comme le font beaucoup de morphologistes actuels, que la formation de la Fougère, phyllorhize par phyllorhize engendrée successivement par un massif initial qui se renouvelle sans cesse est une ingénieuse théorie, *mais nous avons la preuve expérimentale du contraire.* Vladesco, par l'ablation complète du massif initial de la deuxième phyllorhize, a montré que les deux phyllorhizes ne pouvant plus le régénérer, étaient dans l'impossibilité d'en produire une troisième. La Fougère était arrêtée à ce stade. Cette expérience cruciale renverse cette objection courante que la phyllorhize est le phyton de Gaudichaud ou l'anaphyton de Velenowski remis à neuf. Ces auteurs n'ont jamais soupçonné que c'était le massif initial qui les construisait et que leur système vasculaire particulier subissait une évolution. Il en est de même de la théorie de Zimmermann qui construit la plante avec des axes issus les uns des autres, les télomes pour chaque organe ayant tous la même homologie, alors que c'est le massif initial en se régénérant sans cesse qui continue à former les unités morphologiques et anatomiques réelles de la Fougère, les phyllorhizes dont l'ontogénie nous a été révélée par l'anatomie dynamique.

M. **Manne Siegbahn** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage édité à l'occasion du soixante-cinquième anniversaire de sa naissance et intitulé : *Manne Siegbahn*, 1886-3-XII-1951.

M. **Gottlieb Flückiger** adresse en hommage à l'Académie la troisième édition française de l'Ouvrage qu'il a publié en collaboration avec M. Ed. von Waldkirch : *Législation fédérale sur les mesures à prendre pour combattre les épizooties. Commentaires à la Loi fédérale sur les mesures à prendre pour combattre les épizooties du* 13 *juin* 1917 *et à l'Ordonnance d'exécution de cette loi du* 30 *août* 1920.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Auguste Chevalier** : *Archives des recherches agronomiques et pastorales au Viet-Nam.* N° 18. *Les plantes médicinales du Cambodge, du Laos et du Viet-Nam.* Tome II. *Caprifoliacées à Plantaginacées,* par Alfred Petelot. N° 19. *Compte rendu des travaux du Centre d'expérimentation agronomique de Blao en* 1950-1951-1952, par Adolphe Chavancy, J. Lanfranchi et André Guinard. N° 20. *La culture du thé en Indochine,* par André Guinard.

COMMISSIONS.

A la majorité des suffrages, MM. **Jacques Hadamard**, **Louis de Broglie**, **Joseph Pérès**, pour la Division des Sciences mathématiques; **Maurice Javillier**, **Charles Mauguin**, **Léon Binet**, pour la Division des Sciences physiques, sont élus Membres de la Commission qui, sous la Présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place d'Associé étranger vacante par le décès de M. *Maurice Lugeon*.

DÉSIGNATIONS.

La **Section de Botanique** est désignée pour représenter l'Académie au **VIIIe Congrès international de Botanique**, qui se tiendra à Paris, du 2 au 14 juillet 1954.

M. **Charles Laubry** est désigné pour représenter l'Académie au **IIe Congrès mondial de Cardiologie**, qui se tiendra à Washington, le 12 septembre 1954.

CORRESPONDANCE.

M. **Clément Bressou** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par le décès de M. *Emmanuel Leclainche*.

M. **Léon Moret** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par le décès de M. *Eugène Bataillon*.

L'**Association de Volcanologie** annonce les Réunions qu'elle tiendra à l'occasion de la Dixième Assemblée générale de l'**Union géodésique et géophysique internationale**, à Rome, du 14 au 29 septembre 1954, et invite les Membres de l'Association à faire connaître leurs propositions éventuelles pour l'ordre du jour de ces Réunions.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Conseil général des Pyrénées-Orientales. *In mémoriam..., François Arago*, 1853-1953.

2° *Les Prix Nobel en* 1952.

3° Louis Chauvois. *A propos du IVe Centenaire de la mort de Michel Servet. Sa place dans l'histoire de l'Anatomie.*

4° *A Genetic and Neuropsychiatric Investigation of a North-Swedish Population with special regard to schizophrenia and mental deficiency*, by Jan A. Böök (Thèse, Uppsala).

5° *Chromium*, n° 101 de *Ciba Review* (Monographie historique du chrome où figurent les portraits de divers Membres de l'Académie dont Vauquelin et Berthier).

6° *The Indian Pharmaceutical Codex.* Vol. I. *Indigenous Drugs*, by B. Mukerji..

7° Keith Swainger. *Analysis of deformation.* Vol. I. *Mathematical Theory.*

8° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte.* Série A, nos 186, 187, 188.

9° *The Chartered mechanical Engineer.* (*The Journal of the Institution of mechanical Engineers*). Vol. I, n° 1.

ALGÈBRE ET THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Systèmes de coordonnées relationnels* II. *Applications à la théorie des groupes de Kaloujnine.* Note de M. **Jacques Riguet**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Cette Note comprend trois paragraphes. Les deux premiers précisent et complètent une Note antérieure ([1]). Dans le troisième on définit et l'on étudie la notion de groupe de Kaloujnine en utilisant les résultats précédents.

1. Précisons les propriétés des systèmes de projecteurs associés ([1]). Soit $\mathfrak{T}$ un ensemble fini de projecteurs deux à deux permutables sur un ensemble E. On pose

$$P_0 = \prod_{P \in \mathfrak{T}} P, \qquad \hat{P} = \bigcap_{\substack{T \in \mathfrak{T} \\ T \neq P}} \overset{-1}{T}\, T \cap \overset{-1}{P}\, P_0, \qquad \underset{\vee}{P} = \overline{\bigcup_{\substack{T \in \mathfrak{T} \\ T \not\leq P}} \overset{-1}{T}\, T} \cap \overset{-1}{P}\, P_0.$$

On dit que $\mathfrak{T}$ est un système de projecteurs axiaux (resp. planaires) si, quel que soit $P \in \mathfrak{T}$, $\overset{-1}{P}\, P$ et $\overset{-1}{\hat{P}}\, \hat{P}$ (resp. $\overset{-1}{P}\, P$ et $\overset{-1}{\underset{\vee}{P}}\, \underset{\vee}{P}$) sont deux équivalences surconjuguées.

Alors si $\mathfrak{T}$ est un système de projecteurs axiaux, $\hat{\mathfrak{T}}$ est un système de projec-

([1]) Elles avaient seulement été esquissées à la fin de notre Note : *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2369.

teurs planaires, si $\mathfrak{Q}$ est un système de projecteurs planaires, $\check{\mathfrak{Q}}$ est un système de projecteurs axiaux et l'on a $\mathfrak{Q} = \hat{\mathfrak{P}} \rightleftharpoons \mathfrak{P} = \check{\mathfrak{Q}}$. Si ceci est vérifié, on dit que $\mathfrak{P}$ et $\mathfrak{Q}$ sont associés ([2]).

2. Soit $\mathcal{R}$ et $\mathfrak{S}$ un système de directions de plans et un système de directions d'axes associés, repérés biunivoquement pour la commodité de l'écriture par un ensemble d'indices I, de manière que $S_i = \hat{R}_i$, $R_i = \check{S}_i$. Soit $J \subset I$. Posons

$$R_J = \bigcap_{i \in J} R_i, \qquad S_J = \overline{\bigcup_{i \in J} S_i}.$$

On montre alors que $R_J = S_{J'}$, d'où l'on déduit ([3])

$$R_J \cap R_K = R_{J \cup K}, \qquad R_J R_K = R_{J \cap K}, \qquad R_\emptyset = S_I = E \times E;$$
$$S_J S_K = S_{J \cup K}, \qquad S_J \cap S_K = S_{J \cap K}, \qquad S_\emptyset = R_I = \Delta,$$

en particulier R_J et S_J sont surconjugués.

Étant donné un groupe de permutations $\mathcal{G}$ de E, nous dirons qu'il est $\mathcal{R}$-direct lorsque $\mathcal{G} \subset \bigcap_{i \in I} \mathfrak{A}(R_i)$ ([4])

3. Étant donnés les systèmes $\mathcal{R}$ et $\mathfrak{S}$ du paragraphe 2 on dira qu'ils sont ordonnés si l'on a défini entre les éléments de $\mathcal{R}$ une relation d'ordre total. On peut alors supposer que cet ordre est donné par l'identification de I avec l'intervalle de nombres entiers $[1, n]$. Nous poserons $I_i = [1, i]$.

Étant donné $\mathcal{G}$, groupe de permutations de E, on dira que $\mathcal{G}$ est un *groupe de Kaloujnine* par rapport à $\mathcal{R}$ lorsque $\mathcal{G} \subset \bigcap_{1 \leq i \leq n} \mathfrak{A}(R_{I_i})$.

LEMME. — *Soient* R *et* S *deux équivalences surconjuguées et soit* $\Sigma \in \mathfrak{A}(R) \cap \mathfrak{A}(T)$, T *étant une équivalence contenant* R. *Alors* $(S \cap R\Sigma) \in \mathfrak{A}(T) \cap \mathfrak{T}(S)$, $(R \cap \Sigma S) \in \mathfrak{T}(R)$, $(R \cap S\Sigma) \in \mathfrak{T}(R)$ *et* $\Sigma = (S \cap R\Sigma)(R \cap S\Sigma) = (R \cap \Sigma S)(S \cap \Sigma R)$.

En s'appuyant sur ce lemme on montre que tout groupe de Kaloujnine est identique à un certain produit complet, tout produit complet étant un groupe de Kaloujnine ([5]). On peut alors retrouver les résultats cités en ([5]) en utilisant uniquement la technique du calcul des relations binaires. En particulier si l'on

---

([2]) On montre alors que $P = \prod_{\substack{Q \in \mathfrak{Q} \\ Q \neq \hat{P}}} Q$.

([3]) Autrement dit, $\mathcal{R}$ et $\mathfrak{S}$ engendrent le même treillis qui est une algèbre de Boole isomorphe à $\mathfrak{P}(I)$

([4]) On désigne par $\mathfrak{A}(R)$ resp. $\mathfrak{T}(R)$ le groupe d'automorphisme, resp. le groupe d'inertie de R.

([5]) Pour la définition des produits complets *voir* M. KRASNER, L. KALOUJNINE, *Acta Scientiarum Hung.*, 13, 1950, p. 208-230; 14, 1951, p. 39-66; 14, 1951, p. 69-82.

pose

$$\Sigma^i = S_{I_i} \cap R_{I_i} \Sigma, \qquad {}^i\Sigma = R_{I_i} \cap S_{I_i} \Sigma$$

on a

$$\Sigma = \Sigma^1 (R_{I_1} \cap S_{I_1} \Sigma^2) \ldots (R_{I_{n-1}} \cap S_{I_{n-1}} \Sigma) = (S_{I_1} \cap R_{I_1} \Sigma) \ldots (S_{I_{n-1}} \cap R_{I_{n-1}} {}^2\Sigma) {}^1\Sigma.$$

Si $\mathcal{G}^i$ (resp ${}^i\mathcal{G}$) sont les ensembles parcourus par les Σ^i (resp ${}^i\Sigma$) quand Σ parcourt $\mathcal{G}$ ce sont deux groupes isomorphes respectivement à $\mathcal{G}/\mathcal{G} \cap \mathfrak{T}(R_{I_i})$, $\mathcal{G}/\mathcal{G} \cap \mathfrak{T}(S_{I_i})$.

Dans une publication ultérieure nous développerons ceci et introduirons la notion de système de directions symétrique.

THÉORIE DES GROUPES. — *Représentations induites des groupes de Lie semi-simples complexes.* Note de M. **François Bruhat**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Soit G un groupe de Lie semi-simple complexe connexe non-exceptionnel (1), $\mathfrak{g}$ son algèbre de Lie, $\mathfrak{h}$ une sous-algèbre de Cartan de $\mathfrak{g}$, $\mathbf{h}_1, \ldots, \mathbf{h}_l$, $\mathbf{e}_\alpha, \mathbf{e}_{-\alpha}, \ldots$, une base de Weyl de $\mathfrak{g}$ associée à $\mathfrak{h}$ (2) : α décrit Σ, système des racines de $\mathfrak{g}$ suivant $\mathfrak{h}$, positives pour l'ordre lexicographique de $\mathfrak{h}$ défini par $\mathbf{h}_1, \ldots, \mathbf{h}_l$; soient $\alpha_1, \ldots, \alpha_l$ les racines positives simples. Soit $H = \exp \mathfrak{h}$; si $h \in H$, les $\mathbf{e}_\alpha$ sont des vecteurs propres de ad h : on pose ad $h(\mathbf{e}_\alpha) = h(\alpha)\, \mathbf{e}_\alpha$, $h(\alpha)$ scalaire complexe; on a $h(\alpha) = \exp \alpha(\mathbf{h})$ si $h = \exp \mathbf{h}$. Soit $\mathfrak{n}$ la sous-algèbre de $\mathfrak{g}$ engendrée par les $\mathbf{e}_\alpha$ avec $\alpha \in \Sigma$; on pose $\mathfrak{r} = \mathfrak{h} + \mathfrak{n}$, $N = \exp \mathfrak{n}$ et $\Gamma = HN = \exp \mathfrak{r}$: Γ est un sous-groupe fermé résoluble maximal de G.

Soit $\hat{H}$ le normalisateur de H : $\hat{H}/H$ est un groupe *fini* (groupe de Weyl de G). Si $x \in \hat{H}$, ad$x$ conserve $\mathfrak{h}$, y induit une rotation (relativement à la forme de Killing), non triviale si $x \notin H$ et qui permute entre elles les racines (3). On peut démontrer par des vérifications explicites sur les quatre grandes classes de groupes simples le :

Lemme. — *Toute double classe* mod Γ *dans* G *rencontre* $\hat{H}$ *: par suite il n'y a qu'un nombre fini de telles doubles classes; elles correspondent biunivoquement aux éléments du groupe de Weyl de* G.

2. Nous allons appliquer aux représentations de G induites par une représentation de dimension 1 de Γ les résultats de nos Notes précédentes (4).

(1) i. e. dont la décomposition locale en produit de groupes simples ne fait intervenir que des structures classiques : cette hypothèse n'est d'ailleurs utile que pour la démonstration du lemme.

(2) H. Weyl, *Math. Z.*, 24, 1925, p. 328-395.

(3) F. Gantmacher, *Math. Sbornik*, 1939, p. 101-144, *voir* p. 129-137.

(4) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1478 (Note B I) et 238, 1954, p. 38 (Note B II); on trouvera dans (B II) la définition de $\rho_\Gamma(x)$ et de la représentation $V_r(\xi)$.

Soit $x \in \hat{H}$: on pose $\Sigma_x = \Sigma \cap {}^t\mathrm{ad}\,x^{-1}(\Sigma)$, $\Gamma_x = \Gamma \cap x\Gamma x^{-1}$, $N_x = N \cap x N x^{-1}$. On montre que $\Gamma_x = HN_x$ et que les mesures de Haar à droite d_Γ et d_{Γ_x} sur Γ et Γ_x sont données par

$$d_\Gamma(hn) = \prod_{\alpha \in \Sigma} |h(\alpha)|^2 d_H(h)\, d_N(n) \qquad (h \in H,\ n \in N),$$

$$d_{\Gamma_x}(hn) = \prod_{\alpha \in \Sigma_x} |h(\alpha)|^2 d_H(h)\, d_{N_x}(n) \qquad (h \in H,\ n \in N_x).$$

Par suite $\rho_\Gamma(h) = \prod_{\alpha \in \Sigma} |h(\alpha)|^2$ et $\rho_{\Gamma_x}(h) = \prod_{\alpha \in \Sigma_x} |h(\alpha)|^2$ pour $h \in H$, et l'on montre facilement que $\rho_\Gamma(h)\rho_\Gamma(x^{-1}hx) = \rho_{\Gamma_x}(h)^2$.

Soit $V = \Gamma x \Gamma x^{-1}$: l'espace tangent (réel) à V en e est un sous-espace complexe de $\mathfrak{g}$ et contient $\mathfrak{c}$. On peut donc trouver des racines $\beta_1, \ldots, \beta_s \in \Sigma$ $\left(\text{donc avec } \beta_k = \sum b_{ik}\alpha_i, \text{ les } b_{ik} \text{ étant des entiers } \geqq 0\right)$, telles que les dérivations invariantes à droite associées aux $\mathbf{e}_{-\beta_k}$ et les dérivations conjuguées forment au voisinage de e une base des dérivations normales à V : on en déduit que les sous-représentations de dimension 1 de $V_r(\xi)$ restreinte à H, sont de la forme :

$$(1) \qquad h \to \prod_{k=1}^{s} h(\beta_k)^{-p_k}\overline{h(\beta_k)}^{-q_k} = \prod_{i=1}^{l} |h(\alpha_i)|^{-2\sum q_k b_{ik}} h(\alpha_i)^{-\sum (p_k - q_k) b_{ik}}$$

les p_k et les q_k étant des entiers positifs.

3. Soit χ une représentation unitaire de dimension 1 de Γ :

$$\chi(hn) = \prod_{i=1}^{l} |h(\alpha_i)|^{m_i + \sqrt{-1}\tau_i} h(\alpha_i)^{-m_i} \qquad \text{pour} \quad h \in H, \quad n \in N,$$

les m_i étant des entiers et les τ_i des nombres réels. Soient $x \in \hat{H}$ et σ la rotation $\mathrm{ad}\,x$ dans $\mathfrak{h}$: on a $\alpha_j(\sigma(h)) = \sum \sigma_{ij}\alpha_i(h)$, les σ_{ij} étant des entiers, donc

$$(2) \qquad \chi(h)\overline{\chi(x^{-1}hx)} = \prod_{i=1}^{l} |h(\alpha_i)|^{m_i - \sum \sigma_{ij} m_j + \sqrt{-1}\left(\tau_i - \sum \sigma_{ij}\tau_j\right)} h(\alpha_i)^{-m_i + \sum \sigma_{ij} m_j}.$$

On montre alors que (1) et (2) ne peuvent être égaux que si χ est invariante par σ : on déduit alors des théorèmes de (B II) le :

THÉORÈME. — *Si χ restreinte à H n'est invariante par aucune des rotations du groupe de Weyl de G distinctes de l'identité, la représentation induite U^χ de G est irréductible. Si χ_1 et χ_2 sont deux représentations de Γ qui, restreintes à H, ne se déduisent pas l'une de l'autre par une rotation du groupe de Weyl, U^{χ_1} et U^{χ_2} ne sont pas équivalentes.*

On retrouve ainsi pour « presque toutes » les représentations de la « série principale » des groupes classiques l'irréductibilité démontrée sans restrictions par d'autres méthodes par Gelfand et Naimark ([5]).

4. Reprenons les hypothèses et notations de nos Notes (B I) et (B II), mais en ne supposant plus la représentation α de Γ nécessairement unitaire : soit $\mathcal{D}^{\lambda}$ l'espace des fonctions f_{λ} ; supposons qu'il existe sur $G \times G$ une distribution K telle que $(f_{\lambda}, g_{\lambda}) \to \int f(x)\overline{g(y)}\, d\mathrm{K}(x, y)$ définisse sur $\mathcal{D}^{\lambda}$ un produit scalaire permettant de prolonger la représentation U_0^{α} définie par la translation à droite sur $\mathcal{D}^{\lambda}$ en une représentation unitaire notée encore U^{α} : on peut montrer que les théorèmes 1 et 2 de (B II) sont encore valables, ce qui permet d'obtenir un résultat analogue au théorème du n° 3 pour la « série complémentaire » des groupes classiques ([6]). Dans les cas ou U_0^{α} se prolonge en une représentation continue U^{α} dans un Banach (par exemple si G/Γ est compact, donc pour G semi-simple, Γ résoluble maximal), on obtient des conditions suffisantes pour que le commutant de U^{α} soit réduit aux scalaires.

Enfin on peut généraliser les résultats de (B II) au cas où α est une représentation de dimension finie Γ, en remplaçant la condition « $\alpha(\xi)\,\overline{\beta(x^{-1}\xi x)}$ contenue dans $V_r(\xi)$ » par « $\alpha(\xi) \otimes \overline{{}^t\beta(x^{-1}\xi x)}$ et $V_r(\xi)$ n'ont pas de composantes irréductibles communes » : ceci nous sera utile dans l'étude des représentations induites des groupes semi-simples réels.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les anneaux d'opérateurs dans les espaces hilbertiens.* Note de M. **Jacques Dixmier**, présentée par M. Gaston Julia.

Certaines propositions connues, mais de démonstrations assez longues, sont obtenues rapidement avec quelques résultats nouveaux. Les mêmes méthodes peuvent s'appliquer dans d'autres parties de la théorie. On se borne, pour simplifier, au cas où les espaces hilbertiens considérés sont séparables.

Notations. — Soit $\mathcal{A}$ un anneau d'opérateurs dans l'espace H : 1° Si $x, y \in H$, on pose $\omega_{x,y}(T) = (Tx, y)$ pour $T \in \mathcal{A}$; $\omega_{x,x} = \omega_x$; 2° Soit K un espace hilbertien; l'application $T \to T \otimes 1$ est un isomorphisme normal ([1]) [appelé ampliation ([2])] de $\mathcal{A}$ sur un anneau d'opérateurs $\mathcal{A} \otimes 1$ dans l'espace hilbertien $H \otimes K$ (qui s'identifie à une somme hilbertienne d'espaces H); 3° Soit E′ un projecteur de $\mathcal{A}'$; l'application $T \to T_{E'}$ ([3]) est un homomorphisme normal

([5]) I. Gelfand et M. Naimark, *Trudy Inst. Math. Steklov*, 36, 1950, p. 1-150.

([6]) I. Gelfand et M. Naimark, *loc. cit.*

([1]) J. Dixmier, *Bull. Soc. Math. France*, 81, 1953, p. 9.

([2]) R. Pallu de la Barrière, *Bull. Soc. Math. France*, 82, 1954 (sous presse).

([3]) F. J. Murray et J. von Neumann, *Ann. Math.*, 37, 1936, p. 116.

(appelé induction) de $\mathcal{A}$ sur l'anneau d'opérateurs $\mathcal{A}_{E'}$; 4° Si $x \in H$, les Tx, $T \in \mathcal{A}$, engendrent un sous-espace vectoriel fermé $\mathfrak{M}_x^{\mathcal{A}}$ de H ; $E_x^{\mathcal{A}} = P_{\mathfrak{M}_x^{\mathcal{A}}}$; 5° $\mathcal{A}$ est semi-fini s'il existe sur $\mathcal{A}$ une trace normale fidèle telle que tout élément non nul de $\mathcal{A}^+$ majore un élément non nul de $\mathcal{A}^+$ de trace finie.

PROPOSITION 1. — *Soit φ une forme linéaire positive normale sur $\mathcal{A}$. Il existe une suite d'éléments (x_i) de H, avec $\Sigma \| x_i \|^2 < +\infty$ et $\varphi = \Sigma \omega_{x_i}$.*

Il existe [1] deux suites (y_i), (z_i) dans H telles que $\varphi = \Sigma \omega_{y_i, z_i}$. Donc il existe un espace hilbertien K et y, $z \in H \otimes K$ avec $\varphi = \omega_{y,z} \circ \Phi$, Φ étant l'ampliation de $\mathcal{A}$ sur $\mathcal{A} \otimes 1$. Or, $4\,\omega_{y,z} \leqq \omega_{y+z, y+z}$ entraîne l'existence de $x \in H \otimes K$ avec $\omega_{y,z} \circ \Phi = \omega_x \circ \Phi$.

PROPOSITION 2. — *Tout homomorphisme normal Φ de $\mathcal{A}$ sur un anneau d'opérateurs $\mathcal{B}$ est de la forme $\Phi_3 \circ \Phi_2 \circ \Phi_1$, Φ_1 étant une ampliation, Φ_2 une induction, Φ_3 un isomorphisme spatial* [généralise un résultat de [2]].

On se ramène aisément au cas où $\mathcal{B}$ possède un élément générateur x. Alors, $\varphi = \omega_x \circ \Phi$ est normale sur $\mathcal{A}$. Il existe (prop. 1) une ampliation Φ_1 de $\mathcal{A}$ sur $\mathcal{A}_1$ (anneau d'opérateurs dans H_1) et un $x_1 \in H_1$ tels que $\varphi = \omega_{x_1} \circ \Phi_1$; x_1 est générateur pour $\mathcal{A}_2 = (\mathcal{A}_1) E_{x_0}^{\mathcal{A}_1}$; soit Φ_2 l'induction de $\mathcal{A}_1$ sur $\mathcal{A}_2$. On a

$$\omega_x \circ \Phi = \omega_{x_1} \circ \Phi_2 \circ \Phi_1,$$

et x (resp. x_1) est générateur pour $\mathcal{B}$ (resp. $\mathcal{A}_2$). On applique un théorème classique sur les $\star$-algèbres.

PROPOSITION 3. — *Soient E, F des projecteurs de $\mathcal{A}$, E', F' leurs supports centraux. S'il existe x générateur pour $\mathcal{A}_E$, y séparateur pour $\mathcal{A}_F$, et si $E' \geqq F'$, on a $E \succ F$.*

Grâce à la comparabilité des projecteurs, on se ramène au cas où $F \geqq E$, auquel cas $F' = E'$; x est générateur pour $\mathcal{A}_F$; donc $E_x^{\mathcal{A}_F} = F \succ E_y^{\mathcal{A}_F}$; donc [3] $E \geqq E_x^{\mathcal{A}'_F} \succ E_y^{\mathcal{A}'_F} = F$.

PROPOSITION 4. — *Soit $\mathcal{A}$ (resp. $\mathcal{B}$) un anneau d'opérateurs dans H (resp. K). S'il existe x (resp. y) générateur et séparateur pour $\mathcal{A}$ (resp. $\mathcal{B}$), tout isomorphisme Φ de $\mathcal{A}$ sur $\mathcal{B}$ est spatial* [*cf.* [4]].

Il existe (prop. 2) un anneau d'opérateurs $\mathcal{C}$, des projecteurs E', F' de $\mathcal{C}'$, de support central 1, tels que $\mathcal{A}$ s'identifie à $\mathcal{C}_{E'}$, $\mathcal{B}$ à $\mathcal{C}_{F'}$, Φ à $T_{E'} \to T_{F'}$. On a (prop. 3) $E' \prec F'$ et $F' \prec E'$, donc $E' \sim F'$. Donc Φ est réalisé par un opérateur partiellement isométrique de $\mathcal{C}'$.

PROPOSITION 5. — *Un anneau d'opérateurs semi-fini est standard* [5] *si et seulement si il possède un élément générateur et séparateur* [*cf.* [2] et [5]].

La nécessité est facile (utilisant l'involution qui échange un anneau standard et son commutant). Si $\mathcal{A}$ est semi-fini, la représentation régulière droite de $\mathcal{A}$ définit un isomorphisme de $\mathcal{A}$ sur un anneau standard [[5] et [1]] qui possède un élément générateur et séparateur. On applique la proposition 4.

(4) E. L. GRIFFIN, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 58, 1952, p. 480.
(5) I. E. SEGAL, *Ann. Math.*, 57, 1953, p. 401.

PROPOSITION 6. — *S'il existe z séparateur pour $\mathfrak{A}$, toute forme linéaire positive normale φ sur $\mathfrak{A}$ est une forme ω_x* [généralise un résultat de ([6])].

On sait que φ définit canoniquement un homomorphisme Φ de $\mathfrak{A}$ sur une $\star$-algèbre d'opérateurs $\mathcal{B}$ dans K, et un $t \in$ K, générateur pour $\mathcal{B}$, avec $\varphi = \omega_t \circ \Phi$. Comme φ est normale, Φ est normal et $\mathcal{B}$ est un anneau d'opérateurs ([1]). On se ramène aisément au cas où z est générateur et φ fidèle. Alors, Φ est un isomorphisme et t est séparateur pour $\mathcal{B}$. Donc Φ est spatial (prop. 4).

PROPOSITION 7. — *Soit $x \in$ H. Alors $E' = E_x^{\mathfrak{A}}$ est abélien (resp. fini, semi-fini, proprement infini, purement infini) si et seulement si $E = E_x^{\mathfrak{A}'}$ est abélien (resp. fini, semi-fini, proprement infini, purement infini)* [*cf.* ([7])].

Par considération de $(\mathfrak{A}_E)_{E'}$, on se ramène au cas où x est générateur et séparateur pour $\mathfrak{A}$. On applique la proposition 5.

GÉOMÉTRIE. — *Sur la structure des tenseurs isotropes et des tenseurs de révolution.* Note de M. **JEAN-JACQUES MOREAU**, présentée par M. Henri Villat.

L'auteur démontre, par de simples calculs d'algèbre tensorielle, que tout tenseur isotrope est un polynome tensoriel en ε et δ.

Dans de précédentes Notes ([1]), nous avons donné un catalogue des tenseurs isotropes à deux ou trois dimensions, pour les ordres usuels, ainsi que des tenseurs de révolution. De même que dans les études antérieures de Cisotti et de ses continuateurs ([2]), nous nous étions appuyés, pour dresser ce catalogue, sur des considérations d'invariance particulières à chacun des ordres. On arrive de la sorte à la présomption qu'un tenseur isotrope d'ordre quelconque doit pouvoir se représenter par une combinaison linéaire de tenseurs élémentaires obtenus eux-mêmes par multiplication tensorielle de symboles ε et δ.

La démonstration de ce théorème de structure peut être rattachée à la théorie algébrique des invariants du groupe orthogonal, fondée sur l'identité de Capelli ([3]), théorie assez longue et délicate. La tentative de démonstration de Pastori ([4]), basée sur le décompte des paramètres est très insuffisante. Les

([6]) H. A. DYE, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 72, 1952, p. 243.

([7]) I. KAPLANSKY, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 485.

([1]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1734 et 231, 1950, p. 1028.

([2]) CISOTTI, *Atti dei Lincei*, 11, 1930, p. 727, 917 et 1055; CALDONAZZO, *Atti dei Lincei*, 15, 1932, p. 842. *Voir* également : JEFFREYS, *Methods of Mathematical Physics*, Cambridge, 1931. Pour le décompte du nombre de tenseurs isotropes indépendants, *voir* RACAH, *Atti dei Lincei*, 17, 1933, p. 386.

([3]) *Voir* H. WEYL, *The Classical Groups*, Princeton, 1939.

([4]) *Atti dei Lincei*, 12, 1930, p. 374 et 499.

raisonnements divers employés par ailleurs dans ce domaine sont souvent viciés par une confusion entre la dépendance algébrique et la dépendance fonctionnelle.

Nous donnons ici une démonstration simple et élémentaire du théorème, en nous bornant au cas de trois dimensions. Les coordonnées sont orthonormales.

1° Pour que le tenseur $T_{ijk\ldots}$ d'ordre n, soit isotrope, il faut et il suffit que la forme multilinéaire

$$L = T_{ijk\ldots}\, a_i b_j c_k \ldots$$

reste invariante lorsque les n vecteurs a_i, b_j, c_k, ... subissent un même déplacement infinitésimal.

$$da_i = \varepsilon_{imp}\omega_m a_p\, dt$$

et cela, quel que soit le vecteur rotation ω_m. Comme

$$dL = T_{ijk\ldots}[(da_i)\, b_j c_k \ldots + a_i(db_j)\, c_k \ldots + a_i b_j (dc_k) \ldots + \ldots]$$

on en tire une *condition nécessaire et suffisante d'isotropie*

$$(1) \qquad \varepsilon_{pmi}T_{pjk\ldots} + \varepsilon_{pmj}T_{ipk\ldots} + \varepsilon_{pmk}T_{ijp\ldots} + \ldots = 0.$$

2° Procédons alors par récurrence : admettant que tout tenseur isotrope d'ordre $n-1$ ou $n-2$ s'écrit par combinaison des symboles ε et δ, on va l'établir pour l'ordre n.

$T_{ijk\ldots}$ étant supposé isotrope, multiplions (1) par ε_{mis}. En tenant compte des règles de calcul des ε on obtient

$$(2) \qquad 2T_{sjk\ldots} + T_{jsk\ldots} - \delta_j^s T_{iik\ldots} + T_{kjs\ldots} - \delta_k^s T_{iji\ldots} + \ldots = 0.$$

Dans cette égalité apparaissent, à côté du tenseur $T_{sjk\ldots}$, des tenseurs déduits de celui-là en permutant l'indice s avec un autre indice, ainsi que des tenseurs contractés, donc isotropes d'ordre $n-2$. Par ailleurs on écrit

$$T_{sjk\ldots} - T_{jsk\ldots} = \delta_{sj}^{ip} T_{ipk\ldots} = \varepsilon_{msj}\varepsilon_{mip}T_{ipk\ldots}.$$

Comme $\varepsilon_{mip}T_{ipk\ldots}$ est un tenseur isotrope d'ordre $n-1$, on en déduit, en représentant par (ε, δ) une combinaison de symboles ε et δ,

$$T_{jsk\ldots} = T_{sjk\ldots} + (\varepsilon, \delta).$$

Si l'on tient compte de $n-2$ autres relations analogues à la précédente, l'égalité (2) prend finalement la forme

$$(n+1)\, T_{sjk\ldots} + (\varepsilon, \delta) = 0$$

qui définit bien la structure de $T_{sjk\ldots}$.

Le calcul est déjà valable pour $n=2$. Comme un tenseur d'ordre zéro, c'est-à-dire un scalaire, est essentiellement isotrope et qu'un tenseur d'ordre 1, c'est-à-dire un vecteur, est nul s'il est isotrope, le théorème est démontré.

3° Des raisonnements analogues permettent l'étude des tenseurs de révolution autour d'une direction de l'espace définie par un vecteur a_i. Ces tenseurs sont des combinaisons linéaires d'expressions tensorielles construites au moyen des symboles ε et δ et du vecteur a_i.

GÉOMÉTRIE. — *La connexion des variétés fibrées*. II.
Note (*) de M. **Shôshichi Kobayashi**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Les notations et les définitions sont celles de notre Note précédente ([1]). Soit Ω_x un H-espace ([2]) des lacets différentiables par morceaux au point x d'une variété B. $f' \in \Omega_x$ est dit un *allongement* de $f \in \Omega_x$ (où f est un *accourcissement* de f'), s'il existe des nombres $t_i \in \mathrm{I}\,(i=0, 1, 2, 3)$ tels que $t_1 \leqq t_2 \leqq t_3$ et des fonctions continues différentiables par morceaux :

$$\begin{aligned} &\varphi_1 : [0, t_1] \to [0, t_0]; \qquad &\psi_1 : [0, t_0] \to [0, t_1];\\ &\varphi_2 : [t_3, 1] \to [t_0, 1]; \qquad &\psi_2 : [t_0, 1] \to [t_3, 1];\\ &\varphi_3 : [t_1, t_2] \to [t_2, t_3]; \qquad &\psi_2 : [t_2, t_3] \to [t_1, t_2]; \end{aligned}$$

qui satisfont aux cinq conditions suivantes :

(1) $\varphi_i, \psi_i\,(i=1, 2)$ sont des fonctions croissantes et φ_3, ψ_3 sont des fonctions décroissantes.

(2) $\varphi_j \circ \psi_j, \psi_j \circ \varphi_j\,(j=1, 2, 3)$ sont des fonctions identiques.

(3) $f \circ \varphi_1 = f'$ sur $[0, t_1]$ (ou $f = f' \circ \psi_1$ sur $[0, t_0]$).

(4) $f \circ \varphi_2 = f'$ sur $[t_3, 1]$ (ou $f = f' \circ \psi_2$ sur $[t_0, 1]$).

(5) $f' \circ \varphi_3 = f'$ sur $[t_1, t_2]$ (ou $f' = f' \circ \psi_3$ sur $[t_2, t_3]$).

2. Deux lacets $f, f' \in \Omega_x$ sont dits équivalents, s'il existe un nombre fini de lacets $f = f_0, f_1, \ldots, f_{m-1}, f_m = f', f_i \in \Omega_x$, tels que f_{i-1} est un allongement ou un accourcissement de $f_i\,(i=1, \ldots, m)$. L'espace quotient par cette relation d'équivalence, noté $\widetilde{\Omega}_x$, est un groupe topologique, muni de loi de multiplication induite de composition de Ω_x. Il n'est pas difficile de voir que deux lacets équivalents $f, f' \in \Omega_x$ déterminent le même élément de groupe d'holonomie Ψ_x d'une variété fibrée $\mathrm{E}(\mathrm{B}, \pi, \mathrm{F}, \mathrm{G})$ à connexion infinitésimale. Ainsi, à toute connexion de E correspond, d'une manière unique, une classe d'équivalence de la représentation de $\widetilde{\Omega}_x$ dans G.

3. En utilisant la notion de déplacement parallèle on obtient le

Théorème 1 (théorème d'équivalence). — *Pour que deux variétés fibrées* $\mathrm{E}(\mathrm{B}, \pi, \mathrm{F}, \mathrm{G})$ *et* $\mathrm{E}'(\mathrm{B}, \pi', \mathrm{F}, \mathrm{G})$ *soient équivalentes, il faut et il suffit qu'il existe une connexion* Γ *de* E *et une connexion* Γ' *de* E' *qui donnent la même classe d'équivalence de la représentation de* $\widetilde{\Omega}_x$ *dans* G.

(*) Séance du 18 janvier 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 318.

([2]) *Cf.* J.-P. Serre, *Ann. Math.*, 54, 1951, p. 474.

Puisque le déplacement parallèle détermine la connexion, on peut démontrer le

THÉORÈME 2 (théorème d'existence). — *Étant données deux variétés* B *et* F *et une classe d'équivalence de la représentation* χ *de* $\widetilde{\Omega}_x$, $x \in B$, *dans un groupe de Lie opérant sur* F, *il existe une variété fibrée* E(B, π, F, G) *et une connexion de* E *qui donne* χ.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une propriété de la loi de Gauss-Laplace.* Note (*) de M. **Eugène Lukacs**, présentée par M. Émile Borel.

Soient $X_1, X_2, \ldots, X_n$ des variables aléatoires indépendantes obéissant à la même loi de Gauss-Laplace et désignons par $g(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ une fonction univoque et mesurable des variables $x_1, x_2, \ldots, x_n$ satisfaisant à la condition

$$(1) \qquad g(x_1-a, x_2-a, \ldots, x_n-a) = g(x_1, x_2, \ldots, x_n).$$

On sait alors que les variables aléatoires $\theta = g(X_1, X_2, \ldots, X_n)$ et $\theta' = \sum_{j=1}^{n} X_j$ sont aussi indépendantes [1]. Si au lieu d'une seule fonction $g(X_1, \ldots, X_n)$ on considère k fonctions $g_1(X_1, X_2, \ldots, X_n), \ldots, g_k(X_1, X_2, \ldots, X_n)$ satisfaisant à la condition (1) alors on voit de même façon que l'ensemble de ces fonctions est indépendant de θ'.

Dans cette Note nous démontrons le réciproque :

Désignons par $g_s(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, $s = 1, 2, \ldots (n-1)$, des fonctions satisfaisant à la condition (1) et supposons que le système d'équations

$$(2) \qquad g_s(y_1, y_2, \ldots, y_{n-1}, 0) = z_s, \qquad s = 1, 2, \ldots, (n-1)$$

a une solution

$$(3) \qquad y_s = h_s(z_1, z_2, \ldots, z_{n-1}) \qquad [s = 1, 2, \ldots, (n-1)],$$

tel que les $h_s(z_1, z_2, \ldots, z_{n-1})$ sont des fonctions réelles univoques et mesurables. Soient $X_1, X_2, \ldots, X_n$ des variables aléatoires indépendantes, telles que les variables aléatoires $g_s(X_1, X_2, \ldots, X_n)$, $s = 1, 2, \ldots, (n-1)$, soient indépendantes de la somme $\sum_{j=1}^{n} X_j$. Les variables $X_1, X_2, \ldots, X_n$ obéissent alors à des lois de Gauss-Laplace ayant la même dispersion.

Supposons que l'ensemble des variables aléatoires $g_s(X_1, X_2, \ldots, X_n)$, $s = 1, 2, \ldots, n-1$, est indépendant de la variable aléatoire $\theta_n = \sum_{j=1}^{n} X_j$. En vue

(*) Séance du 18 janvier 1954.

(1) J. F. Daly, *Ann. Math. Stat.*, 17, 1946, p. 71-74.

de la relation (1) on peut dire que les variables aléatoires

$$\theta_s = g_s(X_1 - X_n, \ldots, X_{n-1} - X_n, 0) \qquad [s = 1, 2, \ldots, (n-1)]$$

sont indépendantes de la variable aléatoire θ_n. Mais alors tout système des fonctions univoques et mesurables des $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_{n-1}$ est indépendant de θ_n. En particulier, l'ensemble des fonctions $h_s(\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_{n-1})$, $s = 1, 2, \ldots, n-1$, est indépendant de la variable aléatoire θ_n.

Il s'ensuit, d'après (2) et (3), que l'ensemble des variables aléatoires $X_1 - X_n$, $X_2 - X_n$, ..., $X_{n-1} - X_n$ est indépendant de la somme $X_1 + X_2 + \ldots + X_n$. Mais alors la fonction caractéristique $E\left\{ e^{i\sum_{s=1}^{n-1} u_s(X_s - X_n) + it\sum_{j=1}^{n} X_j} \right\}$ est le produit de deux fonctions, l'une des variables $u_1, u_2, \ldots, u_{n-1}$, l'autre de la variable t, soit

$$E\left\{ e^{i\sum_{s=1}^{n-1} u_s(X_s - X_n) + it\sum_{j=1}^{n} X_j} \right\} = E\left\{ e^{i\sum_{s=1}^{n-1} u_s(X_s - X_n)} \right\} E\left\{ e^{it\sum_{j=1}^{n} X_j} \right\}.$$

Soit k un entier tel que $1 \leq k \leq n$ et posons $u_s = 0$ si $s \neq k$, on voit alors aisément que

$$E\{ e^{iu(X_k - X_n) + it(X_k + X_n)} \} = E\{ e^{iu(X_k - X_n)} \} E\{ e^{it(X_k + X_n)} \}.$$

Cela veut dire que les variables aléatoires $X_k - X_n$ et $X_k + X_n$ sont indépendantes. Un théorème de G. Darmois ([2]) entraîne alors que les variables aléatoires X_k et X_n obéissent à des lois de Gauss-Laplace. Comme la corrélation entre $X_k - X_n$ et $X_k + X_n$ est zéro, ces lois ont nécessairement la même dispersion.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Variations de pression statique dans un jet libre subsonique*. Note (*) de M. **Marcel Barat**, présentée par M. Joseph Pérès.

On considère habituellement que la pression statique d'un jet libre rectiligne en régime subsonique est constante et égale à la pression ambiante.

Nous avons réalisé une série d'expériences mettant en évidence des variations de pressions statiques dans une même section perpendiculaire aux lignes de courant.

De l'air mis en charge par un ventilateur centrifuge s'échappe d'une conduite cylindrique dans l'atmosphère (*fig.* 1).

La répartition des vitesses initiales est du type conduite longue

$$\frac{u}{U_m} = \left(\frac{y}{R}\right)^{\frac{1}{7}}.$$

([2]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1999.

(*) Séance du 18 janvier 1954.

Le diamètre de la conduite est $D = 15$ cm, le nombre de Reynolds est $\mathcal{R} = (U_0 D/\nu) = 400\,000$, U_0 étant la vitesse moyenne initiale.

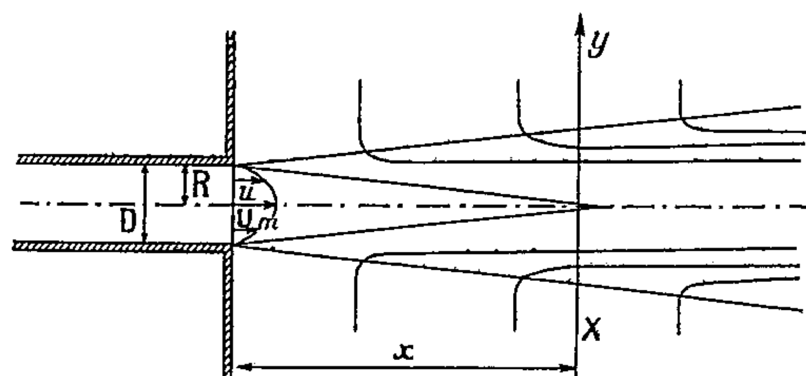


Fig. 1.

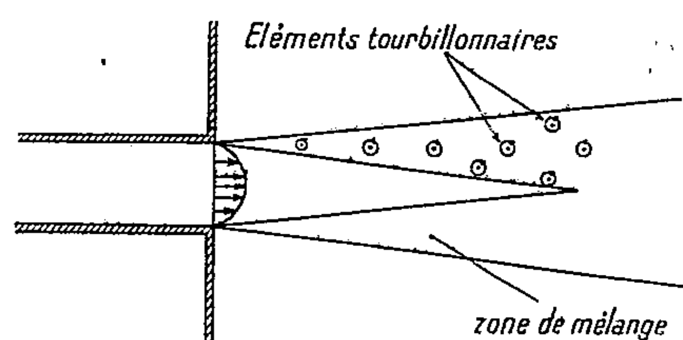


Fig. 3.

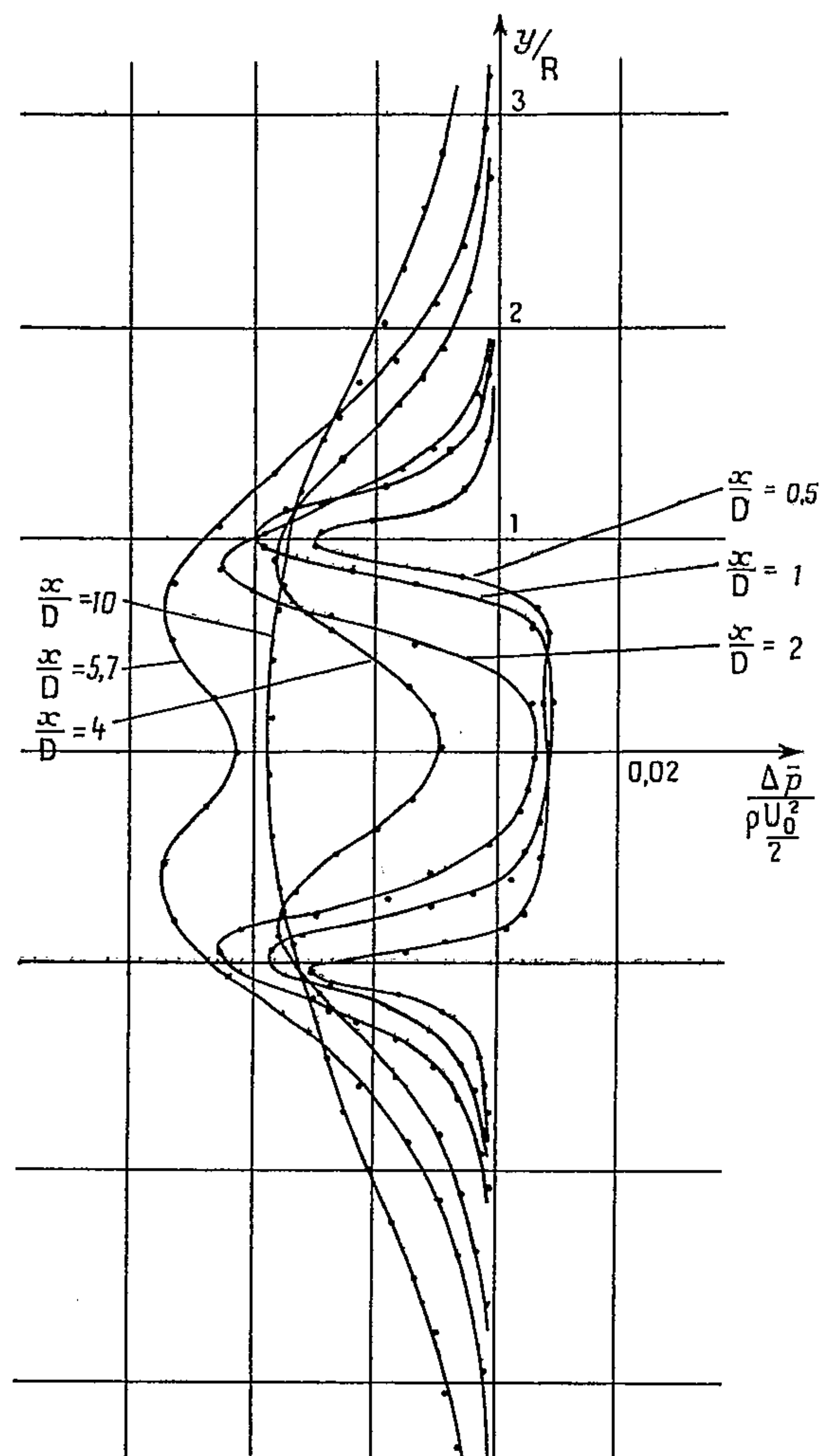


Fig. 2. — Répartition des pressions statiques.

Les pressions statiques sont relevées suivant des diamètres compris dans des sections X d'abscisses x.

La répartition de ces pressions suivant différentes sections est conforme à la figure 2, où $\overline{\Delta p}$ représente l'écart moyen par rapport à la pression atmosphérique p_0. Soit $\overline{\Delta p} = p_0 - \bar{p}$.

On remarquera que l'écart maximum $\overline{\Delta p}$ semble coïncider, dans une section donnée avec la surface initiale de discontinuité de vitesse. La pression statique $\bar{p}$ s'écarte notablement de la pression ambiante uniquement dans la zone de mélange. La légère surpression existant au sein du noyau central non perturbé semble constante jusqu'à la jonction des deux frontières intérieures.

Par ailleurs la variation maximum de $\overline{\Delta p}/(U_0^2/2)$ dans une section semble osciller autour d'une valeur moyenne égale à 0,04, valeur à peu près indépendante de la section considérée tout au moins jusqu'à des valeurs $x/D = 10$.

Un phénomène semblable a été observé dans le mélangeur d'une trompe à induction de révolution et dans un écoulement plan constitué par le sillage engendré par une plaque plane rectangulaire normale à un courant uniforme.

On peut admettre que la surface de discontinuité engendre une nappe de tores tourbillonnaires qui « essaiment » d'une façon imprévisible au sein de l'écoulement permanent (*fig.* 3).

L'hypothèse explicative la plus simple consiste à admettre que ces couches de « vortex » sont responsables des dépressions constatées et ceci dans la mesure où l'on considère chaque vortex comme un écoulement à énergie constante.

D'autre part, ces couches, dans une section donnée, garderaient une intensité maximum coïncidant avec la surface de discontinuité initiale.

Le spectre turbulent résulterait de l'action d'une multitude d'éléments tourbillonnaires et se superposerait à l'écoulement permanent. Dans ce cas on doit pouvoir mettre en évidence une corrélation parfaite entre les fluctuations des pressions statiques et les fluctuations de vitesse en un point donné.

Cette corrélation serait par ailleurs probablement peu sensible au schéma tourbillonnaire exact; la dépression moyenne constatée en un point restant liée à cette configuration qui dépend vraisemblablement du nombre de Reynolds caractérisant le jet initial.

On peut noter que le ralentissement de la vitesse moyenne provoqué par l'élargissement du jet semble sans effet immédiat sur les dépressions maximum constatées dans les différentes sections. Ceci semble confirmer l'hypothèse émise : chaque configuration de vortex, dont les éléments tourbillonnaires ont un amortissement très lent, conserve une influence sensiblement constante sur la pression statique.

AÉRODYNAMIQUE. — *Influence des accélérations sur la courbure des ondes de chocs.* II. *Écoulements plans.* Note (*) de M. **Henri Cabannes**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une onde de choc est attachée à la pointe d'un obstacle animé d'un mouvement de translation rectiligne dans un gaz au repos; on détermine l'influence de l'accélération de l'obstacle sur l'écoulement du fluide et on calcule la courbure du choc à la pointe; les résultats sont comparés à ceux que l'on a obtenus dans le cas des écoulements de révolution ([1]).

Le plan est rapporté à deux axes de coordonnées rectangulaires Ox, Oy. L'obstacle admet Ox pour axe de symétrie et sa pointe S (qui décrit Ox) a pour abscisse $\xi(t)$; l'un des arcs aboutissant en S et limitant l'obstacle a pour équation $x=f(y)+\xi(t)$; nous posons $M=\xi'(t)/\bar{c}$ et $f'(0)=-\operatorname{cotg}\theta_s$. Nous supposons qu'une onde de choc d'équation $x=F(y, t)$ soit attachée à la pointe de l'obstacle. Nous désignons par u, v, ρ et p les composantes de la vitesse sur Ox et Oy, la densité et la pression; nous adoptons la valeur $k=7/5$ pour le rapport des chaleurs spécifiques. $\bar{\rho}$, $\bar{p}$ et $\bar{c}$ représentent la densité, la pression et la célérité du son avant le choc. Nous introduisons le nombre de Mach normal $\mathcal{M}=\{1+(\partial F/\partial y)^2\}^{-1/2}(\partial F/\partial t)(1/\bar{c})$.

1. L'onde étant attachée, on a $F(0, t)=\xi(t)$. La théorie de la polaire de choc fait connaître la valeur de la dérivée première $(\partial F/\partial t)(0, t)=F_1(t)$. En dérivant les équations du choc, équations (1), par rapport à y et à t respectivement, en dérivant par rapport aux mêmes variables la condition de glissement du fluide sur l'obstacle, équation (2), et en tenant compte des équations du mouvement, équations (3), nous obtenons un système de quatorze équations. Les huit premières sont valables sur l'onde de choc, c'est-à-dire pour $x=F(y, t)$, les deux suivantes sur l'obstacle et les quatre dernières dans tout le fluide. Au point S, les quatorze équations sont valables et permettent de calculer les valeurs en ce point des quatorze quantités suivantes : les douze dérivées des quatre fonctions u, v, ρ, p par rapport à chacune des trois variables x, y, t, la dérivée $F'_1(t)$ et la dérivée $(\partial^2 F/\partial t^2)(0, t)=F_2(t)$ ([2]).

$$(1)\qquad \begin{cases} u=\dfrac{5}{6}\,\dfrac{\dfrac{\partial F}{\partial t}}{1+\left(\dfrac{\partial F}{\partial y}\right)^2}\left(1-\dfrac{1}{\mathcal{M}^2}\right), & \dfrac{\rho}{\bar{\rho}}=\dfrac{6\mathcal{M}^2}{\mathcal{M}^2+5}, \\ v=-u\dfrac{\partial F}{\partial y}, & \dfrac{p}{\bar{p}}=\dfrac{7\mathcal{M}^2-1}{6}, \end{cases}$$

(*) Séance du 11 janvier 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 321.

([2]) Pour le détail, *voir* le Rapport O. N. E. R. A. 4/1483 A.

$$(2)\qquad u - v.f'(y) = \xi'(t);$$

$$(3)\qquad \left\{\begin{array}{l} u_t + uu_x + vu_y + p_x : \rho = 0, \\ v_t + uv_x + vv_y + p_y : \rho = 0, \\ \rho_t + (\rho u)_x + (\rho v)_y = 0, \\ (p\rho^{-k})_t + u(p\rho^{-k})_x + v(p\rho^{-k})_y = 0. \end{array}\right.$$

2. Les résultats précédents font connaître en particulier le rapport des rayons de courbure $R(t)$ et $\mathcal{R}$ du choc et de l'obstacle au point S.

a. Lorsque l'accélération $\xi''(t)$ est nulle, on obtient

$$(4)\qquad \frac{R}{\mathcal{R}} = \frac{\sin^3\theta_S}{\sin^3\beta}\left\{\frac{6\mathfrak{M}_0^4}{25}\,\frac{9\mathfrak{M}_0^4 + 16\mathfrak{M}_0^2 - 1}{(\mathfrak{M}_0^2 - 1)^4} - \frac{9\mathfrak{M}_0^2}{25}\,\frac{(\mathfrak{M}_0^2 + 1)(\mathfrak{M}_2^0 + 5)}{(\mathfrak{M}_0^2 - 1)^3}\,\mathrm{tg}^2\beta\right\},$$

où $\mathfrak{M}_0$ désigne la valeur en S du nombre de Mach normal et $\mathrm{cotg}\,\beta = (\partial F/\partial y)(0, t)$. On retrouve sous une autre forme un résultat connu ; nous désignons par $f(\theta_S, M)$ la valeur commune des deux membres de la relation (4).

b. Lorsque l'accélération $\xi''(t)$ n'est pas nulle, on obtient

$$(5)\qquad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{R(t)}{\mathcal{R}} = \dfrac{f(\theta_S, M)}{1 + \dfrac{\mathcal{R}\xi''(t)}{\bar{c}^2}\,g(\theta_S, M)}, \\[2ex] g = \dfrac{6}{5}\,\dfrac{\sin^3\theta_S}{\cos^2\beta}\,\dfrac{A - B\,\mathrm{tg}^2\beta}{\dfrac{\mathfrak{M}_0^2 + 1}{\mathfrak{M}_0^2 - 1} - \dfrac{\mathfrak{M}_0^2 + 5}{6\mathfrak{M}_0^2}\,\mathrm{tg}^2\beta}\,\dfrac{1}{\mathfrak{M}_0^2}, \\[2ex] A = \dfrac{3\mathfrak{M}_0^6 - 5\mathfrak{M}_0^4 - 43\mathfrak{M}_0^2 - 3}{5(\mathfrak{M}_0^2 - 1)^2}, \qquad B = \dfrac{(\mathfrak{M}_0^2 + 5)(\mathfrak{M}_0^2 + 9)}{10\mathfrak{M}_0^2(\mathfrak{M}_0^2 - 1)}. \end{array}\right.$$

La fonction $g(\theta_S, M)$ s'exprime en termes finis, tandis que, dans le cas des écoulements de révolution, ses valeurs ne pouvaient être obtenues que par intégration numérique d'un système d'équations différentielles. La fonction g est toujours infinie négative au moment où l'onde de choc s'attache au point S ; elle tend vers zéro par valeurs positives lorsque la vitesse augmente indéfiniment.

Dans le cas d'un obstacle terminé par un dièdre, la courbure du choc à la pointe est proportionnelle à l'accélération ; lorsque la vitesse croît, cette courbure change de signe en s'annulant à un certain moment. Les résultats sont analogues à ceux que nous avions obtenus, à l'aide de l'approximation linéaire, dans le cas des écoulements de révolution. Dans l'un et l'autre cas, la mesure de la courbure au sommet de l'onde attachée suffit pour déterminer l'accélération de l'obstacle et, par conséquent, la résultante du système des forces extérieures.

ASTRONOMIE. — *Sur la dissociation du noyau de la comète* 1947 XII. Note (*) de M. **Georges Guigay**, présentée par M. André Danjon.

Le noyau de la comète 1947 XII s'est dissocié au voisinage du périhélie en décembre 1947. Les observations de position relative des deux noyaux s'échelonnent entre le 10 décembre 1947 et le 20 janvier 1948. Nous nous sommes proposé de déterminer la vitesse du noyau secondaire par rapport au noyau principal au moment de la rupture.

Nous avons d'abord calculé les éléments (P) et (S) du noyau principal et du noyau secondaire; ces éléments rapportés à l'*équateur* et à l'équinoxe moyens 1950,0 sont les suivants :

$$(P)\begin{cases}\Omega = 314°36'58'',8 \pm 18'',1,\\ i = 158°19'35'',0 \pm 7'',7,\\ \omega = 170°49'53'',9 \pm 20'',4,\\ q = 0,110032 \pm 0,000010,\\ e = 0,999548 \pm 0,000025,\\ T = 1947 \text{ déc. } 2,584470 \pm 0,000013 ;\end{cases} \qquad (S)\begin{cases}\Omega = 314°39'48'',6 \pm 20'',8,\\ i = 158°18'4'',6 \pm 9'',1,\\ \omega = 170°53'59'',9 \pm 22''5,\\ q = 0,110017 \pm 0,000010,\\ e = 0,999934 \pm 0,000024,\\ T = 1947 \text{ déc. } 2,586858 \pm 0,000009 .\end{cases}$$

Les lignes (2) du tableau donnent les écarts (¹) observés $\Delta\alpha \cos\delta$ et $\Delta\delta$ entre les deux noyaux, les lignes (3), les mêmes écarts calculés à l'aide des éléments (P) et (S). La distance d entre les deux noyaux, calculée d'après ces mêmes éléments, passe par un minimum : $d = 0,000114$, le 5 décembre 1947.

Afin de déterminer la vitesse d'éjection du noyau secondaire, fixons maintenant une date de rupture au voisinage du 5 décembre 1947. A cet instant t_0 les coordonnées rectilignes équatoriales x_0, y_0, z_0 des deux noyaux sont les mêmes, mais les composantes de leurs vitesses diffèrent de quantités dx'_0, dy'_0, dz'_0 qui sont justement les composantes de la vitesse cherchée. Soient donc respectivement x_0, y_0, z_0 ; x'_0, y'_0, z'_0 les coordonnées et les composantes de la vitesse du noyau principal à l'époque t_0, et x_0, y_0, z_0 ; $x'_0 + dx'_0$, $y'_0 + dy'_0$, $z'_0 + dz'_0$ les coordonnées et les composantes de la vitesse du noyau secondaire à la même époque; les différences d'éléments sont des fonctions de dx'_0, dy'_0, dz'_0 seuls.

A une époque postérieure t, les écarts $\Delta\alpha \cos\delta$ et $\Delta\delta$ entre les deux noyaux seront des fonctions de dx'_0, dy'_0, dz'_0

$$(1)\quad \begin{cases}\Delta\alpha\cos\delta = \cos\delta\dfrac{d\alpha}{\partial x'_0}dx'_0 + \cos\delta\dfrac{\partial\alpha}{\partial y'_0}dy'_0 + \cos\delta\dfrac{\partial\alpha}{\partial z'_0}dz'_0 ;\\ \Delta\delta \quad = \dfrac{\partial\delta}{\partial x'_0}dx'_0 + \dfrac{\partial\delta}{\partial y'_0}\partial y'_0 + \dfrac{\partial\delta}{dz'_0}\partial z'_0 .\end{cases}$$

(*) Séance du 11 janvier 1954.

(¹) Nous appelons « écarts » les différences $\Delta\alpha$ et $\Delta\delta$ entre les coordonnées des deux noyaux.

		1947 Décembre.							1948 Janvier
1. Dates............		11,0.	14,0.	17,0.	20,0.	23,0.	26,0.	29,0.	16,0.
2. Écarts observés	$\Delta\alpha\cos\delta$..	$-1'',2$	$+2'',0$	$+5'',6$	$+8'',6$	$+8'',8$	$+11'',2$	$+14'',1$	$+23'',9$
	$\Delta\delta$......	$-6,3$	$-7,4$	$-7,7$	$-7,8$	$-7,4$	$-6,6$	$-6,6$	$-5,6$
3. Écarts calculés	$\Delta\alpha\cos\delta$..	$+0,7$	$+2,7$	$+4,9$	$+7,3$	$+10,2$	$+12,5$	$+14,7$	$+23,9$
	$\Delta\delta$......	$-7,4$	$-7,6$	$-7,7$	$-7,6$	$-7,3$	$-6,9$	$-6,6$	$-5,6$
Dates.									
4. $t_0=1947$ déc. 4,0	$\Delta\alpha\cos\delta$..	$-0,7$	$+3,0$	$+6,8$	$+10,0$	$+12,6$	$+14,7$	$+16,4$	$+21,6$
	$\Delta\delta$......	$-6,2$	$-8,0$	$-8,7$	$-8,6$	$-8,2$	$-7,2$	$-7,2$	$-4,9$
5. $t_0=1947$ déc. 5,0	$\Delta\alpha\cos\delta$..	$-0,5$	$+2,6$	$+6,5$	$+9,7$	$+12,3$	$+14,5$	$+16,2$	$+21,9$
	$\Delta\delta$......	$-5,8$	$-7,8$	$-8,5$	$-8,6$	$-8,3$	$-7,8$	$-7,3$	$-4,8$
6. $t_0=1947$ déc. 6,0	$\Delta\alpha\cos\delta$..	$-0,6$	$+2,4$	$+5,9$	$+9,2$	$+11,9$	$+14,1$	$+16,0$	$+22,3$
	$\Delta\delta$......	$-5,2$	$-7,4$	$-8,4$	$-8,6$	$-8,4$	$-7,9$	$-7,4$	$-4,8$
7. $t_0=1947$ déc. 7,0	$\Delta\alpha\cos\delta$..	$-0,7$	$+1,9$	$+5,3$	$+8,6$	$+11,4$	$+13,8$	$+15,8$	$+22,8$
	$\Delta\delta$......	$-4,2$	$-6,5$	$-8,0$	$-8,4$	$-8,3$	$-8,2$	$-7,6$	$-4,4$
8. $t_0=1947$ déc. 8,0	$\Delta\alpha\cos\delta$..	$-0,7$	$+1,6$	$+4,9$	$+8,1$	$+11,0$	$+13,5$	$+15,6$	$+23,3$
	$\Delta\delta$......	$-2,9$	$-5,7$	$-7,3$	$-7,9$	$-8,0$	$-7,9$	$-7,6$	$-5,3$

Il est commode d'utiliser comme variables, non pas x'_0, y'_0, z'_0, mais :

$$(2) \qquad X = y_0 z'_0 - z_0 y'_0, \qquad Z = x_0 y'_0 - y_0 x'_0, \qquad V = \sqrt{x'^2_0 + y'^2_0 + z'^2_0},$$

et l'on est conduit à des équations de la forme

$$(3) \qquad \begin{cases} \Delta\alpha\cos\delta = \cos\delta\dfrac{\partial\alpha}{\partial X}dX + \cos\delta\dfrac{\partial\alpha}{\partial Z}dZ + \cos\delta\dfrac{\partial\alpha}{\partial V}dV; \\ \Delta\delta \quad = \quad \dfrac{\partial\delta}{\partial X}dX + \quad \dfrac{\partial\delta}{\partial Z}\partial Z + \quad \dfrac{\partial\delta}{\partial V}dV; \end{cases}$$

où $\Delta\alpha\cos\delta$ et $\Delta\delta$ sont les écarts donnés par les lignes (2) du tableau.

Nous avons répété plusieurs fois le calcul, prenant successivement pour t_0 : 1947 déc. : 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0.

En portant dans les équations (3) les valeurs de dX, dZ, dV, obtenues dans chacun de ces cas, on trouve les valeurs de $\Delta\alpha\cos\delta$ et $\Delta\delta$ données dans les lignes (4), (5), (6), (7), (8) du tableau. La comparaison avec les lignes (2) montre que la meilleure représentation est obtenue pour déc. 6,0; pour $t_0=$ déc. 4,0 les $\Delta\alpha\cos\delta$ correspondant aux dates déc. 23,0 26,0 et 29,0 diffèrent nettement des valeurs observées; pour $t_0=$ déc. 8,0, ce sont les $\Delta\delta$ relatifs au 11 décembre qui sont en discordance. Nous avons poursuivi les calculs pour déc. 5,0, 6,0 et 7,0 et trouvé les valeurs suivantes de la vitesse d'éjection

$$\delta U = \sqrt{dx'^2_0 + dy'^2_0 + dz'^2_0}, \qquad \delta U = (444 \pm 44).10^{-6}, \quad (491 \pm 59).10^{-6}, \quad (535 \pm 75).10^{-6},$$

en adoptant le système d'unités dans lequel la constante k de l'attraction est égale à un; *en mètres par seconde* les valeurs ci-dessus de δU deviennent : $\delta U = 13 \pm 1$, 15 ± 2, 16 ± 2. L'angle du vecteur-vitesse d'éjection $\overrightarrow{\delta U}$

avec le plan de l'orbite (P) est — 17°, — 16°, — 15° et l'angle de $\overrightarrow{\delta U}$ avec le rayon vecteur prolongé donne le sens soleil-comète : 41°, 51° et 58°. Les cas de dissociation de comètes, réellement observés sont rares; le résultat trouvé $\delta U \# 15$ m/s donne une idée de la vitesse d'éjection d'un noyau secondaire qui se sépare du noyau principal au voisinage du périhélie.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le problème des champs et leurs sources.* Note (*) de M. **Shimon Yiftah**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente (1) nous avons classé les théories physiques selon les constantes fondamentales. Il nous a paru intéressant d'examiner de notre point de vue la dualité classique champ-particule.

Nous appelons *théorie de champ pure* toute théorie qui ne fait pas intervenir explicitement les constantes corpusculaires ou granulaires e, m. Dans ce sens nous aurons comme théories de champ pures d'après le tableau seulement la Relativité généralisée et l'Électrodynamique classique dans le vide (c'est-à-dire quand $e \rightarrow 0$). Ce point de vue fait apparaître nettement *la dualité champ-particule* et soulève le problème bien connu : Peut-on faire apparaître la structure atomique d'après une théorie de champ pure ? Autrement dit : peut-on obtenir les constantes atomiques e, m comme paramètres dans les solutions des équations de champ avec certaines conditions aux limites ? C'est ce que continuent de croire quelques-uns des théoriciens. Seulement le problème de la dualité champ-particule ou *champ et ses sources* reste très hardi. Je cite, par exemple, Einstein (2) : «...j'ai la conviction qu'on ne peut pas laisser côte à côte les concepts de champ et de particule comme éléments de la description physique. Le concept de champ exige l'absence des singularités tandis que le concept de particule est une singularité dans le champ... je n'aperçois dans la situation actuelle aucune autre voie qu'une théorie de champ pure, qui aura alors la tâche gigantesque de dériver le caractère atomique de l'énergie ».

Le point de vue quantique est tout différent, car en théorie quantique des champs on fait correspondre à tout champ une particule et à toute particule un champ. *Dans les deux points de vue,* classique et quantique, les difficultés commencent lorsque l'on fait intervenir les sources des champs, c'est-à-dire lorsque l'on passe des équations homogènes aux équations non homogènes.

Exemple 1 : *Théorie quantique des champs.* — Prenons l'équation-type en théorie quantique des champs :

$$(\Box - k^2)\Phi = S \tag{1}$$

(*) Séance du 18 janvier 1954.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 326.

(2) *The meaning of Relativity*, Appendice II. Princeton, 1953, p. 164.

où S représente les sources qui créent le champ et Φ est un tenseur de rang s. s est aussi le spin du quantum de ce champ. Pour un tenseur de rang zéro ou un scalaire, cette équation est l'équation bien connue de *Klein-Gordon*. Pour un tenseur de rang 1 ou un vecteur, cette équation représente avec $k=0$ le champ e. m. et avec $k\neq 0$ un champ vectoriel des particules de spin 1. Pour un tenseur de rang 2, correspondant à des particules de spin 2, cette équation représente une propagation analogue à la propagation des ondes de gravitation avec *les gravitons* qui leur sont attachés. Pour une particule chargée, on doit prendre avec cette équation l'équation complexe conjuguée $(\square - k^2)\Phi^* = S$.

Or on sait que tant que l'on traite l'équation homogène $(\square - k^2)\Phi = 0$ qui décrit la propagation dans le vide, sans interaction, ou des particules qui évoluent librement, la théorie est satisfaisante. Mais dès que l'on passe aux équations non homogènes (1), c'est-à-dire que l'on fait intervenir la source S, pour pouvoir traiter des interactions, on rencontre toujours les fameuses divergences. Les travaux de Feynman, Schwinger et Tomonaga en Électrodynamique quantique, outre une *reformulation covariante* de la théorie, réussissent à *isoler « le mal »* et à l'éviter par renormalisation de manière à pouvoir calculer des effets expérimentaux très délicats, mais les infinis ne deviennent pas moins infinis, et l'ancien problème de *la structure de l'électron* reste posé et sans solution.

Exemple 2 : *Relativité généralisée.* — Dans l'équation qui constitue l'essence de la théorie

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} R = -\chi T_{\mu\nu} \tag{2}$$

on est en présence d'une situation analogue. La partie droite de l'équation représente *la description phénoménologique des sources* du champ gravitationnel représenté par la partie gauche, et doit comprendre la densité de la matière, l'énergie du champ électromagnétique etc. Mais qu'est-ce la matière sinon des particules élémentaires électrisées faisant intervenir les constantes granulaires e et m ? De manière que le tenseur impulsion-énergie $T_{\mu\nu}$ contenant la densité ρ de la matière, renferme *le passage caché du discontinu au continu*. D'ailleurs Einstein n'a jamais été satisfait de la partie droite de l'équation qu'il considère toujours comme provisoire, et préfère beaucoup *les équations homogènes*

$$R_{\mu\nu} = 0 \qquad \left(\text{égales à } R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} R = 0\right) \tag{3}$$

qui décrivent le champ de la gravitation *dans le vide*. Aussi la généralisation de la Relavité généralisée effectuée récemment par Einstein ([3]) consiste en une *généralisation non-symétrique* des *équations homogènes* (3) et non pas des équations non-homogènes (2).

([3]) Appendice II.

Ces réflexions nous montrent que si l'on essaie de rapprocher les méthodes de la Mécanique ondulatoire et de la Relativité généralisée, comme se propose de le faire la théorie de la double solution, en traitant les particules respectivement comme des « régions singulières » ou des singularités, on ne doit pas oublier que l'idée de traiter les particules élémentaires comme singularités en Relativité généralisée, sauf en ce qui concerne la dérivation des équations de mouvement *dans le vide* d'après les équations de champ, est loin d'être satisfaisante (ou même elle n'existe point), Einstein lui-même préférant s'occuper des *champs purs*, sans singularités ou sans *sources*.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La nouvelle invariance de jauge de l'électromagnétisme et la supraconductivité.* Note (*) de M. **Bernard Jouvet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La nouvelle définition du potentiel électromagnétique et la nouvelle invariance de jauge de l'électromagnétisme électroneutrinien permettent de justifier les équations de London, et de comprendre le mécanisme de la supraconductivité.

Nous avons montré que l'électromagnétisme électroneutrinien était identique à l'électromagnétisme de Maxwell-Dirac à part quelques effets d'interaction avec les neutrinos, que la théorie de Maxwell ignore, et à part une différence dans la formulation des invariances de jauge, (1), (2), (3). Nous voulons montrer ici que l'invariance de jauge de cette théorie permet d'éclairer le problème de la supraconductivité. Soit alors un conducteur C formé d'un réseau d'atomes a_i et contenant des électrons E_n, plongé dans un champ externe H produit par un courant donné J_{H}. L'énergie totale du système est

$$W = [\mathcal{W}(J_{\text{H}}) + \mathcal{W}(J_{a_i}) + \mathcal{W}(J_{E_n}) + W(J_{a_i}, J_{a_k}) + W(J_{E_n}, J_{E_m}) + W(J_{a_i}, J_{\text{H}}) + W(J_{E_n}, J_{a_i}) + W(J_{E_n}, J_{\text{H}})].$$

[Les $\mathcal{W}$ indiquent les énergies cinétiques des courants, et les $W(J, J')$ sont les énergies d'interaction des courants J et J']. L'énergie totale W est minima d'une part si les énergies cinétiques sont minima, mais aussi si les énergies d'interaction sont minima. Toutes les énergies d'interaction seraient nulles si les courants pouvaient avoir la forme de gradients d'univers, et si toutes les interactions n'étaient qu'électromagnétiques. Les forces entre atomes étant généralement des forces chimiques, nous supposons que les atomes forment un réseau, minimisant leur énergie potentielle et cinétique. (Il serait cependant intéressant d'étudier la répercussion de l'invariance de jauge sur les forces intra-

(*) Séance du 18 janvier 1954.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1642.

(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 55.

(3) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 327.

atomiques, car si des distributions d'atomes « apparemment neutres » existaient, cela pourrait expliquer l'hélium II.)

Si les électrons peuvent avoir des mouvements tels que leurs courants aient la forme de gradients d'univers, alors leur énergie d'interaction avec le réseau et le courant externe sera nulle. D'autre part une telle forme des courants suppose un ordre accru, donc une entropie minima; nous pensons qu'un tel état est caractéristique de la supraconductivité. Soit alors $J_\mu(x, t)$ le courant des électrons dans C, soumis au champ H et au champ R du réseau. Soit D un domaine dans lequel à un instant t, $J_\mu(x, t) = \partial_\mu U(x, t)$; alors dans ce domaine le courant ne subit plus d'interaction, constituant ainsi un globule électriquement neutre, qui se propage en ligne droite tant qu'il ne subit pas de choc direct avec les noyaux, ou avec des photons de très courte longueur d'onde qui « ignorent » l'aspect macroscopique du globule pour interagir avec un seul électron du globule dont le courant n'est généralement pas un gradient; ceci peut expliquer l'intervention de la masse des noyaux dans les lois du supraconducteur, et le fait que ces globules ne s'échappent pas (?) du solide, à cause de la présence d'une couche électronique à la surface du conducteur. Soit $\Psi = \alpha(x, t)e^{ipx-i\omega t}$ la fonction d'onde des électrons dans le domaine D; supposant une densité d'électrons qui varie peu dans le globule, et une symétrie centrale, on a alors en moyenne $\overline{\partial\psi^* \wedge \partial\psi} = 0$ et $\overline{A_\mu\psi^*\psi} \simeq A_\mu(x, t)\rho$, $\rho = \int \psi^*\psi\, dx/D$ = densité d'électrons supraconducteurs.

De l'hypothèse que dans le globule on a, $\operatorname{rot} J = 0$, on déduit alors en négligeant les spins, que $(e^2/m)\operatorname{rot}\rho A = 0$; il faut donc que le champ H + R soit nul dans le globule, et par conséquent les électrons qui l'entourent doivent avoir une distribution telle qu'elle annule ce champ. Si tous les électrons de C sont dans l'état superconducteur, il doit de même y avoir à la surface de C une distribution de courants annulant le champ interne (effet Messner).

On voit alors que dans le superconducteur on peut poser

$$J_\mu = \frac{e^2}{m}\rho A_\mu + \partial_\mu \Phi = \partial_\mu U$$

Φ étant une fonction quelconque; c'est précisément la relation que pose London ([4]), et on montre facilement qu'elle permet de rendre compte de l'expérience.

Cette relation n'est pas invariante de jauge maxwellienne, mais dans notre théorie une telle restriction n'existe pas, car le courant n'est pas invariant de jauge. Si une telle relation ne peut être écrite dans la théorie de Maxwell, il était cependant possible de se rendre compte que lorsqu'un courant est un gradient, il ne subit plus d'interaction, car le potentiel qu'il crée est un gra-

([4]) *Superfluids*, I, John Wiley, édit., 1950.

dient, et d'après le principe d'action et réaction le champ qui agit sur lui est nul. La nouvelle invariance de jauge était contenue implicitement dans la théorie de Maxwell.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La notion de loge et la signification géométrique de la notion de couche dans le cortège électronique des atomes.* Note de M. **Raymond Daudel**, Mme **Simone Odiot** et Mlle **Hélène Brion**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par l'étude de la localisabilité des corpuscules on précise la notion de loge et montre, dans le cas de l'hélium, comment la dite notion peut servir à associer à chaque couche d'un cortège atomique un certain domaine d'espace.

On a déjà [1] introduit la notion de loge dans la définition des fonctions localisées et laissé prévoir ses multiples applications. Nous allons préciser ici cette notion dans ses rapports avec la structure électronique des atomes.

La notion de loge d'ordre 1. — Envisageons un système d'électrons par exemple. Supposons qu'il soit dans un état à projection de spin bien définie et soit p le nombre des électrons de spin $+(1/2)(h/2\pi)$ par exemple. Découpons l'espace en p volumes V_i connexes ne se recouvrant pas et recouvrant tout l'espace et tels que l'on puisse évaluer dans chacun d'eux la probabilité P_i de rencontrer un électron et un seul de spin $+(1/2)(h/2\pi)$.

Nous dirons que l'on a découpé l'espace en *loges d'ordre* 1 et de caractère $+1/2(h/2\pi)$ vis-à-vis de ce système. La même définition se transpose au spin $-1/2(h/2\pi)$. La quantité

$$\Omega = \sum_i P_i$$

est supérieurement bornée par la valeur p. Posons

$$\eta = \frac{p-\Omega}{p},$$

η est positif et nous lui donnerons le nom de *défaut de localisation* du découpage par rapport au système dans l'état envisagé.

Le découpage sera considéré d'autant meilleur que η est petit.

L'ensemble des découpages en loges ainsi définies est très vaste mais dans la pratique nous nous bornerons souvent à considérer des sous-ensembles en imposant aux découpages des propriétés supplémentaires suggérées, par exemple, par la symétrie de l'état étudié. Il deviendra alors généralement possible de trouver le (ou les) meilleur (s) découpage (s) d'un tel sous-ensemble c'est-à-dire celui (ou ceux) correspondant au minimum de η quand il existe.

(1) R. Daudel, *Comptes rendus* 237, 1953, p. 601.

Soit $\Psi(x_1, \omega_1, x_2, \omega_2, \ldots, x_j, \omega_j, \ldots, x_n, \omega_n)$ la fonction d'onde représentant le système dans l'état considéré on a

$$P_i = C_p^n p \int_{V_i} d\tau_1 \int_{\text{espace}-V_i} d\tau_2 \ldots d\tau_p \int_{\text{espace}} d\tau_{p+1} \ldots d\tau_n \times \int_{+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}} d\omega_1 \ldots d\omega_p \int_{-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}} d\omega_{p+1} \ldots d\omega_n \Psi^* \Psi.$$

Il est donc facile de calculer les P_i correspondant à un jeu donné de V_i, donc d'évaluer η. De ce point de vue, nous avons discuté deux états triplets de l'hélium.

Le premier état triplet de l'hélium. — Il est bien représenté par la fonction (²)

$$\Psi(r_1, r_2) = s\, e^{-Z's}\, \text{sh}\, ct,$$

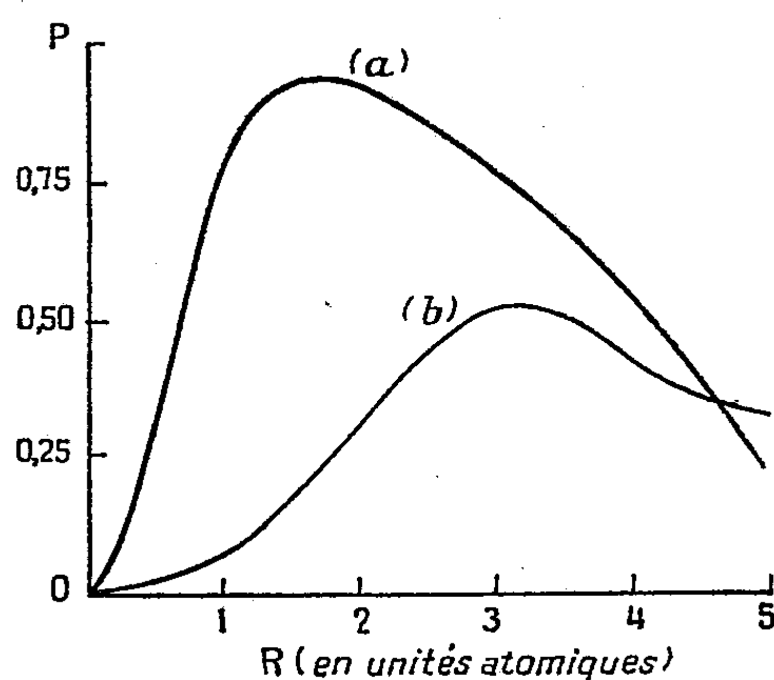
avec

$$s = \frac{r_1 + r_2}{a_0}, \qquad t = \frac{r_1 - r_2}{a_0}, \qquad Z' = 1{,}374, \qquad c = 0{,}825, \qquad a_0 = 0{,}53\ \text{Å}$$

Adoptons le cas où les deux électrons ont le spin $+1/2$ $(h/2\pi)$. La symétrie du problème suggère ici deux découpages distincts : soit un plan passant par le noyau, soit une sphère de rayon R concentrique au noyau. Dans les deux cas on définit deux loges où

$$P_1 = P_2 = P.$$

Dans le cas du découpage plan on trouve $P = 0{,}5$; $\eta = 0{,}5$. La courbe *a* de la figure 1 montre la variation de P avec R pour le découpage sphérique. Il existe pour P un maximum ($P = 0{,}93$ pour $R \# 1{,}7 a_0$) donc pour η un minimum (0,07).



Ce minimum étant plus petit que dans le cas du découpage plan, il s'ensuit que de tous les découpages considérés, la sphère de rayon $R = 1{,}7 a_0$ donne le meilleur.

(²) E. A. HYLLERAAS. *Z. Phys.*, 54, 1929, p. 347.

Un autre état triplet de l'hélium. — Envisageons maintenant l'état triplet de projection de spin $+h/2\pi$ représenté par la configuration antisymétrisée $(2s)(2p_z)$. Adoptons des fonctions hydrogénoïdes avec $Z = 1,65$. On trouve pour le découpage plan (perpendiculaire à l'axe des z) $P = 0,78$ et $\eta = 0,22$. La courbe b de la figure 1 montre que dans le cas du découpage radial la grandeur P ne dépasse pas 0,52. Ici c'est donc le découpage plan qui est le meilleur.

Conclusion. — Dans le cas du premier état triplet qui correspond classiquement à un électron K et à un électron L nous avons été conduits à partager l'espace à l'aide d'une sphère et l'on peut associer l'espace intérieur à cette sphère à la couche K et l'espace extérieur, à la couche L. Dans le second état correspondant à deux électrons L nous avons été conduits à couper l'espace par un plan. Ce fait est en accord avec l'existence d'une seule couche qui se sépare en deux loges. Dans le premier cas la corrélation radiale prédomine. Dans le second c'est la corrélatiou angulaire. Il y a là un moyen de définir la notion de couche à partir de n'importe quelle fonction d'onde et notamment à partir de la fonction d'onde exacte. Cette notion apparaît ici sous un aspect qui n'est pas sans rapport avec celui qui a été considéré ailleurs ([3]) On sent aisément qu'il doit être possible d'étendre ce procédé au cas d'un atome quelconque.

ULTRASONS. — *Sur les actions mécaniques exercées sur des obstacles par les ultrasons.* Note de MM. **René Lucas** et **Ercole Grossetti**, présentée par M. Jean Cabannes.

Lorsque des ondes ultrasonores progressives planes se réfléchissent sur une paroi de pouvoir réflecteur énergétique r, elles exercent sur celle-ci, par unité de surface, un effort normal N et un effort tangentiel T de valeurs

$$N = (1 + r)\, w \cos^2 i, \qquad T = (1 - r)\, w \sin i \cos i,$$

i désignant l'angle d'incidence et w la densité d'énergie des ondes.

L'objet de cette Note est de signaler quelques résultats expérimentaux destinés à contrôler diverses conséquences de ces relations. En particulier il est facile de comparer les actions exercées sur un obstacle parfaitement réfléchissant ($r = 1$) de forme déterminée, avec celles exercées sur un obstacle de forme identique mais dont le pouvoir réflecteur a été rendu nul.

En utilisant les ondes ultrasonores de petite longueur d'onde (1 mm) se

([3]) R. Daudel, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 886; H. Brion et S. Odiot, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 616; S. Odiot, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1399.

propageant dans l'eau le passage d'un type d'obstacle à l'autre peut se faire en recouvrant la surface métallique polie et mince d'un objet creux (garni intérieurement par de l'air) à l'aide d'une couche de stéarine ou de paraffine dont l'épaisseur est d'environ 1 mm.

On peut dès lors comparer les actions mécaniques subies par ces obstacles placés dans le champ d'ondes ultrasonores progressives en se servant d'une balance de torsion suivant la méthode de P. Langevin. Dans les conditions expérimentales utilisées, la fréquence des ondes était $\nu = 1,496.10^6/\mathrm{s}$ et la densité d'énergie $W = 3,27\ \mathrm{ergs/cm^3}$.

Les obstacles utilisés ont été un disque plan, un cône de révolution, un dièdre et une sphère. Les orientations étaient telles que l'axe ou le plan de symétrie renfermaient la direction de propagation des ultrasons. Les dimensions des obstacles étaient d'environ 20 fois la longueur d'onde des ultrasons.

Dans le cas du disque plan, l'expérience a montré que le revêtement de la surface par de la stéarine sous 1 mm d'épaisseur avait pour effet de réduire presque de moitié (à 8 % près) la force exercée normalement à la surface par les ondes ultrasonores. Ce résultat montre qu'un tel revêtement a un pouvoir réflecteur voisin de $r = 0$ sous incidence normale.

Dans le cas du cône de révolution (sommet tourné vers la source), si l'on désigne par S la surface de base et par α le demi-angle au sommet du cône l'application des relations en N et T donne la valeur de la force exercée.

$$F = \varpi S[1 + r(\sin^2\alpha - \cos^2\alpha)].$$

Il en résulte que si $\alpha = \pi/4$ la force exercée ne dépendra pas de la présence du revêtement de pouvoir réflecteur r. Cette conclusion, aux erreurs d'expérience près, s'est trouvée parfaitement vérifiée. Une expérience analogue faite avec un obstacle en forme de dièdre (angle d'ouverture $\pi/2$) a fourni la même observation à 1 ou 2 % près.

Dans le cas d'un obstacle de forme sphérique de rayon a la force exercée, de valeur $F = \pi a^2 \varpi$ (lorsque le pouvoir réflecteur est égal à l'unité), peut être évaluée après revêtement de la surface à condition de faire l'hypothèse que le pouvoir réflecteur r ne dépend pas de l'angle d'incidence i. On retrouve alors la valeur $F = \pi a^2 \varpi$ indépendante de r et par conséquent valable si $r = 0$.

L'accord entre les prévisions du calcul et l'expérience est dans ce dernier cas un peu moins bon (environ 10 % d'écart).

Eu égard aux difficultés expérimentales l'ensemble de ces résultats peut être considéré comme constituant une confirmation des relations exprimant l'influence de l'incidence et du pouvoir réflecteur dans les relations donnant l'effort normal et l'effort tangentiel.

MAGNÉTISME. — *Sur la susceptibilité magnétique de quelques noirs de carbone.* Note de M. ANDRÉ MARCHAND, présentée par M. Paul Pascal.

Guha et Roy ([1]), Ganguli et Krishnan ([2]), à la température ordinaire, ont trouvé pour valeurs des susceptibilités magnétiques parallèle ($\chi_{\parallel}$) et perpendiculaire ($\chi_{\perp}$) aux plans des noyaux du cristal de graphite : $\chi_{\parallel} \# -0,5.10^{-6}$ et $\chi_{\perp} \# -22.10^{-6}$. Ils ont également étudié la variation de l'anisotropie avec la température ([2]). La grande anisotropie du graphite est attribuée aux électrons π qui sont considérés comme complètement libres [diamagnétisme de Landau ([3]), ([4])]. Miwa ([5]) a, d'autre part, étudié la susceptibilité des microcristaux de graphite dans diverses sortes de carbones « amorphes ».

On doit s'attendre à voir cette anisotropie, due aux électrons libres, diminuer avec les dimensions des cristaux de graphite jusqu'à atteindre une valeur voisine de l'anisotropie des composés aromatiques, tels que naphtalène, anthracène, coronène, etc.

Il nous a paru intéressant d'aborder cette question en prenant comme matière première les noirs de carbone.

On peut schématiquement dire que les noirs de carbone sont constitués de cristallites de graphite en forme de cylindres, de hauteur L_c et de diamètre L_a, obtenus par l'empilement de plans à structure graphitique régulière, l'axe du cylindre étant perpendiculaire à ces plans, et ces cristallites étant entassés de façon absolument désordonnée pour former des grains ellipsoïdaux ([6]), ([7]), ([8]).

Les dimensions L_a et L_c sont mesurées à partir de l'élargissement des raies graphitiques dans le diagramme de rayons X des noirs de carbone.

On a montré ([9]), ([10]) que le chauffage à une température T d'un noir de carbonne donné entraîne une augmentation de L_a et L_c qui atteignent des valeurs ne dépendant que de T.

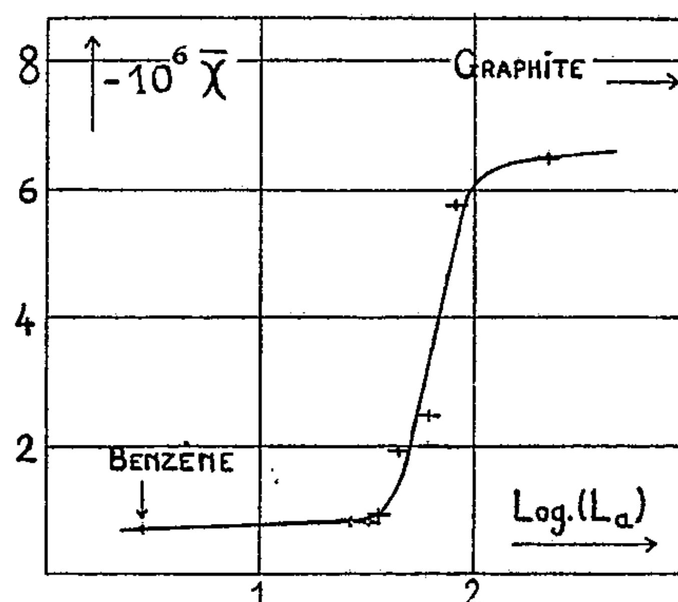
Nous disposons d'une gamme de produits constitués de cristallites de graphite dont les diamètres (L_a) varient de 20 Å à 200-250 Å. La valeur de L_a, c'est-à-dire

---

([1]) *Ind. J. Phys.*, 8, 1934, p. 345.
([2]) *Proc. Roy. Soc. London*, 177, 1936, p. 168.
([3]) *Z. Phys.*, 64, 1930, p. 629.
([4]) STONER, *Proc. Roy. Soc. London*, A 152, 1935, p. 672-692.
([5]) *Sc. Reports of the Tohoku University*, 23, 1934, p. 242.
([6]) BISCOE et WARREN, *J. Appl. Phys.*, 13, 1942, p. 364.
([7]) COHAN et WATSON, *Rubber Age* (N. Y.), 68, 1951, p. 687.
([8]) *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 3, 1949, p. 34-65.
([9]) R.-E. FRANKLIN, *Proc. Roy. Soc. London*, 209, 1951, p. 196.
([10]) SCHAEFFER, SMITH et POLLEY, Communication à la *Division of gas and fuel-Chemistry de l'American Chemical Society*, Atlantic City, 1952.

la largeur des plans graphitiques dans le cristal, est en relation directe avec la susceptibilité et l'anisotropie magnétique de ces corps.

Résultats expérimentaux. — Les divers échantillons de noirs que nous avons étudiés magnétiquement ont été purifiés de façon variable, suivant leur état initial (traitement à l'acide chlorhydrique ou au chlore pour éliminer le fer et ses oxydes ferro ou paramagnétiques, et dégazage sous vide vers 900°C pour éliminer l'oxygène absorbé). Ils ont été placés, toujours sous vide, sur la balance de Gouy-Pascal, à la température ordinaire. Les résultats, aussi bien pour divers échantillons du même noir que pour des noirs différents ayant la même valeur de L_a, sont concordants.



La courbe et le tableau donnent les valeurs que nous avons trouvées de la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$ par gramme, en fonction de L_a et $\text{Log}(L_a)$ respectivement. Elles sont encadrées par les valeurs généralement admises pour le benzène et le graphite.

Noir.	L_a ([b]) (Å)	$-10^6\bar{\chi}$ ([c]).
Benzène	2,8	0,7
Supercarbovar	19	0,8
» dégazé ([a])	(27)	0,84±0,04
Sterling SO	23	0,78
Sphéron 6	23	0,73
Sterling SO dégazé ([a])	(32,5)	0,84±0,02
Sphéron 6 dégazé ([a])	32,5	0,85±0,02
P 33	28	0,93
P 33 dégazé ([a])	36	0,93±0,03
Sphéron 6 chauffé à 1 500° et dégazé	45	1,95±0,05
Shawinigan	47,5	2,02
P 33 chauffé à 1 500° et dégazé	62	2,46±0,05
Sphéron 6 chauffé à 2 700° et dégazé	82	5,77±0,03
Thermax chauffé à 3 100° et dégazé	200-250	6,5 ±0,03
Graphite ([1]), ([2])	∞	7,7

([a]) Le dégazage implique un chauffage vers 900°.

([b]) Les valeurs de L_a ne sont guère connues à mieux que 10 % environ. Les valeurs entre parenthèses sont encore moins précises.

([c]) La faible précision des mesures est due essentiellement aux difficultés de tassage homogène de ces corps. Aucune précision n'a été indiquée pour les noirs non dégazés puisqu'ils contiennent une quantité inconnue d'oxygène absorbé.

Le désir d'interpréter théoriquement cette courbe nous conduit à calculer les anisotropies magnétiques à partir des susceptibilités moyennes, et à étudier leur variation avec la température, étude expérimentale qui est actuellement en cours.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'oxydation sélective d'un monocristal de laiton α.* Note (*) de M. **Noboru Takahashi**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On prépare un monocristal de laiton α par évaporation successive dans le vide, de cuivre et de zinc sur une surface clivée de NaCl, et on étudie par diffraction électronique les conditions d'oxydation sélective Cu_2O et ZnO. Un effet de réflexion multiple s'observe dans le cas de ZnO.

Il est bien connu que lorsqu'on chauffe certains alliages dans l'air, leurs composants peuvent s'oxyder sélectivement. Les conditions de cette oxydation dépendent de la température et de la pression.

Pour le laiton en particulier, c'est l'oxyde Cu_2O qui apparaît à basse température et l'oxyde ZnO qui se forme à haute température ([1]).

J'ai cherché à déterminer les modalités de ce phénomène en étudiant par diffraction électronique un monocristal très mince de laiton α. Ce monocristal a été préparé par évaporation successive sous vide (10^{-5} mm Hg) de cuivre et de zinc, et condensation sur une surface fraîchement clivée de sel gemme porté à une température de 420° C. Après dissolution du support dans l'eau distillée, le film métallique obtenu, examiné par transmission, montre les taches de diffraction intenses provenant de la structure cubique à faces centrées du laiton α (*fig.* 1). La condition de température doit être strictement respectée, car si le support est chauffé à une température inférieure à 400° C, on n'obtient plus la structure unicristalline, mais seulement une structure fibreuse plus ou moins accentuée (à 350° C par exemple).

Le diagramme de la figure 1 montre également des taches supplémentaires (spots 1/6) qui sont dues à des mâcles submicroscopiques quand le film est incliné par rapport au faisceau d'électrons.

Si l'on prolonge l'action de l'eau au cours de la dissolution du support NaCl, on constate la formation de Cu_2O *monocristallin* dès la température ambiante; le même oxyde se forme aussi lorsque l'on chauffe l'échantillon à 300° C dans un vide déjà élevé (10^{-4} mm Hg), tel que celui qui règne dans le diffractographe électronique.

Entre l'oxyde Cu_2O et la phase cubique du laiton α existent les relations d'orientation suivantes (*fig.* 2) :

$$(001)\ Cu_2O\ //\ (001)\ \alpha \quad \text{et} \quad [100]\ Cu_2O\ //\ [100]\ \alpha.$$

(*) Séance du 18 janvier 1954.

([1]) S. Miyake, *Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Research*, Japon, 29, 1936, p. 167.

D'autre part, lorsqu'on chauffe dans l'air le monocristal de laiton α à une température plus élevée ($\geqq 500^\circ C$) l'oxyde de zinc ZnO *polycristallin* se forme. Dans le vide au contraire, l'oxyde ZnO apparaît à l'état *monocristallin* dès $450^\circ C$.

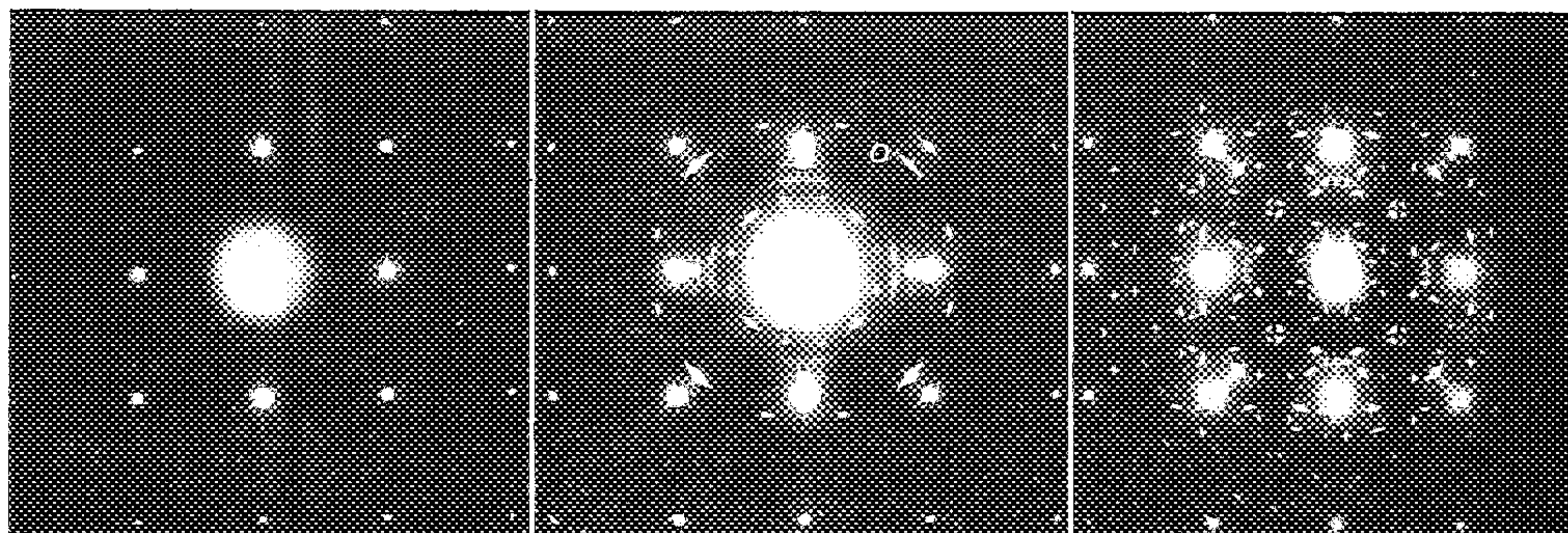


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1 : Monocristal de laiton α. Plan (001). — Fig. 2 : Cu_2O produit sur le plan (001) de laiton α. — Fig. 3 : ZnO produit sur le plan (001) de laiton α.

Le diagramme obtenu, reproduit sur la figure 3, est très complexe et présente un aspect remarquable. On y distingue de grosses taches de diffraction, disposées en carré, et qui proviennent de la phase α (*fig.* 1), et de nombreuses taches fines dues à ZnO.

L'orientation relative entre l'oxyde ZnO et le laiton α est la suivante :

$$(0001) \quad \text{ZnO} \,//\, (001) \quad \alpha \qquad \text{et} \qquad [11\bar{2}0] \quad \text{ZnO} \,//\, [110] \quad \alpha.$$

Il existe deux dispositions possibles correspondant à cette orientation, qui produisent les taches de diffraction électronique observées. De nombreuses taches fines de ZnO proviennent d'une réflexion multiple qui a lieu sur les faces cubiques de la phase α ; une construction géométrique assez compliquée permet de retrouver exactement toutes ces taches. Les interprétations détaillées seront données dans un autre Mémoire.

Il est intéressant de connaître, grâce à la diffraction électronique, les orientations relatives entre les oxydes Cu_2O et ZnO et le laiton α; ces orientations dépendent en effet du mécanisme de l'oxydation de la solution solide.

OPTIQUE. — *Biréfringence mécanique de hauts polymères thermoplastiques.* Note de M. André Winaver, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons étudié en fonction du temps, à contrainte et température constantes, la variation de la biréfringence mécanique d'éprouvettes de polyméthacrylate de méthyle et de polystyrol. Nous appellerons ces expé-

riences : mesures de fluage de la biréfringence. Les courbes de fluage se composent de deux parties : la première concerne l'éprouvette sous contrainte, la seconde son retour à l'état initial après suppression de la contrainte (recovery). Nous avons créé et mis au point un appareillage et une technique destinés au tracé de ces courbes dès l'instant d'application ou de suppression de la contrainte.

L'appareillage est constitué par une machine de mise sous contrainte (extension, compression, efforts alternés) fonctionnant à l'air comprimé, dont les organes actifs sont deux paires de tombacs. Nous avons vérifié que les courbes d'étalonnage (contrainte en fonction de la pression d'alimentation) en extension et en compression sont symétriques l'une de l'autre. On peut choisir le régime de mise sous contrainte, nous avons adopté celui qui se rapproche le plus possible de l'échelon unité d'Heaviside : la contrainte exercée passe presque instantanément de zéro à sa valeur finale.

L'éprouvette de matière plastique étudiée est placée dans un thermostat. Les biréfringences ont été mesurées par la méthode de Chaumont. Leurs lectures ont été enregistrées dans l'obscurité, à cadence rapide, en même temps que les battements d'un métronome, sur un magnétophone.

Nous avons d'abord constaté que c'est à la déformation géométrique plutôt qu'à la contrainte que la valeur limite de la biréfringence (1) est proportionnelle. La théorie de Neumann se vérifie donc expérimentalement beaucoup mieux que celle de Maxwell.

Nous avons ensuite mesuré en fonction de la température la constante photoélastique C_l (rapport de la valeur limite de la biréfringence à la déformation). La courbe de la figure 1 a été obtenue en extension avec une éprouvette de polystyrol recuit, éclairée par $\lambda = 0{,}589\ \mu$. Son inflexion est analogue à celle d'autres variations thermiques, telles que celles de la constante diélectrique (2).

Nous avons enfin relevé les courbes de fluage de la biréfringence. Nous avons alors retrouvé, confirmé et généralisé, les observations qu'avaient faites A. Cotton, G. Courtot et J. Guillemin (3). Suivant la température deux types différents de phénomènes sont observés (*fig.* 2 et 3). Nous avons interprété nos résultats en supposant ces hauts polymères thermoplastiques doués d'une structure à deux phases. La première, à comportement élastique, constituée par les molécules fortement polymérisées, formerait un squelette enfermant la seconde, à comportement plastique, formée des molécules moins polymérisées.

L'inflexion de la courbe de la figure 1 s'explique par un changement de

(1) Lorsque la déformation de l'éprouvette par écoulement purement visqueux est négligeable, c'est cette valeur de la biréfringence qui est employée en photoélasticité.

(2) R. Guillien, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 280.

(3) *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 313.

la répartition des contraintes entre ces deux phases : les molécules peu polymérisées se trouvent aussi bloquées quand la température devient assez basse.

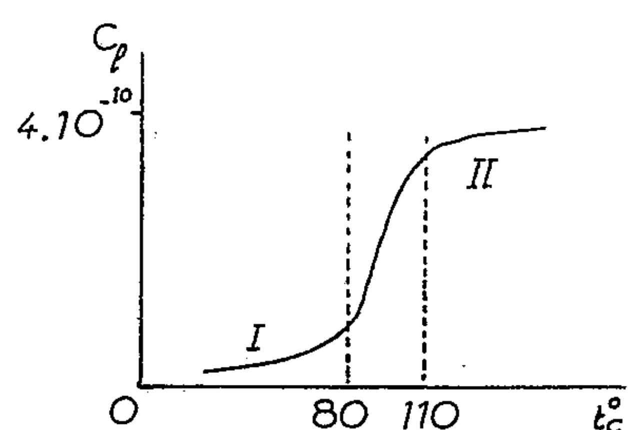


Fig. 1.

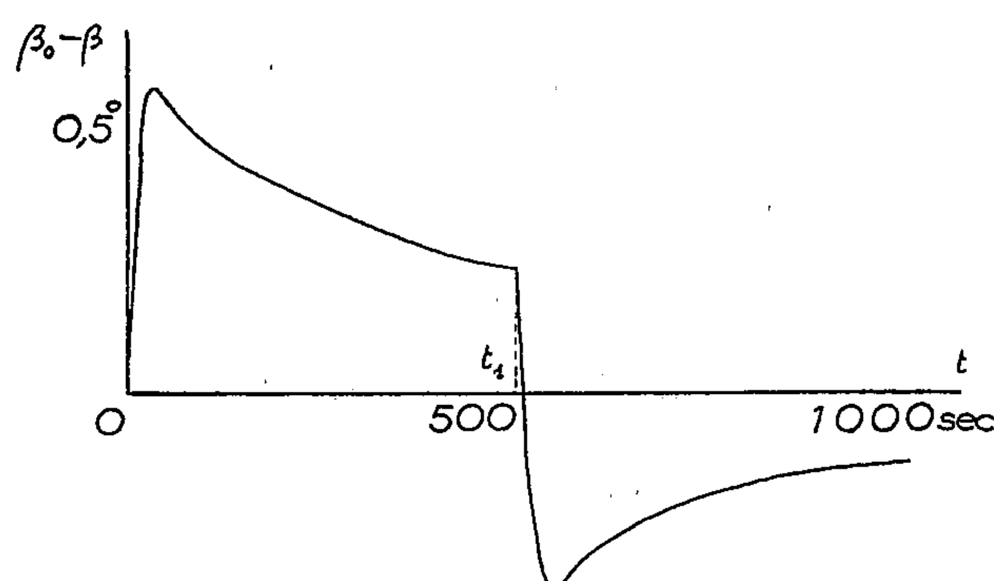


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation thermique de la constante photoélastique C_l du polystyrol en extension ($\lambda = 0{,}589\,\mu$) (C_l est défini comme rapport de la biréfringence à l'allongement.)

Fig. 2. — Variation, en fonction du temps, de la biréfringence mécanique β d'un échantillon de polystyrol (β_0 désigne la biréfringence initiale résiduelle). Contrainte : 250 g/mm² de $t = 0$ à $t_1 = 500$ s, puis nulle ensuite. $\lambda = 0{,}589\,\mu$. Température 22°C : région I sur la figure 1.

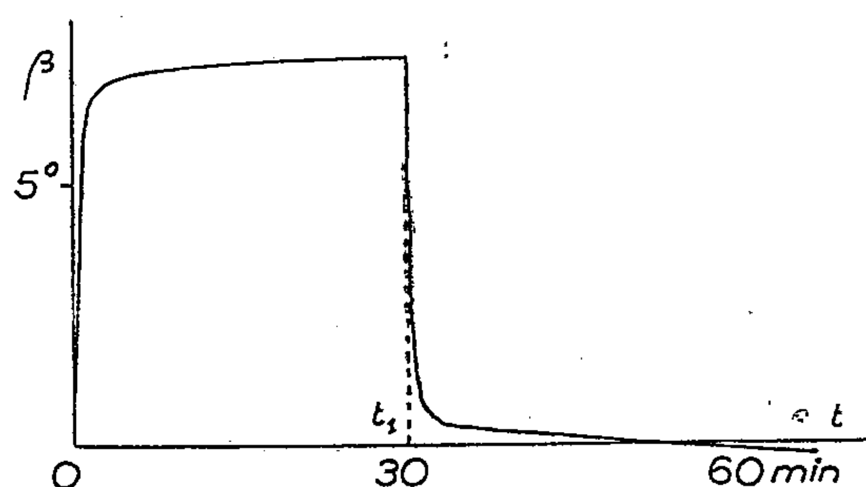


Fig. 3. — Variation, en fonction du temps, de la biréfringence mécanique d'un échantillon de plexiglass. Contrainte : 556 g/mm² de $t = 0$ à $t_1 = 30$ mn, puis nulle ensuite. $\lambda = 0{,}589\,\mu$. Température 43°C : région II sur la figure 1.

En attribuant à chacune de ces deux phases des effets photoélastiques de signes opposés et de temps de relaxation (réactivités) différents, nous avons pu donner de la variation des biréfringences en fonction du temps (*fig.* 1 et 2) une interprétation quantitative, en bon accord avec l'expérience, et qui paraîtra dans une publication ultérieure.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur les vibrations fondamentales de l'arsine.* Note de M. **Itaru Gamo**, présentée par M. Jean Cabannes.

Calcul des vibrations normales de AsH_3 à l'aide de la fonction potentiel de Urey-Bradley, compte tenu de l'anharmonicité.

Les fréquences normales adoptées dans le calcul pour AsH_3 et AsD_3 sont

celles estimées par Nielsen [1]. Le tableau suivant donne leurs nombres d'onde cm^{-1} et le type de vibration dans la notation de Placzek

	$\nu_1(A_1)$.	$\nu_2(E)$.	$\nu_3(A_1)$.	$\nu_4(E)$.
AsH_3	2209,2	2225,8	973,3	1012,1
AsD_3	1571,2	1582,4	696,3	718,6

Les constantes de force ont été calculées à partir de la fonction potentiel suivante, du type Urey-Bradley :

$$V = \sum_{i=1}^{3}\left[K' r\,\Delta r_i + \frac{1}{2}K(\Delta r_i)^2\right] + \sum_{i<j}\left[H' r^2\,\Delta\alpha_{ij} + \frac{1}{2}H(r\,\Delta\alpha_{ij})^2\right] + \sum_{i<j}\left[F' q\,\Delta q_{ij} + \frac{1}{2}F(\Delta q_{ij})^2\right],$$

où r est la distance interatomique de As—H, α l'angle H—As—H, q la distance H...H considérés dans la position d'équilibre; Δr, $\Delta\alpha$ et Δq sont les variations des grandeurs précédentes, mesurées à partir de la position d'équilibre; i, j représentent 1, 2, 3. K', K, H', H, F', F sont les constantes de forces cherchées. On a les relations :

$$K' + 2(1-\cos\alpha)F' = 0 \quad \text{et} \quad H' + F'\sin\alpha = 0.$$

On a admis que les angles $H—\widehat{As}—H$ ont pour valeur 90°, au lieu de 89°50' mesuré par Nielsen [1].

Les carrés Ω des pulsations des vibrations normales sont les solutions de l'équation séculaire de E. B. Wilson [2],

$$\mathbf{GF} - \mathbf{E}\Omega = 0$$

Dans le système de forces de valence, les matrices **G** et **F** ont les expressions suivantes pour les vibrations A_1

$$\mathbf{G} = \begin{vmatrix} \mu+\mu_0 & -2\mu_0 \\ -2\mu_0 & 2\mu+4\mu_0 \end{vmatrix}, \qquad \mathbf{F} = \begin{vmatrix} K+2F & F'+F \\ F'+F & H-\frac{1}{2}F'+\frac{1}{2}F \end{vmatrix}$$

et pour les vibrations E

$$\mathbf{G} = \begin{vmatrix} \mu+\mu_0 & \mu_0 \\ \mu_0 & 2\mu+\mu_0 \end{vmatrix}, \qquad \mathbf{F} = \begin{vmatrix} K+\frac{3}{2}F'+\frac{1}{2}F & -\frac{1}{2}(F'+F) \\ -\frac{1}{2}(F'+F) & H-\frac{1}{2}F'+\frac{1}{2}F \end{vmatrix},$$

μ et μ_0 désignent les inverses des masses des atomes H et As.

(1) V. M. Mc Conaghie et H. H. Nielsen, *Phys. Rev.*, 75, 1949 p. 633.
(2) *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 76.

On a calculé les valeurs suivantes des constantes de forces (en dynes/cm.10^5)

K.	H.	F'.	F.
2,56	0,34	0,177	0,118

Ces valeurs satisfont en même temps les équations pour AsD_3.

On en conclut qu'il existe une attraction entre H...H, dont une cause est peut-être le recouvrement entre le nuage électronique de chaque atome H et celui de la paire d'électrons libres de As (configuration 4s).

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude dans le proche infrarouge de la bande* OH *du mica.* Note de M[lles] **Anne-Marie Vergnoux**, **Simone Théron** et **Maud Pouzol** présentée, par M. Jean Cabannes.

L'étude de la transmission des cristaux dans le proche infrarouge permet, en opérant en lumière polarisée, d'obtenir quelques précisions sur la position des groupements OH ou des molécules d'eau dans la maille (1).

De telles mesures ont été faites pour une lame de mica muscovite de 300 μ d'épaisseur parallèle au plan de clivage facile (001). Le vecteur électrique est choisi parallèle soit à l'une soit à l'autre des lignes neutres, correspondant aux indices principaux n_g et n_m; pour l'échantillon considéré, l'axe binaire de ce cristal monoclinique est dirigé suivant n_g. La position des lignes neutres ne varie pas avec la longueur d'onde; tout au plus peut-il y avoir interversion des indices principaux n_g et n_m.

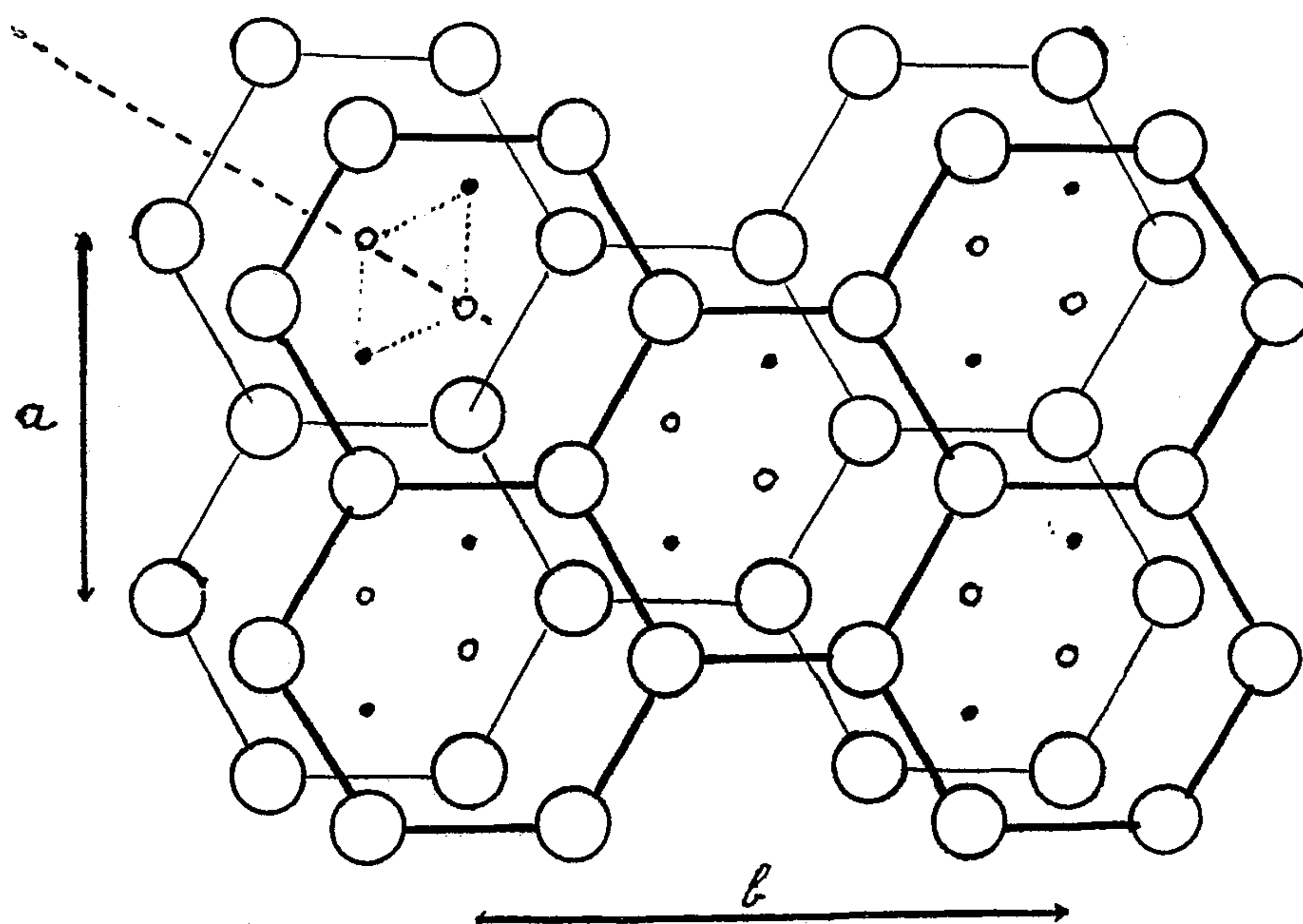
Les résultats des mesures de transmission sont, de plus confrontés, avec ceux des mesures de biréringence $n_g - n_m$, faites dans la même région spectrale; ces mesures sont effectuées par la méthode du spectre cannelé, à l'aide d'un compensateur de Bravais, associé à un spectromètre à prismes de quartz, avec une précision de 1 à 2 %. La valeur moyenne de la biréfringence varie peu du visible à 2 μ; elle augmente de 0,0054 à 0,0056, puis décroît assez rapidement ensuite pour atteindre 0,0035 environ à la limite 2,2 μ atteinte par nos mesures.

Rappelons que des mesures antérieures directes (2) des indices du mica dans l'infrarouge ont montré que n_g et n_m devenaient égaux vers 2,5 μ. Des anomalies de biréfringence, notamment entre 1,4 et 1,9 μ accompagnent le dichroïsme des bandes d'absorption pour les deux directions indiquées. Les fréquences des groupes OH du mica sont à 2,74 μ pour la fondamentale, 1,42 μ pour l'harmonique 2. Ces bandes sont fines, non déplacées par rapport à celles d'un oscillateur « libre » tel que le groupe OH d'un alcool primaire en solution diluée. Aucun déplacement ni élargissement de la bande n'est obser-

(1) A. M. Vergnoux, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, n° 9.

(2) J. Geisse et J. Lecomte, *Bull. Soc. Minéralogie*, 67, 1944, p. 420.

vable ici comme dans le cas d'une liaison hydrogène. On doit en conclure à une relative indépendance du groupe OH vis-à-vis des atomes voisins. L'orientation de OH dans le cristal est par contre définie, l'intensité de la bande suivant n_g étant bien plus grande que suivant n_m. D'après la théorie de Mulliken et Mecke, et en ne considérant que l'anharmonicité électrique, l'intégrale $A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} K\,d\nu$ (K, coefficient d'absorption; ν, nombre d'ondes) est proportionnelle au carré du moment partiel, $[\mu_{0v}]$, relatif à la transition quantique o, v; μ_{0v} est lui-même une fonction linéaire, à coefficients déterminés par les caractéristiques du groupe OH, du moment électrique μ_0 et de ses dérivées $(\partial\mu/\partial\rho)$, $(\partial^2\mu/\partial\rho^2)$, ...,



Structure du mica projetée sur le plan (001).
○ oxygène, o oxhydrile, ● aluminium

prises pour la valeur $\rho = 1$ (ρ, rapport de la distance r des noyaux à leur distance d'équilibre r_0). Si la vibration s'effectue suivant OH, le rapport $\sqrt{A_m/A_g}$ pour les aires des bandes suivant n_g et n_m donne la tangente de l'angle θ que fait la projection de OH dans le plan de clivage avec l'axe binaire; on trouve $\theta \# 31°$. Si l'on se reporte à la structure du mica [W. W. Jackson et J. West (3)], on peut orienter cette direction par rapport à la maille. Sur la figure sont représentées deux couches hexagonales d'oxygène, projetées sur le plan (001), la deuxième dérive de la première par un « glissement » dans son plan de $(a/3) = 1,72$ Å dans une direction à 30° de b, suivi d'une translation

(3) *Zeits. f. Kristall.*, 76, 1931, p. 211.

de 2,2 Å normalement à son plan. Les oxhydriles sont au centre des hexagones et deux atomes d'aluminium, placés entre les deux couches, seraient liés à deux OH de deux couches différentes. D'après notre résultat, la direction OH se projette comme la diagonale du losange 2Al, 2OH. C'est aussi la direction du « glissement ».

Une hypothèse plausible est que les OH sont situés suivant cette diagonale dans l'espace; il faudrait une étude dans un plan perpendiculaire au plan de clivage pour le vérifier. Quoi qu'il en soit, les positions des atomes voisins laissent un espace lacunaire suffisant pour placer l'hydrogène, situé lui-même à 1 Å de l'atome d'oxygène. Il reste que, dans cette position, l'atome d'H est relativement voisin des oxygènes du groupement SiO_4 (distances qui ne dépassent guère 2 Å); dans bien des cas de liaison hydrogènes intermoléculaires (par exemple pour l'alcool méthylique) les distances H...O sont de cet ordre et la vibration OH est nettement perturbée.

Mais il est certain, suivant une remarque de Gordy, que ce ne sont pas seulement les positions respectives de l'hydrogène et d'un oxygène voisin qui importent, mais aussi le partenaire de l'oxygène situé du côté opposé à l'hydrogène, et dont la liaison avec l'oxygène détermine l'atmosphère électronique. Dans le cas présent les O voisins de H sont très fortement liés à Si; on sait par de nombreuses preuves d'ordre minéralogique et spectroscopique que le groupe SiO_4 se comporte comme un bloc très rigide qui garde ses caractéristiques dans tous les silicates, ce qui expliquerait peut-être la relative « neutralité » des oxygènes de ce groupement vis-à-vis de l'hydrogène voisin.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la désintégration du radium.* Note de M. **Radha Raman Roy** et Mlle **Marie-Louise Goes**, transmise par M. Émile Henriot.

Des expériences récentes ([1]), ([2]), ([3]) sur la structure fine des particules α émises au cours de la désintégration du ^{226}Ra, ont indiqué l'existence d'un rayonnement γ intense de 185 keV et d'un rayonnement plus faible d'environ 600 keV.

Le premier état excité du ^{222}Rn de 185 keV, donne également naissance à plusieurs électrons de conversion ([4]), ([5]). Une certaine incertitude existe

([1]) S. Rosenblum, M. Guillot et G. Bastin-Scoffier, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 191.

([2]) G. Bastin-Scoffier, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 945.

([3]) F. Asaro et I. Perlman, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 129.

([4]) J. M. Cork, C. E. Branyan, A. E. Stoddard, H. B. Heller, J. M. Leblanc et W. J. Childs, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 681.

([5]) C. Victor, J. Teillac, P. Falk-Vairant et G. Bouissières, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 565.

concernant le rayonnement γ de 600 keV, notamment pour ce qui est de son intensité.

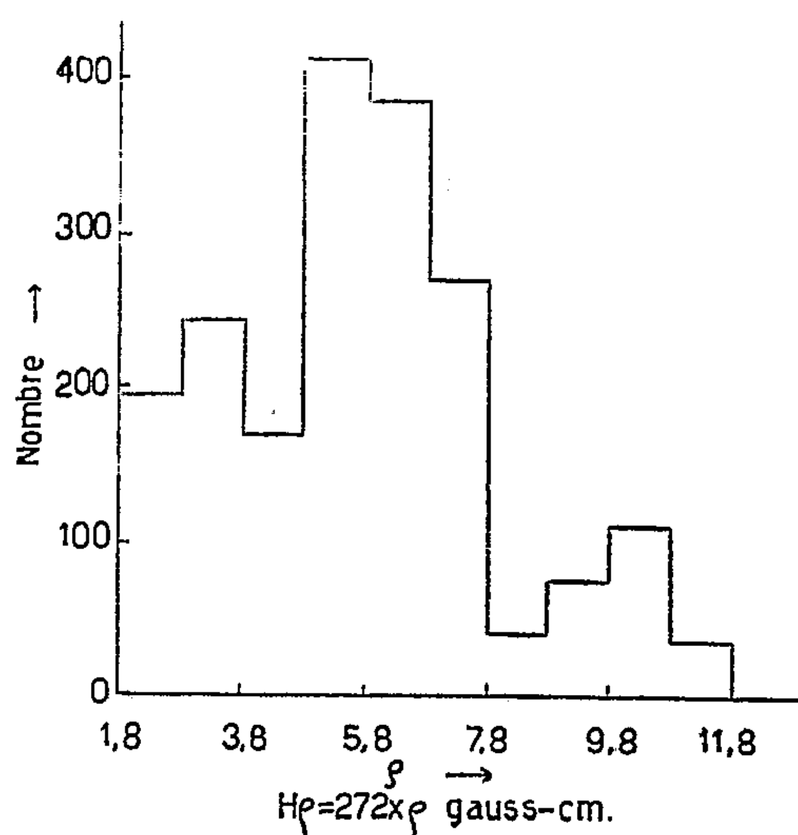
L'expérience actuelle a été entreprise dans le but d'étudier :

a. l'intensité des électrons de conversion, et

b. la distribution angulaire des corrélations α-électron de conversion.

Une chambre à diffusion a été utilisée pour cette expérience. Le radium, fraîchement séparé de ses produits de désintégration, fut déposé sur un fil très fin de nylon, fixé à travers la partie éclairée de la chambre. L'intensité de la source fut réglée de façon à donner en moyenne dix traces de particules α par éclair dont la durée est de 100 μs. Des bobines de Helmoltz (34 gauss/A) fournissent le champ magnétique nécessaire pour déterminer l'énergie des électrons. Le dispositif permettant la photographie des traces, est entièrement automatique, et synchronisé avec l'illumination (un éclair toutes les 15 s) et avec le champ magnétique.

Environ 6500 photos ont été prises, fournissant 62922 traces de particules α; 1934 traces d'électrons prenant origine au même point qu'une trace d'α ont pu être identifiées comme dues au phénomène de conversion interne.



La distribution d'énergie de ces électrons est donnée dans la figure. En tenant compte des énergies de liaison des électrons dans les diverses couches, le premier maximum (à gauche) et le deuxième maximum (au milieu) sont attribués respectivement à la conversion K et L + M + N d'un rayonnement γ de 188 ± 10 keV.

A cause de la proximité des énergies de liaison des couches L, M et N, les électrons de conversion de ces couches ne peuvent pas être séparés dans cette expérience. Le dernier maximum peut être attribué à la conversion K d'un

rayonnement γ de 663 ± 35 keV. La table suivante donne le nombre d'électrons de conversion par 100 désintégrations α.

Couche.	N° d'e⁻.	N° d'α.	N° d'e⁻ par 100 désintégrations α.
K (188 keV)	522	–	0,83
L + M + N (188 keV)...	1171	62 922	1,86
K (663 keV)	241	–	0,38

Si le nombre de particules α désintégrant vers le premier état excité du ^{222}Rn est de 6,4 % (²) du nombre total des désintégrations, alors nos résultats expérimentaux indiquent que la valeur du coefficient de conversion de la raie γ de 188 keV dans la couche K du radon est de 0,15.

La valeur théorique du coefficient de conversion K peut être déduite des tables de M. E. Rose, G. H. Goertzel, B. I. Spinrad, J. Harr et P. Strong (⁶). Pour les transitions 2^4 et 2^2 polaires électriques, elle est respectivement ~ 1 et 0,15.

Notre résultat expérimental est en accord avec cette dernière valeur. Nous en concluons que le moment angulaire du premier état excité du noyau de ^{222}Rn est 2. Ceci s'accorde également avec les observations générales de M. Goldhaber et A. W. Sunyar (⁷) et de G. Scharff-Goldhaber (⁸) des moments angulaires des noyaux pairs-pairs. On peut admettre que le rayonnement γ de 663 keV provient du deuxième état excité du ^{222}Rn. L'intensité des électrons de conversion de cette raie (de 0,38 %) est plus élevée que l'intensité de la raie α correspondante telle que la fournissent les mesures spectroscopiques (¹), (²).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'application de la méthode du poids des gouttes à l'étude de la variation de la tension superficielle en fonction du temps.* Note de Mlle **Marguerite Quintin** et M. **Paul Biro**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Lorsqu'on mesure la tension superficielle de certaines solutions, l'équilibre d'adsorption de la surface ne se réalise que très lentement; de telle sorte que la valeur σ obtenue à un instant quelconque θ après que la couche ait été créée est intermédiaire entre la tension statique θ_s et la tension dynamique θ_d.

L'étude de la variation de σ en fonction de θ conduit à la cinétique de la formation de la couche superficielle et doit permettre de mettre en évidence les facteurs essentiels qui conditionnent l'équilibre d'adsorp-

(⁶) *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 79.
(⁷) *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 906.
(⁸) *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 587.

tion (¹) : interactions entre les molécules du feuillet superficiel et celles de la masse liquide, affinité d'adsorption, longueur et flexibilité de la chaîne de la molécule dissoute, vitesse de diffusion. La manière de voir de De Donder introduite par R. Defay et I. Prigogine (²) dans l'étude de la tension superficielle doit pouvoir servir de guide dans l'interprétation des faits expérimentaux.

La question a déjà été abordée par un certain nombre d'auteurs (³) en utilisant la méthode de l'arrachement d'un anneau ou d'une lame. Mais il m'a paru intéressant de la reprendre en cherchant à appliquer la méthode du poids des gouttes. En effet, on peut faire varier aisément le débit en agissant sur la pression d'écoulement. Le temps t correspondant à l'écoulement d'un certain nombre n de gouttes (50 généralement) est mesuré au 1/5ᵉ de seconde près : d'où $\theta = t/n$. Il est indispensable que la pression pendant la chute des n gouttes de la même série reste constante.

L'appareil utilisé est représenté figure 1. Il est rempli par aspiration à travers le capillaire C. Les gouttes sont recueillies soit dans un vase à tare T, soit dans une tulipe à tige graduée. Le diamètre du réservoir V (6 cm environ) est très grand par rapport à celui du capillaire C (0.2 mm), de telle sorte que la variation de la hauteur h, après la chute des gouttes d'une même série, est négligeable. Les précautions habituelles aux mesures de tension superficielle sont prises de façon à réaliser toutes les conditions d'équilibre (mécanique, thermique, etc.) sauf celle d'adsorption : équilibrage de la température en thermostat, saturation du vase T en vapeur, vérification de la forme des gouttes à l'aide d'un viseur muni d'un micromètre oculaire, verticalité du tube capillaire et absence de trépidations. Avec un capillaire de 0,2 mm de diamètre intérieur, dont l'extrémité, dressée perpendiculairement à l'axe du tube, a 5 mm de diamètre, les gouttes sont normales jusqu'à des temps de formation un peu inférieurs à la seconde.

Dans ces conditions, les mesures sont parfaitement reproductibles. Pour toutes les solutions étudiées, les courbes de variations de la tension superficielle σ en fonction du temps θ de formation de la goutte ont même allure (*fig.* 2). Pour les débits très lents la courbe tend asymptotiquement vers une valeur qui correspond évidemment à la tension statique σ_s. Si l'on

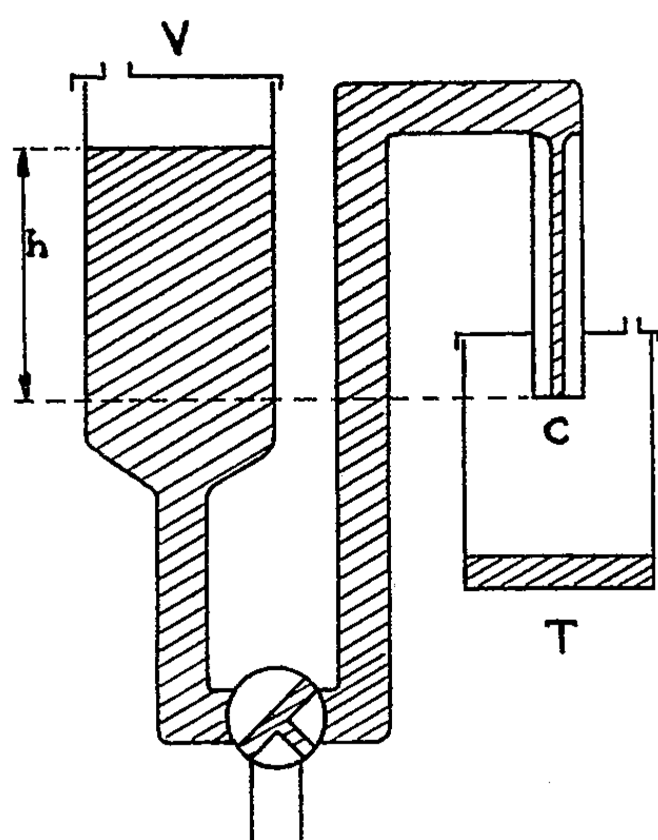
---

(¹) L'intérêt de la question a été signalé par R. Audubert, *Cours sur les propriétés électrochimiques des Colloïdes*, Publ. C. I. U. P., 1936.

(²) *Tension superficielle et adsorption*, Desoer, Liége, 1951.

(³) W. N. Bond et H. O. Puls, *Phli. Mag.*, 24, 1937, p. 864; A. Boutaric et P. Berthier, *J. Chim. Phys.*, 36, 1939, p. 1 ; A. Dognon et L. Gougerot, *J. Chim. phys.*, 40, 1943, p. 127; C. C. Addison, *Phil. Mag.*, 36, 1945, p. 73.

élimine les mesures faites à des débits trop rapides, pour lesquelles la loi de similitude n'est pas respectée, la courbe présente, pour les faibles valeurs de θ, une portion rectiligne. La valeur obtenue en prolongeant cette partie



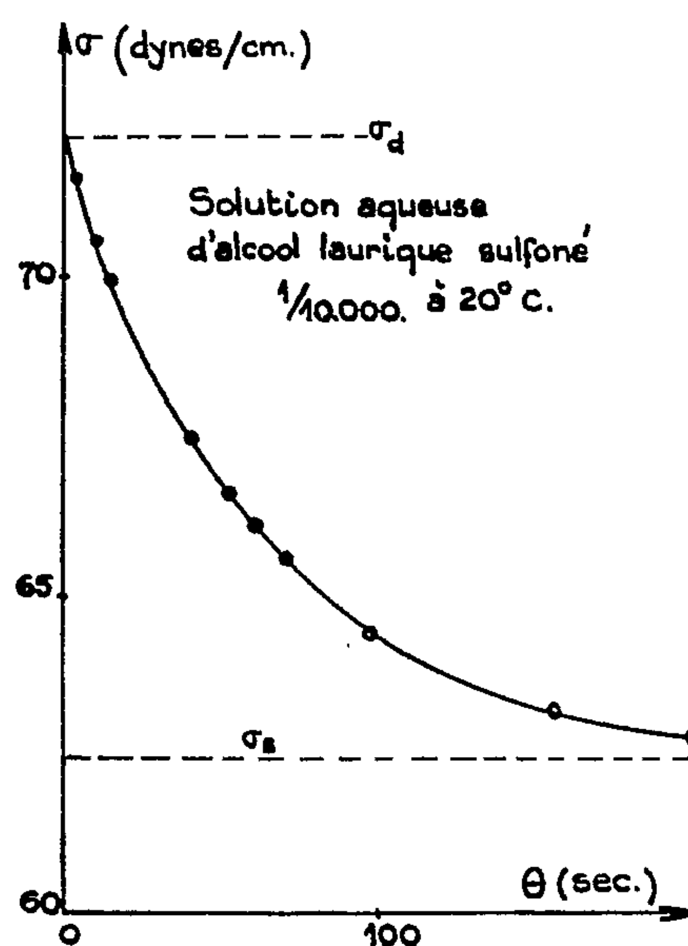


Fig. 2. — Solution aqueuse alcool laurique sulfoné 1/10 000 à 20°C.

rectiligne jusqu'à l'axe des ordonnées, se rapporte à une couche fraîchement formée, ayant même composition que la masse du liquide, c'est-à-dire dans laquelle il n'y a ni adsorption ni orientation privilégiée des molécules; elle représente donc, par définition, la tension dynamique σ_d

En résumé, l'étude de la tension superficielle en fonction du temps peut être faite par la méthode du poids des gouttes, la condition essentielle à réaliser étant d'opérer à pression d'écoulement constante.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la caractérisation ternaire d'un charbon ou mélange de charbons, au point de vue du réglage des foyers automatiques.* Note de MM. **Marcel Véron** et **Jean Lévêque**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les mélanges de charbons ayant en commun les mêmes indices de matières volatiles, de gonflement au creuset et de gonflement au dilatomètre brûlent sur une grille dans des conditions comparables.

Le réglage des foyers automatiques à chaîne ou à poussoirs multiples est difficile, essentiellement parce que, à une première zone de combustion « underfeed » où l'air traverse d'abord une couche non enflammée, succède

une zone de combustion « overfeed » où l'air rencontre directement la couche enflammée, ces deux zones fonctionnant suivant des lois entièrement différentes.

Dans la première zone qu'aborde le combustible, l'épaisseur en combustion, le champ chimique et le taux de combustion (masse brûlée par mètre carré de grille et par heure) dépendent de la nature du combustible et de son calibrage, de la température de l'air et de sa densité de flux (volume normal traversant par mètre carré de grille et par heure). Pour les charbons maigres, le taux de combustion local varie avec le débit d'air, suivant une courbe en cloche aboutissant à un point d'arrêt par extinction.

Dans la deuxième zone où passe ensuite le combustible, l'épaisseur en combustion part de la valeur établie dans la zone précédente; le champ chimique et le taux de combustion ne dépendent plus que de cette épaisseur, de sa compacité et du débit d'air unitaire livré à la deuxième zone. Pour tous les charbons, le taux de combustion local varie avec le débit d'air, suivant une droite radiale sans point d'arrêt.

Les longueurs et aires respectives des deux zones sont fixées par la pente du front d'inflammation, dont nous avons établi qu'elle égale le rapport de la vitesse de propagation de l'inflammation à la vitesse d'entraînement du charbon.

Les températures et débits d'air étant fixés dans les deux zones, ainsi que le calibrage et la vitesse d'avancement du combustible, ce réglage péniblement obtenu n'est plus valable si l'on change le combustible : champ chimique et taux de combustion deviendront différents.

Pour que plusieurs combustibles ou mélanges de combustibles soient justiciables d'un même réglage, il faut d'après ce qui précède (et il suffit) qu'ils réalisent la même vitesse de propagation et la même épaisseur en combustion dans le processus « underfeed ».

La détermination expérimentale de ces facteurs étant assez délicate et hors des essais pratiqués, nous avons recherché des critères simples équivalents, ou plus exactement un ensemble de critères dont la détermination soit usuelle et facile, et dont l'identité pour deux combustibles ou mélanges de combustibles garantisse l'identité des deux caractéristiques précitées de la combustion.

Nous avons donc défini expérimentalement divers mélanges de combustibles réalisant une valeur pratiquement identique pour un, deux, ou trois des indices suivants : matières volatiles (MV), gonflement au creuset (GC), gonflement au dilatomètre Andibert équipé d'un enregistreur spécialement adapté (GD). Puis nous avons mesuré la vitesse de propagation et l'épaisseur en combustion « underfeed » dans ces différents mélanges.

Nous avons constaté que l'identité de l'un ou de l'autre des indices de gonflement laisse une très grande dispersion des propriétés en cause ;

l'identité des indices de matières volatiles fixe à 20 % près la vitesse de propagation pour un débit d'air donné; l'identité supplémentaire d'un des deux indices de gonflement laisse cette marge presque intacte; mais l'identité simultanée des trois indices de matières volatiles et de gonflement identifie pratiquement la vitesse de propagation et (avec une approximation suffisante) l'épaisseur en combustion.

Ainsi, dans nos conditions expérimentales (air à 20°C, grains de 10/20 mm), un mélange à 47 % de Faulquemont, 32 % de Marles, 21 % d'Ostricourt (MV, 35,2 % sur pur; GD, — 20 %; GC, 1,5; eau, 2,96 %; matières minérales sur sec, 6,05 %; P_{cs} sur sec, 7 770 kcal/kg) et un mélange à 23 % de Bruay, 55 % de Faulquemont, 22 % d'Ostricourt (MV, 35 % sur pur, GD, — 20 %; GC, 1; eau, 3,24 % ; matières minérales sur sec, 6,65 %; P_{cs} sur sec, 7 563 kcal/kg) admettent pratiquement la même vitesse de propagation, égale à 0,308 ± 0,005 m/h pour le débit d'air unitaire de 4,180 m³/m²h, par exemple.

La vitesse de propagation et l'épaisseur en combustion « underfeed » étant, toutes choses égales, liées à la composition du mélange, on peut (sous réserve d'essais ultérieurs) en déduire que les trois indices étudiés sont suffisants pour caractériser entièrement cette composition. Mais ils sont tous trois nécessaires.

La vieille classification de Grüner est basée exclusivement sur l'indice de matières volatiles; la classification de l'Afnor introduit en plus l'indice de gonflement au creuset (pour les charbons d'origine, à l'exclusion des mélanges).

Dans les cas où une précision plus grande est désirable (au prix d'une certaine complication), il faudrait faire intervenir, en sus, l'indice de gonflement au dilatomètre : ceci rejoint et généralise (pour les mélanges, et pour MV > 30 %) une proposition récente, tendant à l'adoption d'un système international de classification « scientifique » des houilles d'origine.

Si elles sont abondantes et très différenciées, les matières minérales peuvent troubler l'identité des facteurs caractéristiques de la combustion. Pour certains mélanges maigres, nous avons observé que la vitesse de propagation en fonction du débit d'air offre parfois un point d'inflexion sur sa branche descendante, et même une remontée avant l'extinction : ce qu'explique très probablement le collage des morceaux par les cendres fondues, aux très fortes allures.

MAGNÉTO CHIMIE. — *Sur le comportement magnétique des ions cobaltique, ferrique et chromique coordonnés.* Note de MM. **Nicolas Perakis**, **Jules Wucher** et **Triphon Karantassis**, présentée par M. Gaston Dupouy.

1. Selon les théories en cours, l'ion cobaltique coordonné est diamagnétique,

alors que l'on admet pour l'ion libre Co^{+++} le moment 4,90 d'un spin à quatre électrons.

L'expérience est moins nette dans ses résultats plutôt inconsistants et fragmentaires. Si dans le cas spécial des cyanures, $Co(CN)_6K_3$ par exemple, l'ion cobaltique coordonné est diamagnétique (1) $\chi_M = -18.10^{-6}$, dans d'autres complexes il semble être paramagnétique, et dans CoF_3 l'ion Co^{+++}, supposé libre, se comporte anormalement (2).

2. Ici, l'ion cobaltique est étudié comparativement avec les ions chromique et ferrique, à l'état de complexe $K_3M(C_2O_4)_3.3H_2O$. Les trois oxalates, préparés par l'un de nous, étaient *magnétiquement purs*. Une étude cryomagnétique de ces composés est résumée dans le tableau ci-après.

Substance.	T.	$\chi_M.10^6$.	Θ.	C_A.	p_m.	p_t.
$K_3Cr(C_2O_4)_3.3H_2O = 487,4$	289,1	6 190				
	274,3	6 507				
	249,5	7 145				
	197	9 017	− 1	1,837$_0$	3,84	
	94	19 325				
	87	20 734				3,87
	84	21 319				
Mesures effectuées à Leyde à l'aide d'un appareil Sucksmith (précision 1 % environ)	20,3	85 300				
	18,0	96 500	− 1	1,85	3,8$_5$	
	16,0	111 100				
$K_3Fe(C_2O_4)_3.3H_2O = 491,2$	288,1	14 477				
	274,0	15 228				
	249,5	16 786				
	209	19 880	0	4,226	5,82	5,92
	199	20 917				
	89	47 631				
	88	88 255				
$K_3Co(C_2H_4)_3.3H_2O = 494,3$	291,3	440				
	290,7	435				
	250	534	−79	0,230	1,3$_6$	4,90
	201	643				
	88	1 275				

T, température en degrés absolus; χ_M, coefficient d'aimantation moléculaire mesuré (diamagnétisme du reste de la molécule : -175.10^{-6}); Θ, point de Curie; C_A, constante de Curie atomique; p_m, moment mesuré et p_t moment théorique de spin, exprimés en magnétons de Bohr.

3. Le ferri- et le chromioxalate ont les caractéristiques essentielles des liaisons ioniques : constante du champ moléculaire et contribution orbitale

(1) N. Perakis et T. Karantassis, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1759.

(2) P. Henkel et W. Klemm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 222, 1935, p. 73.

nulles, moment voisin de la valeur théorique de spin, isotropie magnétique ([3]). Ce sont des composés du type « alun de chrome » quantitativement représenté dans la théorie des champs cristallins ([4]).

Ces deux complexes sont très stables à la température ordinaire. Étudié jusqu'à 16°K, modérément magnétique, $K_3Cr(C_2O_4)_3.3H_2O$ pourrait servir d'étalon thermométrique pour les basses températures.

4. Le cas du cobaltioxalate est plus difficile à interpréter à cause du paramagnétisme *variable* observé. Le moment $1,4 (p_s = 4,90)$ indique nettement que ce complexe est covalent. Il évoque une configuration à un électron non compensé, qui dans la théorie de Pauling est celle des tons coordonnés tétra- et divalent (liaisons de coordination octaédriques d^2sp^3, les mêmes que pour le chromioxalate qui, lui, demeure, théoriquement aussi, ionique), la configuration de ce dernier étant plutôt instable. Cette interprétation impliquerait une évolution du complexe selon le processus $2Co^{III} \rightleftharpoons Co^{II}Co^{IV}$ (formule chimique doublée), qui le rendrait relativement peu stable. En fait, des mesures effectuées à 19 mois d'intervalle ont montré que le moment et le point de Curie du cobaltioxalate ont sensiblement diminué ($\mu_B = 1,2$, $\Phi = -96$), indiquant une évolution dans le sens $Co^{II}.Co^{IV} \rightarrow Co^{III}$ alors que ceux des deux autres oxalates n'ont pas varié. Ajoutons qu'en solution concentrée le cobaltioxalate, à la température ordinaire, a sensiblement la même susceptibilité qu'à l'état solide. L'étude de ce complexe est poursuivie.

ANALYSE CHIMIQUE. — *Photomètre simple dans l'infrarouge appliqué à l'analyse chimique.* Note de M. **Alain Berton**, présentée par M. Paul Lebeau.

Ce photomètre, utilisant un émetteur sélectif, permet de déterminer l'importance de l'influence des groupements les plus absorbants, tels que OH, C = O, C = N, sur l'absorption infrarouge de substances organiques, de doser principalement l'eau dans ces dernières et certains gaz dans l'atmosphère.

Les spectrophotomètres et analyseurs infrarouges sont devenus des appareils indispensables en Analyse chimique. Malheureusement, leur coût est élevé. Nous présentons ici un photomètre simple qui peut s'appliquer à résoudre certains problèmes analytiques.

Le principe de l'*émetteur sélectif* que nous utilisons a été déjà indiqué par Pfund ([1]). Mais, à notre connaissance, il n'a pas été suivi de réalisa-

---

([3]) L. C. Jackson, *Proc. Roy. Soc.*, 140, 1933, p. 705. *Voir* aussi B. Guha, *Proc. Roy. Soc.*, 206, 1951, p. 353. Les mesures effectuées par ces auteurs sur le ferrioxalate sont en excellent accord avec les nôtres.

([4]) B. Bleaney, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 508.

([1]) *Science*, 990, 1939, p. 326.

tions vraiment pratiques et d'un emploi étendu, le principe du *récepteur sélectif*, suivant Luft [2] ayant, au contraire, conduit à de remarquables analyseurs bien connus [3].

Dans notre photomètre, l'émetteur sélectif consiste en un gaz (ou une vapeur) porté à haute température et émettant ses bandes infrarouges propres qui sont, en général, voisines de celles qu'il absorbe.

Le montage le plus simple consiste à utiliser la flamme non éclairante d'un bec de gaz ordinaire émettant, comme on sait, les bandes 2,7 μ (vapeur d'eau et gaz carbonique) et 4,4 μ (gaz carbonique).

L'intensité d'émission infrarouge du gaz de ville que nous avons utilisé, sans régulation, est constante à ± 1 % près, donc satisfaisante. Néanmoins, pour plus de sûreté, il faut vérifier la constance d'émission à chaque mesure.

Nous ne pouvons décrire ici, en détail, l'appareil complet. Indiquons seulement que le corps absorbant étudié est placé dans le faisceau du rayonnement infrarouge condensé. Les mesures photométriques s'effectuent à l'aide d'une pile thermoélectrique compensée, reliée directement à un galvanomètre très sensible. En outre, les espaces morts sur le chemin optique doivent être évités afin que les variations de la teneur en gaz carbonique de l'air ambiant ne perturbent pas les mesures.

Dans le cas des liquides, ceux-ci sont placés dans des cuves à faces parallèles en verre très mince. Leur épaisseur dépend de la substance étudiée. Ainsi, pour l'eau (très absorbante) elle sera de 0,02 mm. Pour la plupart des substances organiques, elle varie de 0,1 à 2 mm. Dans le cas de la recherche d'impuretés dans des composés très transparents, comme le tétrachlorure de carbone et le perchloréthylène, on peut utiliser des cuves de 50 mm d'épaisseur.

Dans le cas des gaz, les tubes à faces parallèles ont une longueur de 1 à 20 cm et plus.

Les solides, eux, sont taillés sous la forme de lames à faces parallèles polies, quand cela est possible, ou examinés en poudre suivant une couche de 0,1 mm d'épaisseur. Mais, dans ce dernier cas, la diffusion du rayonnement, qui est, en général, d'autant plus importante que les particules pulvérulentes sont plus fines, amène des perturbations.

Le photomètre simple à gaz d'éclairage permet de doser *le gaz carbonique* aux concentrations les plus élevées et aux plus faibles (limite de sensibilité avec un tube de 20 cm : 5/10 000e). La précision des dosages est de ± 5 % entre 5 et 0,2 %.

---

[2] *Z. techn. phys.*, 24, 1943, p. 97.

[3] J. LECOMTE, *Le rayonnement infrarouge*, II, 1949, p. 350.

Il est sensible à la vapeur d'eau et presque pas à l'oxyde de carbone à des concentrations élevées.

Son application la plus intéressante est *le dosage de l'eau* dans les substances organiques. Dans les liquides très transparents, comme le tétrachlorure de carbone, le perchloréthylène, les fréons..., on peut déceler 1/100 000e d'eau, soit 100 γ d'eau dans 10 cm^3 environ de liquide (dans une cuve de 50 mm). Pour des composés absorbants comme l'acétone, cette limite n'est plus que de 0,05 %.

En outre, le photomètre peut être utilisé à déterminer l'importance de l'influence des groupements les plus absorbants, tels que OH, C=O, C=N, et, *la transparence spécifique* de chaque substance peut être retenue comme une constante physique caractéristique.

Voici, par exemple, la transparence, par rapport à celle du tétrachlorure de carbone, prise comme étalon, de couches de 2 mm de différents hydrocarbures. Les mesures ont été effectuées avec un appareil des plus simples, tel que celui décrit précédemment (⁴). La sensibilité et la précision pourront être augmentées par amplification du courant thermoélectrique.

	Benzène.	Toluène.	Xylènes.	Hexane.	Cyclohexane.	Huile de paraffine.
$T^{2\,mm}_{CCl_4}$ (%)......	50,4	31,6	29,3	24,2	23,6	19,8

Comme on se rend compte, le benzène se révèle le plus transparent.

Indiquons enfin que la transparence de composés d'une série homologue varie avec le poids moléculaire.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du potassium sur l'anhydride molybdique.* Note (*) de MM. **Albert Hérold** et **André Hatterer**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les composés de formule brute MoO_3K_2 et $Mo_2O_6K_3$, ont été obtenus par action ménagée de la vapeur de potassium sur le trioxyde de molybdène. La réaction $2\,MoO_3K_2 \rightleftharpoons Mo_2O_6K_3 + K$ est réversible.

Dans un Mémoire publié en 1811, Gay-Lussac et Thénard [1] indiquent que le sodium et le potassium liquides réagissent avec incandescence sur l'anhydride molybdique, en donnant de l'oxyde de potassium et un produit noir qui est probablement du molybdène métallique. Confirmés quelques années plus tard par Kastner [2] ces travaux n'ont pas été repris à notre connaissance. Récem-

(⁴) L'émetteur sélectif peut être remplacé, dans le cas où il n'est pas nécessaire d'atteindre la spécificité maxima, par un corps noir porté à une température inférieure à 800° et qui émet seulement une bande très large infrarouge dont le maximum varie avec la température.

(*) Séance du 18 janvier 1954.

(1) *Rech. Physico-chim.*, 1, 1811, p. 316.

(2) *Kastn. Arch.*, 26, 1835, p. 465.

ment M. R. Lautié ([3]) a obtenu du molybdène métallique en réduisant certains de ses composés peu volatils, dioxyde de molybdène et molybdates alcalins ou alcalino-terreux en particulier, par des vapeurs de potassium.

Le potassium est donc capable de réduire les composés oxygénés du molybdène jusqu'au métal.

Nous avons néanmoins étudié l'action ménagée de la vapeur de potassium sur l'anhydride molybdique cristallisé dans l'espoir d'obtenir l'insertion du métal alcalin dans le réseau lamellaire de cet oxyde.

Pour ce faire nous avons utilisé la méthode « du tube à deux boules », déjà décrite par l'un d'entre nous ([4]). La boule contenant le métal alcalin étant maintenue à une température t_1 égale à 250° C, on fait varier de 260 à 750° C celle t_2 de la deuxième boule qui contient une quantité pesée d'oxyde. La limite supérieure de 750° C est imposée par les propriétés du verre « Supremax » utilisé. La quantité de potassium fixée par l'anhydride molybdique est déterminée par pesée après réalisation de l'équilibre, la durée de la réaction, qui varie avec les dimensions des cristaux traités, étant d'au moins quarante heures. Nos résultats sont résumés par la courbe ci-après qui représente le nombre d'atomes de potassium fixés par une molécule de trioxyde de molybdène (schématiquement : K/MoO_3), en fonction de la différence de température $t = t_1 - t_2$.

Cette courbe présente deux paliers; le premier étendu sur 30° C environ, correspond à un produit de formule brute MoO_3K_2, le second qui n'a pu être représenté entièrement, faute d'espace suffisant, s'étend sur plus de 500° C, et correspond à un produit de formule brute $Mo_2O_6K_3$.

Pour des différences de température t_c, supérieures à 220-230° C, la réaction à partir de l'oxyde de molybdène ou du produit MoO_3K_2, devient plus brutale et l'échauffement réactionnel peut entraîner la fusion partielle du produit. Cependant une réaction ménagée entre l'oxyde et le métal alcalin reste possible, il suffit de partir d'une température t_1 inférieure à 200° C augmentée très progressivement jusqu'à 250° C. On peut aussi utiliser le produit $Mo_2O_6K_3$ porté à température t_2, supérieure à $t_1 + t_c$.

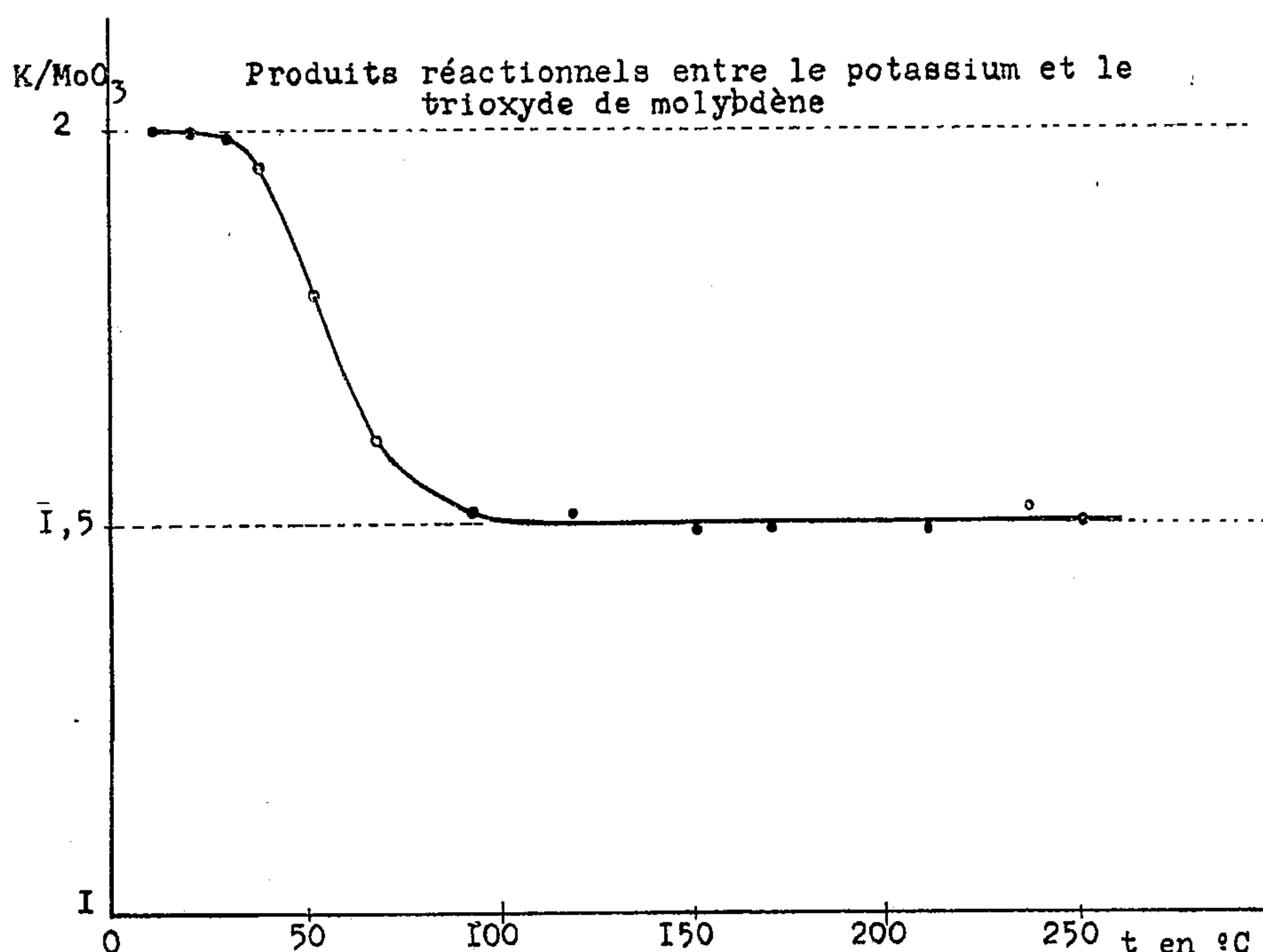
Le produit de formule brute MoO_3K_2, se présente sous forme de cristaux brillants, noirs bleutés, très oxydables et très hygroscopiques. Le produit de formule brute $Mo_2O_6K_3$, en cristaux mats, bleus noirs, est moins altérable à l'air humide que le précédent. Ces deux produits ne contiennent ni trioxyde de molybdène, ni molybdate de potassium libres, car traités par l'acide chlorhydrique gazeux anhydre, à température inférieure à 500° C, ils ne forment pas de chlorhydrine molybdique. En l'absence rigoureuse d'oxygène, l'eau réagit sur MoO_3K_2 avec dégagement d'hydrogène. Par filtration, on sépare

---

([3]) *Bull. Soc. Chim. F.*, 149, 1947, p. 976.

([4]) A. Hérold, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 838.

d'une solution incolore et non réductrice d'hydroxyde et de molybdate de potassium, un produit noir insoluble, très oxydable, contenant après séchage sous vide, de l'hydrogène, de l'oxygène, et du molybdène. Le degré d'oxyda-



tion moyen de ce dernier est compris entre deux et trois. L'éthanol anhydre réagit comme l'eau mais le molybdate de potassium formé, insoluble dans l'alcool, reste mélangé au produit noir. Le produit $M_2O_6K_3$ réagit comme le précédent, sans dégagement d'hydrogène.

Il y a donc tout lieu de penser qu'il s'agit de composés définis qui se dismutent en présence d'eau, le premier pouvant dériver du second par insertion de métal alcalin.

Les analyses permettant d'écrire les équations réactionnelles correspondantes, feront l'objet d'une note ultérieure.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les monochloracétates et propionates de glucinium.* Note de MM. **Jean Besson** et **Horst Dietrich Hardt**, présentée par M. Louis Hackspill.

Alors qu'il existe, pour chacun des deux premiers acides de la série grasse, deux sels de glucinium bien définis, le sel normal $Be(RCOO)_2$ et l'oxysel $Be_4O(RCOO)_6$ [1], on n'obtient plus, quand le radical acide se complique, que des cristaux mixtes d'oxysel et de sel normal ou d'acide, non stœchiométriques à froid. Chauffés, ils se transforment en oxysel pur, sans modification importante de structure cristalline.

(1) J. Besson et H. D. Hardt, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1525 et 238, 1954, p. 355.

B. Glassmann ([2]) signale l'existence d'un *monochloracétate de glucinium* auquel il attribue la formule d'un oxysel $Be_4O(CH_2ClCOO)_6$ En fait l'obtention d'un tel composé est délicate.

L'action d'une solution aqueuse d'acide monochloracétique sur $Be(OH)_2$ ne conduit, après évaporation, qu'à un résidu non cristallisé, contenant surtout les produits d'hydrolyse de $CH_2Cl—COOH$, c'est-à-dire l'acide glycolique, $CH_2OH—COOH$, et les polymères résultant de sa déshydratation. Si l'on ajoute $Be(OH)_2$ à l'acide monochloracétique anhydre fondu, on obtient, après refroidissement, une masse solide, hygroscopique, contenant, à côté des produits initiaux non transformés et des produits d'hydrolyse déjà mentionnés, du chlorure et du chloracétate de glucinium. On peut extraire ce dernier par différents solvants, mais le produit, même recristallisé, n'est pas pur (point de fusion variable de 140 à 180°).

Nous avons par contre obtenu un très bon résultat de la façon suivante. Un mélange de gel de silice et d'hydroxyde bien sec en suspension dans le benzène bouillant est traité par une solution benzénique d'acide monochloracétique. L'eau formée distille avec le benzène. Le gel de silice peut aussi en adsorber une partie, mais il joue également un rôle purement mécanique en empêchant la prise en masse du contenu du ballon. Après filtration, on peut faire cristalliser de la solution benzénique de petits prismes biréfringents, bien formés, de monochloracétate de glucinium. Leur point de fusion (légère décomposition) est alors de $181 \pm 4°$. Ils sont solubles dans les solvants organiques usuels.

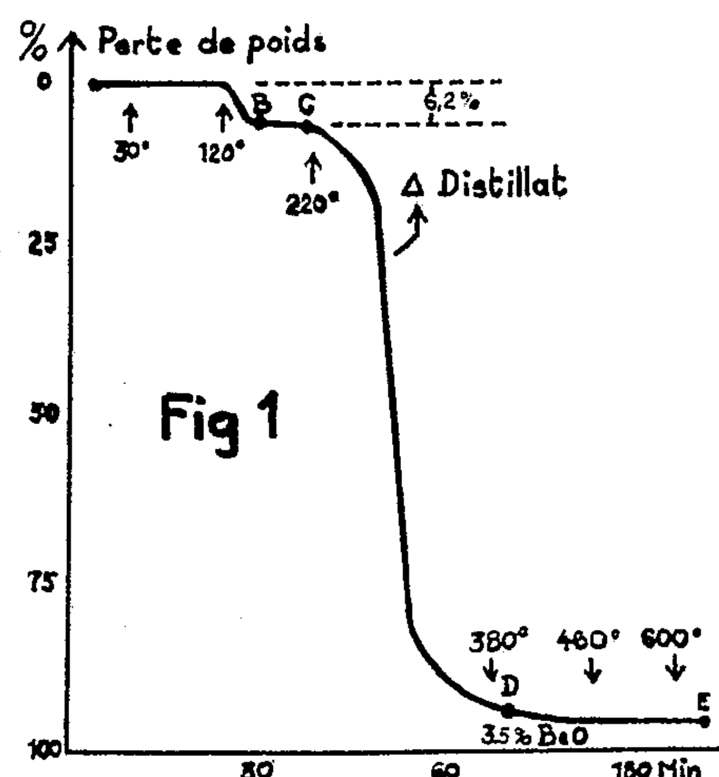
Cependant, bien que visiblement d'une seule espèce, ces cristaux possèdent une composition variable entre celles de l'oxysel et du sel normal. Très lentement dès la température ordinaire, rapidement vers 120°, ils perdent de l'anhydride (ou de l'acide) monochloracétique (*fig.* 1). A 140° leur composition est exactement celle de l'oxymonochloracétate et reste à peu près constante jusqu'à la fusion, accompagnée de sublimation, de ce sel. Les spectres Debye du distillat et du produit chauffé à 140° sont d'ailleurs identiques. Celui du produit initial est légèrement différent (*fig.* 2). *On doit donc considérer que, par suite de l'encombrement du radical organique, il y a ici possibilité de cristaux mixtes oxysel-sel normal (ou oxysel-acide), possédant déjà sensiblement le réseau cristallin de l'oxysel. Ce sont ces cristaux mixtes qui se forment à la température ordinaire. Ils donnent rapidement vers* 120° *de l'oxysel vrai qui fond et distille ensuite.* Des réactions secondaires, en particulier la formation de $BeCl_2$, compliquent le phénomène et conduisent finalement à un résidu de BeO.

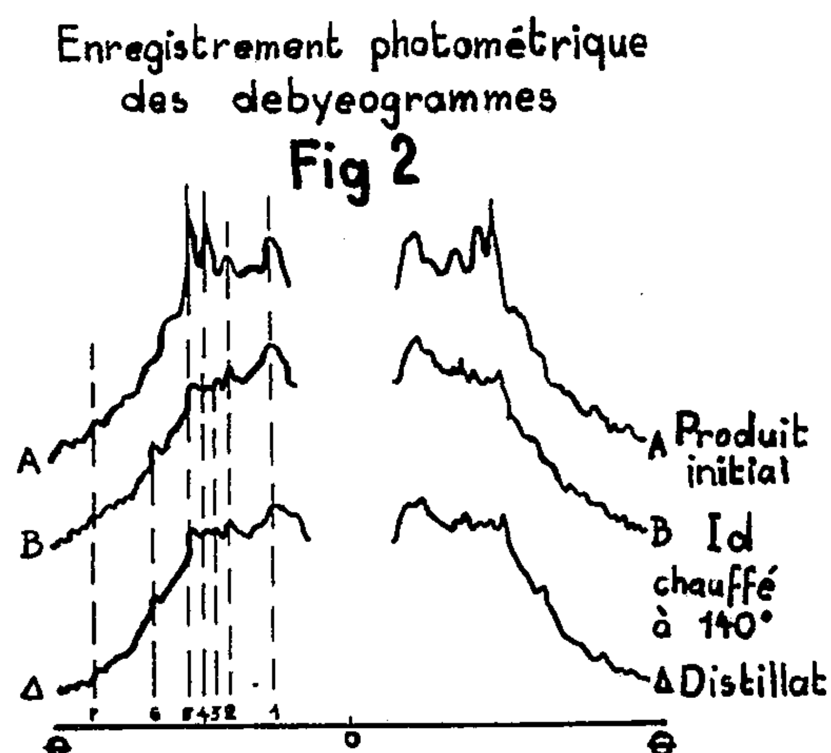
Un échantillon de *monobromacétate* préparé de façon analogue, a donné des résultats tout à fait comparables.

Le *propionate* se comporte aussi de même. On l'obtient assez facilement

([2]) *Ber.*, 40, 1907, p. 3059, cité d'après *Chem. Zentral Blatt*, 1, 1908, p. 33.

en ajoutant Be $(OH)_2$ à de l'acide propionique et en recristallisant le produit de la réaction dans l'éther de pétrole ou l'éther diéthylique. La structure des prismes monocliniques ainsi obtenus est connue depuis Bragg, mais on





ne semble pas avoir remarqué jusqu'ici que la composition de ces cristaux, pourtant très bien formés et même volumineux (15 mm), était variable entre celles de l'oxysel et du sel normal. On n'observe pas ici de palier sur la courbe de décomposition thermique, mais les cristaux perdent, dès la température ordinaire, de l'anhydride ou de l'acide propionique et, vers 95°, deviennent opaques par pulvérisation, sans changer de structure cristalline. On obtient alors seulement l'oxysel vrai $Be_4O(C_2H_5COO)_6$ qui fond à 134° et distille ensuite à 325-330° sans décomposition notable. Remarquons ici que les encombrements des radicaux monochloracétyle et propionyle sont comparables, ce qui permet des types de structure analogues. Il serait intéressant de voir comment se comportent les homologues supérieurs des sels étudiés, mais la séparation du sel à l'état cristallisé et de l'acide en excès devient de plus en plus difficile. A partir du butyrate, nous n'avons pu encore la réaliser.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du tétrachlorure de carbone sur les méthylcétones aliphatiques saturées en présence d'agents alcalins.* Note (*) de MM. **René Lombard** et **Roger Boesch**, présentée par M. Marcel Delépine.

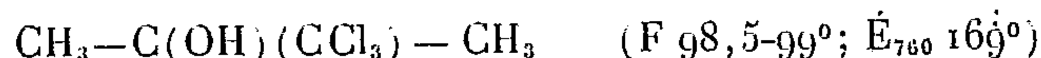
Parallèlement aux études que nous poursuivons sur la combinaison du chloroforme et des composés carbonylés en présence d'agents alcalins ([1]), ([2]), nous avons étudié, dans des conditions analogues, l'action du tétrachlorure de carbone sur les méthylcétones : il se forme dans les deux cas (tétrachlorure ou chloroforme) le même alcool trichloré.

(*) Séance du 18 janvier 1954.
([1]) Lombard et Boesch, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, M 733, C 23.
([2]) Boesch, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, M 1050.

Un seul travail a, jusqu'ici, été consacré à l'action du tétrachlorure de carbone sur les cétones, celui de Willgerodt [3] qui s'est borné à constater la formation d'un corps solide, qu'il n'a d'ailleurs pas identifié, dans l'action du tétrachlorure de carbone sur l'acétone en présence de potasse pulvérisée; nous avons repris la question et constaté que le mode opératoire le plus avantageux est le suivant :

Le mélange de 5 moles de méthylcétone et 1 mole de tétrachlorure de carbone est refroidi à — 5°; on y introduit peu à peu (en 2 h) la potasse pulvérisée (teneur en KOH 84 %) en agitant et on maintient l'agitation pendant 1 h encore; puis on ajoute de la glace et on neutralise par l'acide sulfurique à 30 % : il y a formation d'un précipité que l'on essore et lave sur le filtre avec du tétrachlorure; le filtrat comporte deux couches; on soumet la couche aqueuse à des extractions répétées par le tétrachlorure de carbone; les extraits sont joints à la couche huileuse; on distille le tétrachlorure et la cétone en excès et on entraîne à la vapeur; suivant les cas le produit entraîné cristallise ou reste liquide : on l'essore ou on le rectifie.

Le produit formé est identique à celui obtenu dans l'action du chloroforme sur les mêmes cétones; c'est le trichlorométhyl-2 propanol-2 (acétone-chloroforme)



$$CH_3-C(OH)(CCl_3)-CH_3 \qquad (F\ 98,5\text{-}99^\circ;\ \acute{E}_{760}\ 169^\circ)$$

dans le cas de l'acétone et le trichlorométhyl-2 butanol-2



$$CH_3-C(OH)(CCl_3)-CH_2-CH_3 \qquad (n_D^{20}\ 1,484;\ d_4^{20}\ 1,337;\ \acute{E}_{15}\ 78^\circ)$$

dans le cas de la méthyléthylcétone; la formule de ce dernier a été vérifiée par un dosage de chlore (trouvé : 55,4 %; calculé pour $C_5H_9OCl_3$: 55,55 %).

Comme dans le cas du chloroforme l'alcool α-trichloré est obtenu sous la forme d'alcoolate de potassium mais, tandis qu'avec le chloroforme le rendement est maximum pour 0,9 mole de potasse par mole de chloroforme [4], il faut atteindre ici 3 moles de potasse par mole de tétrachlorure comme le montrent les résultats suivants, relatifs aux conditions expérimentales définies plus haut, pour l'acétone et le tétrachlorure :

Nombre de moles de potasse	0,9	1,5	2	3	4
Rendement rapporté au tétrachlorure (%)	28	47	47	53	25

D'autre part dans le cas du chloroforme il est préférable d'opérer avec un excès de chloroforme (2 moles de chloroforme pour 1 mole de cétone) [2] tandis qu'ici il est préférable d'opérer avec un excès de cétone (5 moles de cétone par mole de tétrachlorure) ce qui est évidemment lié au fait que la cétone fonctionne comme réducteur et qu'il en faut un assez large excès.

---

(3) WILLGERODT, *Ber. chem. Gesells.*, 14, 1881, p. 2459.

(4) WEIZMANN, BERGMANN et SULZBACHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1190.

La littérature offre divers exemples de réactions où le chloroforme et le tétrachlorure conduisent au même corps : ainsi l'orthoformiate d'éthyle prend naissance dans l'action de l'éthylate de sodium sur le chloroforme (5) ou le tétrachlorure de carbone (6); la phénylcarbylamine prend naissance dans l'action du chloroforme (7) ou du tétrachlorure (8) sur l'aniline en présence de potasse alcoolique.

Dans ces réactions le réactif opposé au tétrachlorure de carbone fonctionne comme réducteur; c'est ainsi que nous formulons la réaction du tétrachlorure sur les méthylcétones comme suit :



$$4R.CO.CH_3+3CCl_4+8KOH \rightarrow 3R.C(OK)(CCl_3).CH_3+R.CO_2K+H.CO_2K+3ClK+5H_2O.$$

Nous avons effectivement mis en évidence le formiate et l'acétate de potassium dans les produits résultant de l'action du tétrachlorure de carbone sur l'acétone.

Il ne nous paraît pas actuellement possible de préciser le mécanisme de la réaction. Notons toutefois que, parmi les cétones, seules les méthylcétones se prêtent à la réaction; en particulier la cyclohexanone, dont le groupe carbonyle est pourtant très réactif, ne réagit pas : nous concluons que seules les méthylcétones sont suffisamment réductrices pour réagir.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la concentration en catalyseur basique lors de la réaction de condensation des cétones avec les aldéhydes en cétols mixtes*. Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Robert Luft**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que, dans des conditions expérimentales identiques, les rendements de cétolisation de la pentanone-3 avec cinq aldéhydes sont maxima pour la même concentration en catalyseur. Des valeurs de ces « concentrations optima en catalyseur » pour les cétones sont données pour quatre cétones aliphatiques.

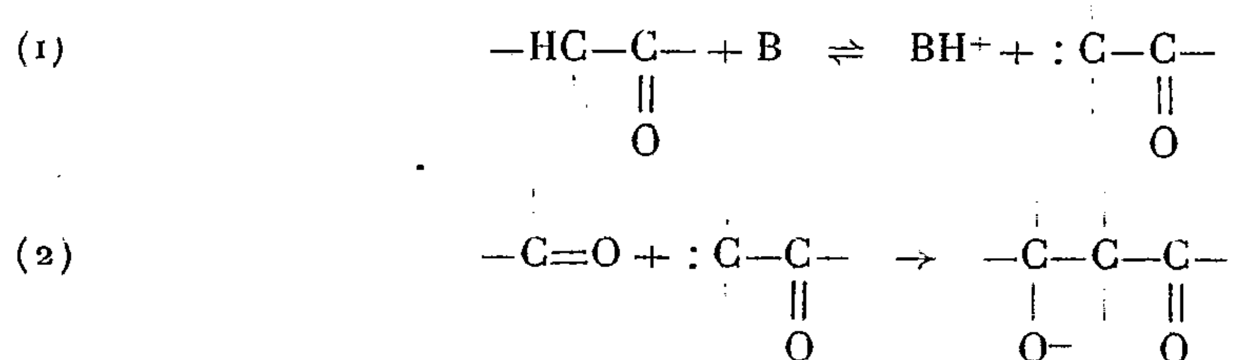
La condensation des cétones avec les aldéhydes conduit à des cétones β-hydroxylées ou β-cétols mixtes selon une nomenclature proposée par ailleurs (1).

Le schéma suivant qui résume le mécanisme actuellement adopté, tout au moins comme la meilleure représentation de la condensation cétolique,

(5) Williamson, Kay, *Ann.*, 92, 1854, p. 346.
(6) Ingold, Powell, *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 1228.
(7) Hofmann, *Ann.*, 144, 1867, p. 114.
(8) Krafft, Merz, *Ber. Chem. Gesells.*, 8, 1875, p. 1298.

(*) Séance du 18 janvier 1954.
(1) J.-E. Dubois, *Bull. Soc. Chim.*, octobre 1953, p. C 13-16.

souligne l'importance de la constante d'ionisation de la cétone



L'étape de l'addition nucléophile ([2]) étant malheureusement sensible à l'effet stérique, il est difficile du point de vue cinétique d'atteindre directement la constante d'ionisation de la cétone. Dans le but d'arriver cependant à mettre en évidence le rôle de la structure de la cétone dans la condensation *hydroxy-carbonylique*, nous étudions, sans pouvoir les séparer complètement dans les essais, d'une part l'action du catalyseur sur l'ionisation (étape I) et d'autre part l'influence de l'effet structural dans l'étape II, c'est-à-dire celle de l'addition nucléophile.

Dans une étude antérieure ([3]), l'un de nous a montré qu'il existe une zone de concentration du catalyseur basique pour obtenir le cétol de la butanone et de l'éthanal avec un rendement maximum. Mais une seule étude n'était pas suffisante pour pouvoir décider, si la concentration optima en catalyseur est une fonction du couple « *cétone aldéhyde* » ou si, au contraire, elle se trouve être une *valeur caractéristique de la cétone*. Pour résoudre cette question, nous avons entrepris l'étude des rendements de concentrations de certains couples « aldéhyde-cétone ».

Les résultats expérimentaux communiqués dans cette Note devant être interprétés par ailleurs, nous n'avons réuni que les rendements en cétol, à l'exclusion de ceux des autres fractions de distillation.

Les concentrations en catalyseur sont exprimées par rapport à la quantité de cétone utilisée. Elles sont données en poids (gr KOH/100 gr cétone). Ces valeurs seront transformées en concentrations molaires ultérieurement. Rapport cétone/aldéhyde : fixe pour une série d'essais.

Rendements de β-cétolisation mixte et concentration du catalyseur. — Nous avons rassemblé, dans le tableau I, les résultats relatifs à la condensation de l'éthanal avec la butanone, la pentanone-3 et la méthyl-3 butanone-2.

Remarque. — Nous traiterons par ailleurs les cas des condensations de l'acétone et ceux de l'isobutanal.

([2]) J.-E. Dubois, *Thèse*, Grenoble, 1947, p. 1-21.

([3]) J.-E. Dubois, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 66-68.

TABLEAU I.

Cétolisation mixte de l'éthanal avec une cétone.

(Pour chaque cétone, la première ligne de valeurs a trait à la concentration en catalyseur, la seconde au rendement en cétol mixte.)

Type de cétone.								
Butanone	Conc. KOH..	0,155		0,388		0,777		1,555
	Rdt (%).....	71–77		80–87		65–74		60–67
Pentanone-3	Conc. KOH..	0,20	0,35	0,50	0,75	1,00	1,50	
	Rdt (%).....	35	40	45	56	70	56	
Méthyl-3 butanone-2	Conc. KOH..	0,20	0,35	0,50	0,60	0,65	0,75	1,00
	Rdt (%).....	37	46	58	70	61,5	54	50

CONCENTRATION OPTIMUM DU CATALYSEUR. — A. *Cas « éthanal + cétone* X ». — Les valeurs du tableau I permettent de montrer qu'il existe pour les différents couples « cétone-éthanal » une concentration du catalyseur pour laquelle le rendement en cétol mixte passe par un maximum. Dans le tableau II, nous avons rassemblé les « concentrations optima en catalyseur » déterminées expérimentalement avec l'éthanal et différentes cétones.

TABLEAU II.

Type de cétone.	Butanone.	Pentanone-2.	Méthyl-3 butanone-2	Pentanone-3.
Concentration optimum en catalyseur...	0,37	0,55	0,60	1,00

B. *Cas « pentanone-3 + aldéhyde* X ». — L'étude précédente a montré qu'il existe pour le catalyseur soit une concentration précise, soit un intervalle de concentration très resserré, qui caractérise chacun *des couples* étudiés « *cétone aliphatique-éthanal* ».

Il restait encore à préciser, si cette position du maximum de cétolisation des graphiques « R % [catalyseur] » est déterminée par *la nature de l'aldéhyde ou par celle de la cétone*. Dans une deuxième série d'essais, nous avons donc étudié la condensation du butanal, de l'hexanal et de l'heptanal avec la pentanone-3. Par ailleurs F. Weck a effectué, dans notre laboratoire, les essais avec l'isovaléral. Dans tous les cas, le rendement optimum en cétol mixte a été atteint avec 1 % de KOH pour 100 g de cétone; cette valeur est également celle trouvée dans la cétolisation effectuée avec l'éthanal.

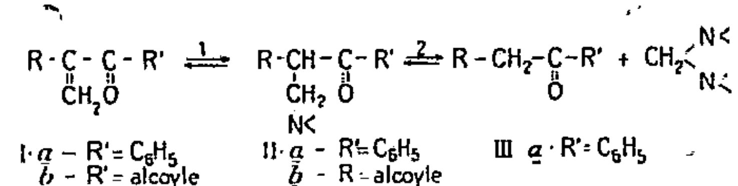
Nous avons ainsi constaté que, pour cinq aldéhydes aliphatiques condensés avec la pentanone-3, les meilleurs rendements sont obtenus pour la même concentration en catalyseur. Cette concentration est donc, d'après ces premiers résultats d'ensemble, spécifiquement *liée à la nature de la cétone*.

Nous poursuivons ces essais pour vérifier si ce phénomène est général.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la coupure des cétones α-éthyléniques par les amines secondaires*. Note de Mlle **Henriette Larramona**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les cétones α-éthyléniques $CH_2=\overset{|}{C}-COR'$ contrairement aux cétones α-éthyléniques $CH_2=\overset{|}{C}-CO-Ar$ ne subissent pas de réaction de coupure par les amines secondaires. La différence de comportement de ces deux groupes de composés est due à la différence de stabilité des β-amino-cétones correspondantes, résultant de la fixation de l'amine sur la double liaison.

Nous avons montré récemment [1] que les cétones α-éthyléniques I*a* subissent en présence d'amines secondaires [2] une réation de coupure qui conduit à une cétone saturée (III). Nous avons également élucidé le mécanisme de cette réaction et montré qu'elle s'effectue en deux stades : le premier (réaction 1) consiste en la fixation de l'amine sur la double liaison avec formation de la β-amino-cétone correspondante II, le second (réaction 2) est la réaction de coupure proprement dite qui se ramène à la réaction inverse de l'aminoalcoylation [3].



Dans le présent travail nous avons constaté que les cétones éthyléniques I*b* contrairement aux cétones éthyléniques I*a* ne donnent pas lieu à cette réaction de coupure. Nous nous sommes proposé d'étudier les causes de la différence de comportement de ces deux groupes de cétones éthyléniques. A cette fin, il fallait en premier lieu, déterminer si le radical R' influence la réactivité de la double liaison de la cétone éthylénique vis-à-vis des amines (réaction 1), ou bien si cette influence ne se manifeste que dans le comportement des β-amino-cétones vis-à-vis du même réactif (réaction 2).

L'étude comparative de quelques cétones α-éthyléniques ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$; $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$; $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$; $R = H$, $R' = C_6H_5$ et $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$) a montré que la réactivité de la double liaison était peu affectée par la nature du radical R' : aussi bien les cétones éthyléniques (I*a*) que les cétones éthyléniques (I*b*) fixent les amines à froid pour donner les

---

(1) H. Larramona, *Comptes rendus*, 232, 1952, p. 66.

(2) Les amines primaires donnent également la réaction de coupure, tandis que les amines tertiaires ne la donnent pas.

(3) Signalons que certains auteurs (J. Matti et P. Raynaud, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2153 et D. Taber, E. I. Becker, *Abstracts of papers*, 1953, p. 76-O) qui semblent ignorer nos travaux sont arrivés aux mêmes conclusions que nous.

β-aminocétones correspondantes (II). Par contre la nature du radical R′ (aliphatique ou aromatique) exerce une influence primordiale sur les propriétés des β-aminocétones. En effet ([4]) les aminocétones (II*b*) sont stables tant à chaud qu'à froid, vis-à-vis des amines tandis que les β-aminocétones (II *a*) donnent, dans les mêmes conditions, une réaction de coupure.

Par conséquent l'étude des causes de la différence de comportement des cétones éthyléniques vis-à-vis des réactifs aminés, se ramène en réalité à l'étude de l'influence de la structure sur la stabilité des β-aminocétones en présence de ces réactifs. Les considérations théoriques suivantes sont susceptibles d'apporter une solution à ce problème.

Comme B. Tchoubar l'a déjà signalé ([4]) il y a lieu de supposer qu'en général tous les composés du type >C(X) — Y où un même carbone porte deux groupements dont l'un (X) est attracteur et l'autre (Y) donneur d'électrons, le groupement attracteur est lié au carbone par une liaison qui se rapproche (plus ou moins, suivant les cas) d'une électrovalence.

Dans le cas des β-aminocétones (II), Y est un groupement aminé et X est constitué par le reste carboné R—CH—CO—R′ qui, comme on le sait est attracteur d'électrons. Le caractère polaire de la liaison entre les carbones α et β des β-aminocétones (II) peut être exprimé soit par le schéma A soit par le schéma B.



Comme on le voit d'après ces schémas ([8]) les β-amino cétones présentent vis-à-vis d'un réactif nucléophile (amine secondaire en ce qui nous concerne) deux centres d'attaque ; le carbone du carbonyle et le carbone β porteur de l'amine. Par conséquent la plus ou moins grande stabilité de la β-amino cétone vis-à-vis d'un agent nucléophile peut être expliquée par la réactivité relative du carbone du carbonyle et du carbone β. Lorsque le carbone du carbonyle est plus réactif que le carbone β, le réactif nucléophile donne un composé d'addition (IV) dans lequel la liaison α — β perd son caractère polaire (réaction 3). Dans le cas con-

---

([4]) *Voir* également H. Larramona et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 53.

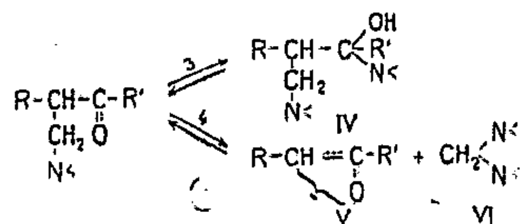
([5]) *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 838.

([6]) Mannich et Heilner, *Ber* 55, 1922, p. 356; Burckhalter, Reynold et Fuson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4184.

([7]) Blicke et Burckhalter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 451.

([8]) Le pointillé entre les carbones α et β indique que cette liaison est intermédiaire entre une covalence et une électrovalence.

traire, l'attaque du réactif se porte sur le carbone β et provoque la rupture de la liaison α — β, en donnant d'une part le composé aminé (VI) et d'autre part l'ion énolate-carbeniate (V) qui conduit à la cétone de coupure (réaction 4).



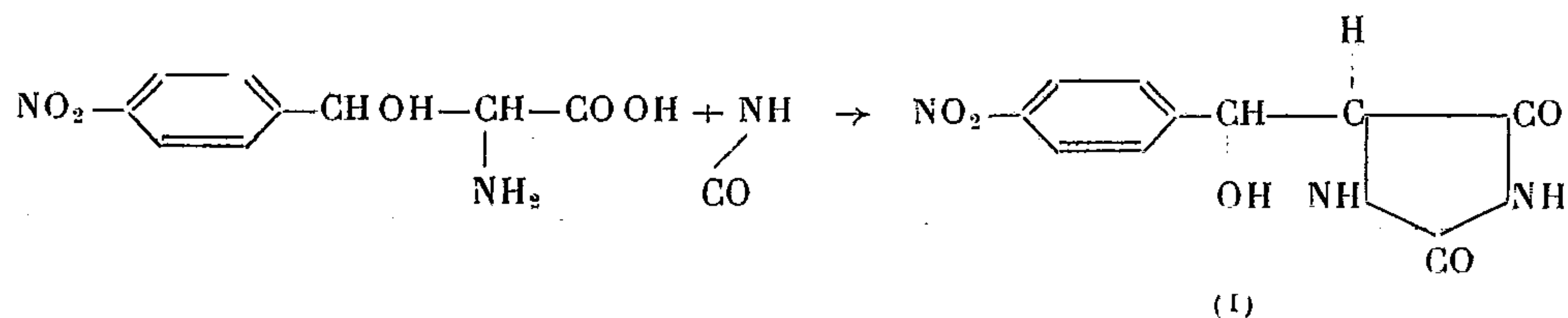
Cette manière de voir est en accord avec les faits observés. En effet seules les β-amino cétones II $a(R' = C_6H_5)$ pour lesquelles la réactivité du carbonyle est diminuée par la conjugaison avec le phényle, donnent la réaction inverse de l'amino alcoylation.

Les cétones éthyléniques I a (R' = alcolyle) sont préparées par la méthode décrite par Colonge et Cumet ([5]), les cétones éthyléniques I b sont obtenues par désamination des β-amino cétones correspondantes préparées suivant la méthode de Mannich ([6]). Les β-amino cétones obtenues par fixation à froid d'une molécule de diéthylamine sur la cétone éthylénique, sont toutes connues et identiques aux β-amino cétones préparées par la réaction de Mannich ([7]). Si on fait agir un excès de réactif sur les cétones éthyléniques I b on obtient les cétones de coupure.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie des phénylsérines. Configuration des aldols-hydantoïnes de la β-p-nitro-phénylsérine.* Note de Mlle **Denise Billet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une Communication précédente ([1]) nous avons établi la configuration des aldols hydantoïniques de la β-phénylsérine en utilisant la réaction entre le cyanate de potassium et chacun des stéréo-isomères de la phénylsérine.

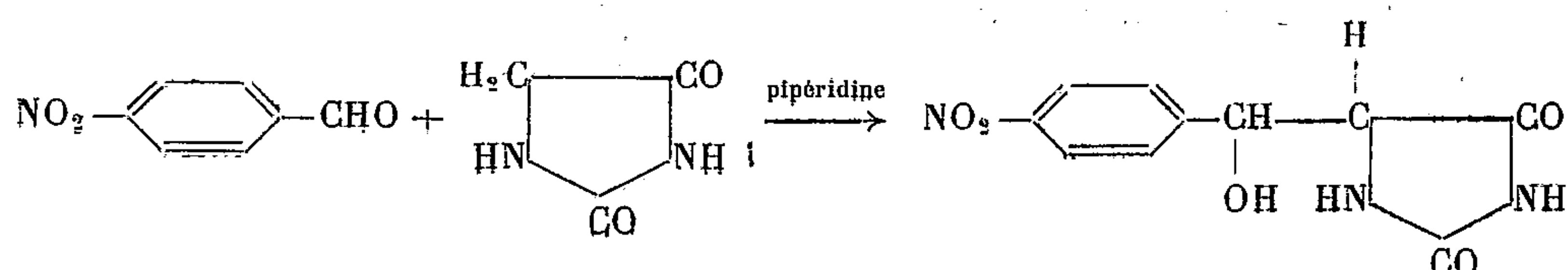
En appliquant la même condensation au dérivé p-nitré, nous avons préparé l'aldol (I) sous ses deux formes stéréo-isomères



Ce dernier avait été préparé par Phillips et Murphy ([2]) par réaction de

([1]) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 724.
([2]) *J. Org. Chem.*, **16**, 1951, n° 2, p. 954.

l'aldéhyde paranitrobenzoïque sur l'hydantoïne en présence de pipéridine



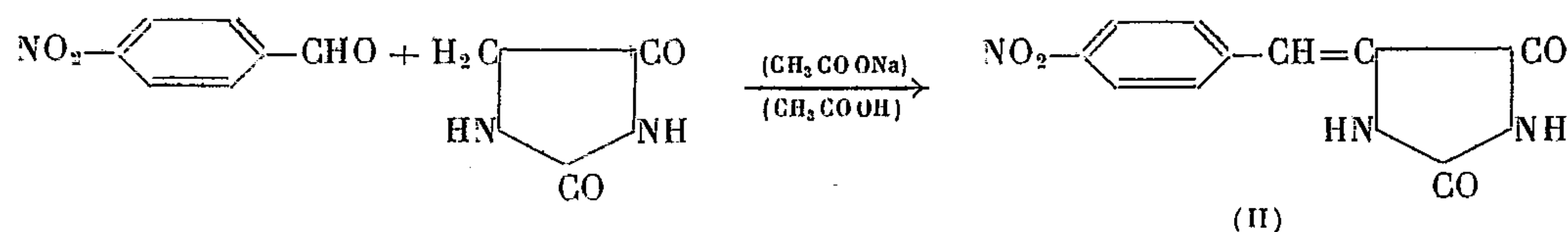
Les auteurs ont décrit une seule substance, issue de cette condensation, F 253-254°, qui se sépare facilement étant très peu soluble.

Nous avons fait réagir le cyanate de potassium sur chacun des isomères de la β-*p*-nitrophénylsérine selon le mode opératoire utilisé pour la phénylsérine.

L'acide aminé *érythro*, préparé selon la technique de Bergmann ([3]) nous a conduit à une substance ne présentant pas de coloration avec la ninhydrine, fondant à 290° (bloc) dont l'analyse est en accord avec la formule (I).

La *p*-nitrophénylsérine *thréo*, dont la synthèse a été effectuée par nitration de la β-phénylsérine thréo avec acétylation préalable selon D. Woolley ([4]) a donné naissance à un produit isomère du précédent mais fondant à 268-270°; le mélange des deux aldols présente un point de fusion abaissé (255°) ce qui nous incite à penser que l'aldol décrit par Phillips et Murphy est constitué par un mélange des deux formes.

Les spectres d'absorption de ces composés, mesurés en solution aqueuse, sont rigoureusement identiques; d'autre part, les composés synthétisés ont pu être différenciés du 5-(4-nitrobenzylidène) hydantoïne (II) décrit par Wheeler et Hoffmann ([5]) d'après l'abaissement du P. F. observé par mélange de ce composé avec chacun des aldols et par les taux de carbone, hydrogène et azote qui diffèrent sensiblement.



Ce travail nous permet d'établir que, parallèlement à la série de la phénylsérine ([1]), l'aldolhydantoïne qui fond le plus haut appartient à la série érythro.

Partie expérimentale (α-hydroxy-*p*-nitrobenzyl)-(hydantoïne). — 1 g de *p*-nitrophénylsérine et 0,4 g de CNOK sont dissous dans 25 cm³ d'eau et évaporés dans une capsule au bain-marie; la masse solide reprise par ClH à 10 % est soumise à ébullition au reflux un quart d'heure; par refroidissement, il se sépare des cristaux qui sont recristallisés deux fois dans l'alcool aqueux.

([3]) Bergmann, Genas et Bendas, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 361.

([4]) *J. Biol. Chem.*, 1, 1950, p. 185.

([5]) *Am. Chem. J.*, 45, 1911, p. 381.

Isomère érythro. — Cristaux jaunes, ayant l'aspect d'aiguilles vus au microscope; F 290°. Abaissement du point de fusion par mélange avec le même composé préparé à partir de l'acide aminé thréo. Analyse : $C_{10}H_9O_5N_3$, calculé %, C 47,8; H 3,58; N 16,7; trouvé %, C 48,05; H 3,74; N(Dumas) 16,58.

Isomère thréo. — Cristaux jaune pâle, ayant l'aspect de tablettes, vus au microscope; F 268°. Abaissement du point de fusion par mélange avec le même composé préparé à partir de l'acide aminé érythro. Analyse % : C 47,66; H 3,94; N 16,35.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Utilisation d'un compteur à cristal en radiocristallographie.* Note (*) de M. **Živko Mihailović**, présentée par M. Charles Mauguin.

Application des cristaux semiconducteurs en radiocristallographie pour la détection et la mesure de l'intensité des faisceaux diffractés de rayons X. Le spectromètre de Bragg équipé avec un compteur à cristal. Diagrammes des spectres enregistrés.

Le compteur à cristal est utilisé pour la mesure de l'intensité et de l'énergie du rayonnement corpusculaire et électromagnétique. Plusieurs montages réalisés [1] démontrent la possibilité d'application des cristaux compteurs comme détecteurs de rayons X durs (utilisation comme moyen de contrôle de certains produits industriels, pièces métalliques par exemple).

Le but de ce travail est d'utiliser un compteur à cristal en radiocristallographie pour la détection et la mesure de l'intensité des faisceaux diffractés provenant d'un rayonnement X mou d'intensité relativement faible.

On a utilisé à cet usage des cristâux de CdS et de AgI, en déposant sur deux faces opposées d'un cristal une couche d'aquagraph (graphite colloïdale) pour réaliser les électrodes. Les fils de connection en cuivre de 0,2 mm de diamètre et d'une longueur de quelques centimètres sont fixés sur les électrodes avec ce produit. Le support du cristal est fait en plexiglass.

La tension de polarisation appliquée aux cristaux compteurs est de 13,5 V

Le compteur à cristal est un détecteur très facile à monter parce qu'il n'exige ni fenêtre (un des inconvénients de la chambre d'ionisation), ni fente. Le cristal peut être très petit. La surface irradiée des cristaux utilisés varie de 1 mm² jusqu'à 6 mm². Cette surface sensible, réduite donne au spectromètre un bon pouvoir séparateur.

(*) Séance du 18 janvier 1954.

[1] R. Frerichs et J. E. Jacobs, *G. E. Rev.* (USA), 54, 1951, p. 42; J. F. Howell, *Electronics*, mai 1953, p. 159-161; *Proc. Nation. Electron. Conf.* (USA), 7, 1951, p. 337.

Pour mesurer le courant photoélectrique provenant des cristaux compteurs on emploie un amplificateur à courant continu avec son préamplificateur. L'impédance d'entrée de cet appareil est de $10^{11}\,\Omega$. Les courants mesurés sont de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-9} A.

Le spectromètre employé rappelle le spectromètre classique de Bragg à cristal tournant, la chambre d'ionisation de celui-ci étant remplacée par le compteur à cristal. Le cristal étudié tourne à une vitesse de 3°/mn.

Un enregistreur électronique a été branché en série avec amplificateur pour enregistrer directement l'intensité des raies de réflexion.

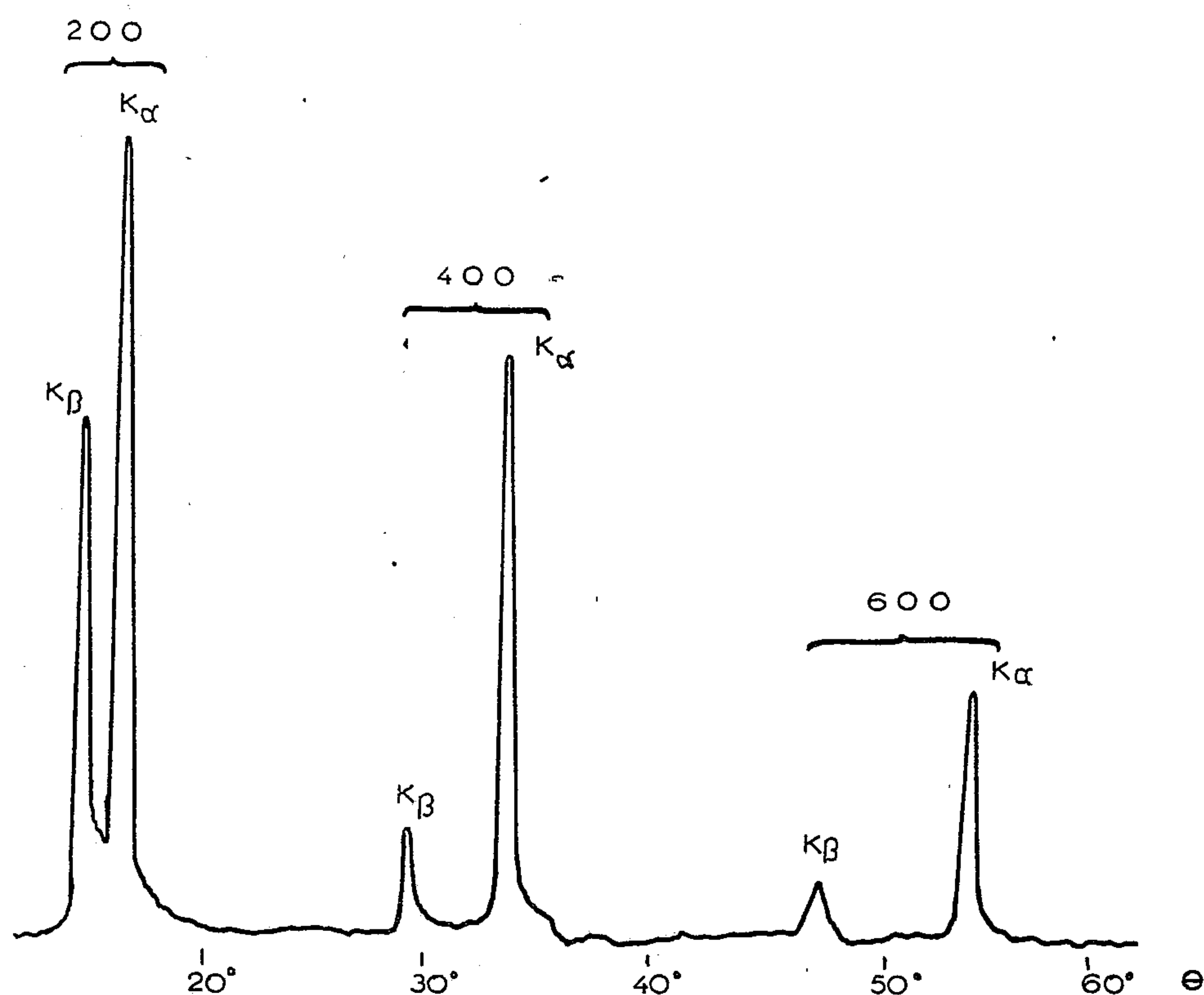


Fig. 1. — Spectre obtenu avec NaCl. Rayonnement du Cu non filtré. Compteur CdS (1 mm² × 0,2 mm).

Dans les premières expériences on a ainsi enregistré les spectres donnés par NaCl et la calcite avec le rayonnement K non filtré du Mo et du Cu (*fig.* 1, 2).

Les diagrammes montrent que le compteur à cristal ne revient pas immédiatement après l'excitation à son régime normal, c'est-à-dire que le courant ne disparaît que lentement. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une charge spatiale résiduelle dans le cristal. La durée de ce phénomène dépend de l'intensité du courant photoélectrique fourni

par le cristal, ce temps peut varier entre 6 et 12 s. Si à ce moment un nouveau courant est provoqué par l'action de rayons X, malgré cela, le cristal est capable de donner une nouvelle réponse, mais, son zéro est

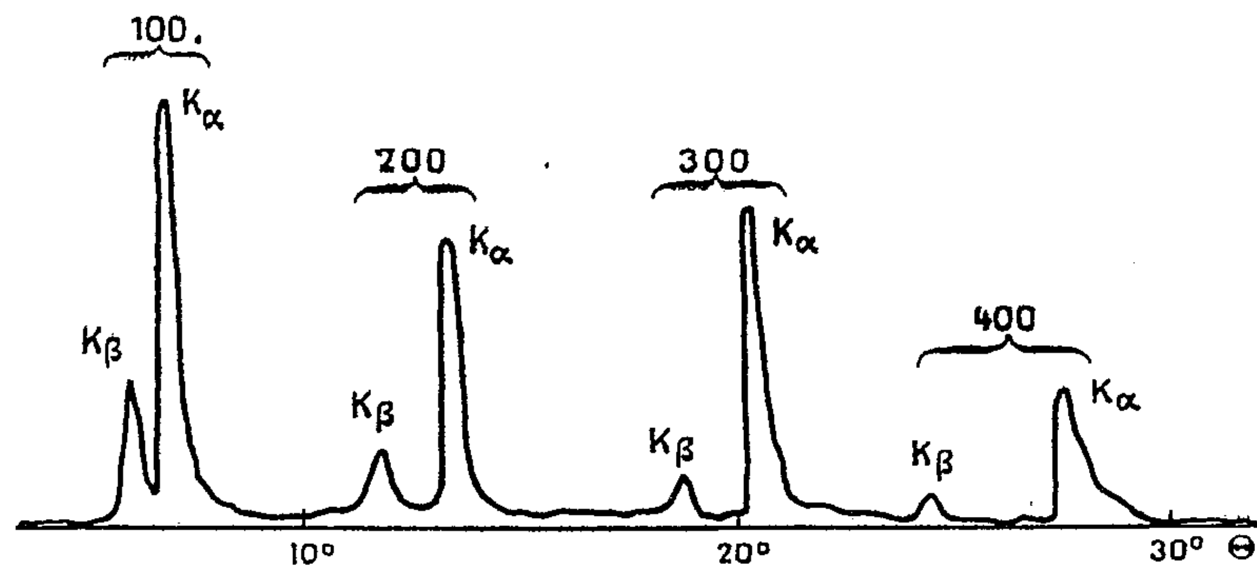


Fig. 2. — Spectre obtenu avec la calcite. Rayonnement du Mo non filtré. Compteur AgI.

déplacé. Pour éliminer ce phénomène il suffit de ralentir un peu la vitesse de rotation de l'ensemble compteur-échantillon.

En conclusion on peut dire que l'utilisation des cristaux semiconducteurs comme détecteurs quantitatifs de rayons X en radiocristallographie s'avère possible. Leur faible encombrement et leur légèreté se prêtent à des montages très variés.

GÉOLOGIE. — *Sur quelques particularités de la géologie de l'extrémité septentrionale du massif cristallin de Belledonne dans la région du Beaufortain (Alpes françaises).* Note de M. **Claude Bordet**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit une coupe tracée du Nord-Ouest au Sud-Est, d'Albertville au Grand Mont et au delà. Les éléments de cette coupe se poursuivent vers le Nord-Est en direction du Mont Blanc ([2]).

1. La série « des schistes verts », redoublée et en partie migmatisée au Grand Mont, se poursuit dans les massifs du Bersend et de l'Outray. Elle se termine par deux voussoirs qui s'ennoient périclinalement peu au Nord du lac de la Girotte. Elle est traversée par deux massifs granitiques distincts : le granite du Roc Blanc (massif du Bersend) et le granite de l'Outray. Ces granites sont pétrographiquement identiques : gris clair ou verdâtres à grands phénocristaux de feldspaths.

([1]) P. et C. Bordet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 305.

([2]) *Voir* cartes topographiques au 1/50 000e, *feuilles de Saint-Gervais et de Bourg Saint-Maurice*.

Le granite du Roc Blanc présente vers le Sud un contour régulier et arrondi, entouré par une auréole de contact; vers le Nord il se termine, non loin du col du Sallestet, par une lame effilée complètement écrasée.

Par contre, le contour du granite de l'Outray est un losange presque parfait : il est sur ses quatre côtés en contact par faille avec la série verte. Sa pointe nord s'ennoie périclinalement sous la couverture secondaire : la surface morphologique antétriasique y est bien visible. Cette structure est due à la superposition des orogénèses hercyniennes et alpines; les contacts nord-nord-ouest-sud-sud-est sont attribuables à la première, les contacts nord-est-sud-ouest à la seconde.

Ces deux granites sont mylonitisés en de nombreux points : la phase majeure de mylonitisation est antéstéphanienne; en effet, le Stéphanien non écrasé est transgressif sur le granite de la pointe de l'Outray.

2. Les granites du Roc Blanc et de l'Outray diffèrent pétrographiquement et structuralement du granite de Beaufort. Ce dernier est généralement à grain fin, de couleur rose. Il traverse le rebord interne de la série occidentale des « schistes satinés » dont il est pourtant séparé par une lame de cargneules pincées verticalement. Il affleure également en deux points dans le fond de la vallée du Dorinet près d'Annuit et près du Planay de Belleville. Il est séparé des granites précédents par la prolongation du Synclinal de la Bathie, qui s'intercale entre les rameaux internes et externes de Belledonne. Ce synclinal traverse le Doron à 1500 m à l'amont de Beaufort, mais il est caché par la couverture quaternaire.

3. A l'Est de la série verte, la série des schistes satinés migmatisés (massif du Grand Mont) est, à partir de Roselend, redoublée en direction du Nord-Est en deux voussoirs parallèles. Le plus oriental porte une couverture de Stéphanien. Il disparaît sous la série sédimentaire secondaire du col du Joly, réapparaît dans la vallée des Contamines et se poursuit dans le massif du Mont Blanc.

4. Série verte et série orientale des schistes satinés sont séparées par un synclinal contenant du Trias et parfois du Lias, où flottent des écailles de Stéphanien. Ce synclinal passe aux cols du Sallestet et du Pré. Son prolongement direct vers le Nord-Est est le synclinal de Chamonix. Il se poursuit vers le Sud-Ouest dans le massif du Grand Mont au passage du Dard et au delà.

5. La partie supérieure de la série verte comporte des schistes noirs charbonneux, qui sont métamorphisés et recoupés par le granite du Roc Blanc au Nord-Est d'Arèches. Des bandes de schistes noirs, de grès et de conglomérats avec du charbon, attribuables au Stéphanien, se trouvent pincées dans une position analogue. Les mines d'Arèches exploitent l'une de ces bandes.

Le Stéphanien présente donc trois types d'affleurements :

a. on le trouve coincé en bandes synclinales dans la série verte;

b. il repose transgressivement sur le granite de l'Outray ou sur le voussoir oriental de la série des migmatites des schistes satinés;

c. enfin, on le trouve en écailles entièrement détachées du socle et entraînées dans la couverture triasique et liasique (synclinal du Sallestet, synclinal du col de la Gitte, écailles du lac de la Girotte).

GÉOLOGIE. — *Documents nouveaux et hypothèses sur la stratigraphie des « schistes lustrés » du Queyras (Hautes-Alpes).* Note de M. **Marcel Lemoine**, présentée par M. Paul Fallot.

Découverte du Rhétien soulignant, sur le Trias dolomitique, la base des Schistes lustrés du Queyras. Distinction, au sein de ceux-ci, d'une succession de formations lithologiques; essai d'interprétation stratigraphique, n'ayant pour le moment qu'une signification locale, non susceptible d'une généralisation à grande distance.

Sur la crête qui sépare la haute vallée du Cristillan (Hautes-Alpes) de la haute vallée de l'Ubaye (Basses-Alpes), à l'Est du Péou Roc, j'ai relevé la succession stratigraphique suivante :

1. Dolomies et calcaires dolomitiques du *Trias* (anticlinal du Péou Roc, feuille Larche au 80 000e).

2. Alternance de calcaires noirs, lumachelles, schistes noirs, dolomies (10-15 m); les coquilles sont indéterminables, mais j'y ai trouvé des Polypiers branchus très recristallisés, comparables à ceux (« *Rhabdophyllia* » auct.) du *Rhétien-Hettangien* de la zone du Gondran [1]; le faciès est d'ailleurs le même, au métamorphisme près.

3. Calcaires et calcschistes noirs ou gris lités, se chargeant vers le haut de *zones siliceuses* (200 m environ). Au sommet, bancs de *brèches et microbrèches* à éléments calcaréo-dolomitiques triasiques et ciment calcaréo-gréseux, à *graded-bedding*.

4. Schistes et calcschistes phylliteux avec lits de calcaires gréseux roux (400 m environ), sorte de *Flysch calcaire métamorphique*, réalisant le type classique des Schistes lustrés.

5. *Marbres* blanchâtres très cristallins et phylliteux, parfois à minces zones siliceuses, se débitant en dalles (20 à 30 m). Ils sont plaqués contre le massif de serpentine de Roche Noire. Un peu plus au Nord, ils sont associés aux *radiolarites* découvertes par P. Routhier (environs du Pic Marcel).

J'ai pu retrouver certaines de ces formations ailleurs dans le Queyras : la série 1-2-3 existe, peu métamorphique, près de Brunissard et d'Arvieux,

(1) M. Lemoine, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 86.

au Sud du col d'Izoard; le Rhétien y est particulièrement typique et fossilifère, les microbrèches très abondantes. Celles-ci se retrouvent aux environs de Saint-Véran (pointe des Marcellettes). Le niveau des marbres est très fréquent dans le Queyras (Crête de la Taillante, etc.), toujours étroitement associé à des roches vertes. Cette liaison, très frappante sur le terrain, déjà remarquée par Ch. Lory, conduit à considérer qu'une grande partie des roches vertes du Queyras correspondent à des épanchements sous-marins. Les coupes décrites par Franchi en Italie (Melezet, Grande Hoche, Roc du Boucher, Val Grana, Val Maira) reproduisent la même succession : Trias dolomitique; Rhétien fossilifère; calcaires liasiques puis brèches; enfin Schistes lustrés typiques (« calcescisti ordinari »).

Cette série s'apparente de façon étroite à celle, peu métamorphique, de la « *zone du Gondran* » [1] à l'Est de Briançon (massifs du Chaberton, du Gondran et de Rochebrune) : 1° *Trias* dolomitique; 2° *Rhétien-Hettangien*, très fossilifère (20 à 80 m); 3° Calcaires et calcschistes avec zones siliceuses à la partie supérieure (150-200 m); bancs de *brèches et micorbrèches à graded-bedding* au sommet; 4° *Flysch* du Gondran (200 m); 5° *Marbres et radiolarites du Gondran* (15-20 m), associés semble-t-il aux roches vertes (avec brèches volcaniques et pillow lavas) du Chenaillet.

Age : Aucune discordance ni indice d'émersion ne semblent interrompre la succession des formations 1 à 5; il paraît y avoir passage continu mais rapide de l'une à l'autre. L'âge de la plupart d'entre elles est encore mal précisé. Le Rhétien y est bien daté par l'analogie du faciès et des débris de fossiles avec celui de la zone du Gondran. A la suite de Franchi et de Pussenot, on peut placer les calcschistes et calcaires à zones siliceuses et les brèches dans le Lias (moyen et supérieur ?); il s'agit d'ailleurs d'un faciès comparable au Lias « prépiémontais » de Vanoise orientale, qui est surmonté par du Dogger ou du Malm (F. Ellenberger). Les marbres et radiolarites associés à des roches vertes, par comparaison avec des formations analogues des nappes austro-alpines et de l'Appennin, pourraient appartenir au Jurassique supérieur ou au Néocomien. Quant au Flysch du Gondran et à son équivalent sous le faciès Schistes lustrés, il serait alors jurassique (probablement Dogger et Callovo-Oxfordien ?) Les « Pulvinulines » signalées au Gondran, sans localisation précise, par J. Boussac dans sa thèse, semblent plutôt provenir des formations briançonnaises qui affleurent tout près. On ne possède jusqu'ici aucune preuve de l'existence, dans cette région, de formation plus récentes que les marbres du Jurassique supérieur. D'ailleurs, les observations que j'ai faites sur le terrain, ainsi que l'examen des cartes géologiques françaises et italiennes, conduisent à considérer les bandes de roches vertes associées aux marbres comme occupant des fonds de synclinaux : elles alternent avec les anticlinaux triasiques et n'atteignent pas toujours le fond des vallées, comme

l'ont fait remarquer L. Bertrand et M. Longchambon (1914). Dans ces conditions, la plus grande partie, sinon la totalité des Schistes lustrés (Flysch calcaire métamorphique) de cette région serait jurassique; leur grande épaisseur pourrait être due à un fort et rapide épaississement vers l'Est, peut-être aussi à des replis probablement disharmoniques. Mais il n'est pas exclu que l'on puisse mettre en évidence l'existence, dans le Queyras ou au voisinage, de synclinaux de « Schistes lustrés supérieurs », crétacés ou éocènes.

Conclusions. — 1° Comme ceux des régions italiennes voisines, les Schistes lustrés du Queyras *débutent au Rhétien*; 2° Il est possible d'y distinguer une *succession de formations différentes, cartographiables*; les levés détaillés que j'entreprends sur ces bases permettront peut-être de faire progresser nos connaissances sur ces Schistes lustrés; 3° La série stratigraphique de la zone du Gondran et celle des Schistes lustrés du Queyras sont très voisines, et l'on pourrait les grouper sous le nom de *série piémontaise*; quelles que soient les hypothèses que l'on puisse faire sur l'âge des formations qui la constituent, celle-ci s'oppose absolument à la *série briançonnaise*, même un peu métamorphique, qui règne plus à l'Ouest. On ne connaît pas, aux latitudes de Briançon et du Queyras, de passage latéral entre ces deux séries ainsi définies par leurs caractères stratigraphiques.

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie du crétacé de la feuille de Tablat.*

Note de MM. **Antonin Ayme**, **Louis Glangeaud** et **Jean Magne**, présentée par M. Paul Fallot.

Les auteurs séparent, grâce à la macro- et microfaune, une série de niveaux aptien, albien, cénomanien, sénonien. Ils en précisent les variations de faciès.

Après une rapide exploration, l'un de nous ([1]), avait distingué en 1932, sur la feuille de Tablat, différents niveaux d'âge crétacé inférieur, moyen et supérieur. Les levers ultérieurs (1933) ont paru seulement sous la forme d'une carte au 1/200 000e avec coupes ([2]). Les nouvelles études réalisées, en 1944, par MM. Aymé et Lambert (rapport inédit) ont été revues en 1953 par L. Glangeaud. Les Foraminifères ont été déterminés à la S. N. Repal, par M. Magné, les Rudistes par Mlle Dechaseaux, les Ammonites par Mme Basse de Ménorval et les Échinides par M. Devriès.

([1]) L. Glangeaud, *Thèse Sc.*, Paris, 1932, 32 planches, 110 figures et *Bull. Serv. Carte géol.*, n° 8, 1932.

([2]) L. Glangeaud, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, n°s 8 *bis* et 8 *ter*, 1936.

Le *Néocomien* n'a fourni que des fragments indéterminables d'Ammonites pyriteuses.

L'*Aptien* se présente au Nord, sous le faciès flysch de la zone I *d* avec *Orbitolina conoïdea* A. Gras, *O. discoïdea* A. Gras, notamment au point (547,4-359). Dans la partie centrale de la feuille, aux environs de Sakamody, des calcaires et marnes contiennent, près du col de Bekar, *P. Uhligi* Anthula, du Clansayesien (Aptien supérieur). Au Sud, dans la région de Sidi-Kraled, l'Aptien (548,14-342) est caractérisé par *Orbitolina discoïdea*, *O. conoïdea* avec des polypiers et des lentilles de microbrèches. On a là un faciès méridional assez néritique.

L'*Albien inférieur* offre, au Nord, le faciès de la nappe du flysch (I *d*). Dans la partie centrale de la feuille, les schistes avec quelques quartzites du type classique de la zone II, contiennent des fragments d'*Hypacanthoplites* du groupe *milletianus* d'Orb. (Leymerillien de Spath), notamment au point 549,7-349,5.

L'*Albien supérieur ou Vraconnien* est absent dans la zone du flysch (I *d*) et dans les écailles intermédiaires septentrionales. Il apparaît dans les écailles intermédiaires méridionales (533,17-354,9) avec les genres *Pervinquieria* (*inflata* ?) Sow. et *Hysteroceras*. Au Sud de la feuille, le faciès classique des schistes pulvérulents avec bancs phosphatés et lentilles calcaires à patine blanche, offre, à la base, du Vraconnien avec *P.* cf. *inflata* Sow.; mais sa partie supérieure serait d'âge cénomanien inférieur. En effet, la microfaune de Sidi Kraled (549,3-342,8) avec *Anomalina bentonensis* Mor., *Planulina buxtorfi* Gand., *Thalmanninella ticinensis* Gand., *Rotalipora apenninica* Renz., Lenticulines et Ostracodes, est d'âge cénomanien inférieur. Dans cette région, le Vraconnien contient à la base des poudingues avec galets de quartzites probablement albiens. Il paraît reposer directement sur l'Albien. Il y aurait donc ici une lacune comprenant la plus grande partie de l'Albien.

Le *Cénomanien* (*s.s*) nous a déjà fourni (L. Glangeaud, 1932) à la bordure Nord de la feuille, à Beni Kases, *Inoceramus* cf. *cripsii* Mant., et, à Massameur, *Pseudodiscoïdea* cf. *cylindrica* Agassiz, dans des marnes avec lentilles calcaires. Ce niveau contient (550,6-354,16), (548,3-352,4) des Rudistes avec *Sauvagesia* cf. *nicaisei* Coq. Sauvagesiinés, Radiolites. Un fragment d'*Ichtyosarcolites* trouvé par l'un de nous dans l'oued Tamaït provient peut-être de l'Aptien.

Le *Turonien* est absent dans la zone du flysch (I *d*). Dans la partie médiane de la feuille (zone II) il est absent ou peut-être représenté par la partie supérieure des calcaires compacts à Rudistes.

Le *Sénonien* est le niveau le plus étendu sur cette feuille. Au Nord, dans la zone du flysch, les microbrèches du Sénonien et un flysch légèrement calcaire, contiennent des Rosalines (*Globotruncana* ?). Dans la

zone des écailles intermédiaires septentrionales, immédiatement au contact de la nappe du flysch, apparaît un niveau à poudingues, microbrèches et débris de Rudistes que nous avons attribué précédemment au Sénonien supérieur. Il repose sur des calcaires compacts et schistes *aturiens* à *Bœhmiceramus regularis* d'Orb. recouvrant les couches de calcaire à *I.* cf. *steinmanni* Wilck et *I. subquadratus* Schlüt var. *austinensis* Heinz de l'*Emschérien*. Le niveau supérieur (546,10-358,05) a fourni *Globotruncana arca* Cush., *Gl. linnei* d'Orb., *Gl. fornicata* Plummer, *Rzehakina epigona* var. *lata*, Cush. et Jarv., quelques Gumbélines, Lenticulines et Arénacés (*Haplophragmoïdes*, *Textulariella*).

Dans la zone II une succession encore mal délimitée comprend vers la partie supérieure des schistes noirs à lentilles de calcaires jaunes avec *Bœhmiceramus regularis* d'Orb. Ils ont fourni (547,6-357,45) une microfaune du Sénonien (Santonien-Campanien) avec *Globotruncana angusticarinata* Gand., *Gl. globigerinoïdes* Marie, *Gl. fornicata*, *Gl. stuarti* de Lap., *Bulimina limbata* White, *Biglobigerinella algeriana* Tendam et Sigal, *Globigerinella* sp., *Rzehakina epigona* var. *lata* Cush. et Jarv. Au-dessous, des marnes schisteuses avec *Vomeraster verrucosus* Coq., *Periaster* cf. *Desvauxi* Coq., *Ovulaster* cf. *truncatus* Defr., offrent plusieurs affleurements le long de la route de Sakamody (points 551,0-355,8, 549,18-356,0, 551,18-355,5). Ce niveau à Échinides représenterait la base du Sénonien. Il repose sur les calcaires à Rudistes d'âge cénomanien cités plus haut.

Un Sénonien complètement différent occupe le synclinal de Tablat avec un faciès de flysch calcaire schisteux (554,9-350,3, 554,8-348,1), il contient des débris d'Inocerames et une microfaune à faciès néritique peu profond avec *Globotruncana linnei*, *Gl. arca*, *Gl. stuarti*, *Bulimina limbata*, *Rzehakina epigona* var. *lata*, Milioles, *Gumbelina* sp. La présence de *Gl. stuarti* montre qu'il est postérieur au Coniacien. Le Sénonien de l'unité de Tablat ([3]) s'était avancé en transgression sur un diapyr triasique antémæstrichtien. Au Sud de l'oued Tamaït, dans la région des Oulad Sidi Kraled, un Sénonien très riche en huîtres présente un faciès d'un type méridional.

GÉOLOGIE. — *La série de Sérouénout (Ahaggar oriental) est d'âge « continental intercalaire » (Crétacé moyen).* Note de M. **Pierre Bordet**, présentée par M. Paul Fallot.

Au point de vue géologique, l'Ahaggar est essentiellement formé par un socle de Précambrien métamorphique entouré d'une cuesta de formations sédimentaires (Tassili) dont la base est d'âge cambro-ordovicien. En discor-

([3]) L. Glangeaud, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1732.

dance sur les formations cristallophylliennes, reposent un certain nombre de massifs volcaniques d'âge plus récent ou sub-actuel. Au Nord du point d'eau de Sérouénout, existe, en discordance sur le Précambrien, une formation sédimentaire dont l'existence a été signalée par C. Kilian, puis par M. Lelubre ([1]), et pour laquelle je propose le nom de « série de Sérouénout ». M. Lelubre la rapproche de la « série de l'Imadouzène » qu'il a définie 60 km plus au Sud-Ouest. Au cours de deux missions effectuées pour le service de la Carte géologique de l'Algérie en 1952 et 1953, j'ai parcouru les régions où affleurent ces séries. Comme on le verra ci-dessous, il n'y a plus lieu de les distinguer l'une de l'autre.

Extension géographique ([2]). — Les lambeaux actuellement reconnus affleurent dans un triangle dont les trois sommets sont : au Nord, un affleurement situé non loin de l'erg In Arazoui, sur la rive droite de l'oued Tafasaset supérieur; au Sud-Est, la gara Tin Ibeye Har à 10 km au Sud de Sérouénout; au Sud-Ouest, un petit affleurement situé dans l'oued In Sakane au pied de l'Asségafi (Est de Télerhteba). Les distances entre ces points sont : du Nord au Sud-Est, 60 km environ; du Sud-Est au Sud-Ouest, 80 km; du Sud-Ouest au Nord, 90 km. Dans ce périmètre, un tiers à peu près de la surface est couvert par la série de Sérouénout.

Stratigraphie. — Lorsqu'elle est complète, elle mesure environ 350 m de puissance, mais en aucun point je n'ai constaté de réduction d'épaisseur ou de changement de faciès indiquant le bord du bassin de sédimentation. Dans la partie Sud-Ouest seulement, la base est formée par un conglomérat à gros galets de quartz.

La plus grande partie de la série est formée par un grès pélitique irrégulier, mal cimenté, rouge, ocre ou blanc, passant localement à des quartzites (300 m); au-dessus vient une formation silicifiée formée de silex et jaspes jaunes ou rouges (environ 50 m); puis quelques mètres de calcaire fin, blanc ou rouge, probablement lacustre mais sans fossiles. Par-dessus existent en de nombreux points des formations volcaniques débutant par des coulées de basalte; elles constituent, au Nord de Sérouénout, un important massif volcanique; les massifs de l'Asségafi et du Télerhteba sont pour partie du même âge.

Tectonique. — La série de Sérouénout a subi, postérieurement à sa mise en place, une phase tectonique faible mais nette.

L'ensemble des affleurements dessine une cuvette allongée du Nord-Est au Sud-Ouest. La partie la plus basse, située sous le reg du Tafasaset, est à une cote inférieure à 1100 m; la partie la plus élevée se trouve au

([1]) *Bul. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 22.

([2]) Voir *Carte du Sahara au 1/200 000e*, *feuilles Amador et Sérouénout.*

Sud-Est d'In Sakane à une altitude de 1750 m environ. De nombreuses failles fragmentent la série en compartiments parfois basculés; les pendages atteignent localement 30°. Une série de grandes failles Nord-Ouest-Sud-Est recoupent le bassin parallèlement au cours de l'oued Issessouitène; leur rejet peut atteindre 100 m et plus.

Age. — M. Lelubre [1] écrit au sujet des « lambeaux gréseux de l'Anahef septentrional » (série de Sérouénout) : « On ne peut qu'émettre des hypothèses au sujet de cette série. La plus simple consiste à la considérer comme appartenant aux grès inférieurs » (Cambro-ordovicien); quant à la série de l'Imadouzène, elle pourrait être soit un faciès latéral des Grès inférieurs, soit une formation du Cambrien.

En 1952, j'avais trouvé au pied de la gara de Sérouénout un fragment de bois silicifié, mais il était indéterminable. En 1953, je suis repassé à Sérouénout avec M. Lelubre et J. Blaise : nous avons constaté que les bois silicifiés existent dans les grès formant la gara. Par la suite, j'ai trouvé un autre gisement à 13 km plus au Nord-Est : les fragments de bois y sont abondants, parfois de grande taille et bien conservés. Des échantillons ont été soumis à M. Boureau qui a reconnu des bois homoxylés pourvus de zones d'accroissement indiquant un arrêt annuel de la végétation. Un échantillon choisi parmi les autres a été déterminé comme *Protopodocarpoxylon Rochii* E. Boureau. Cette espèce a été décrite pour la première fois dans les couches du Crétacé moyen de Lagon (Territoire du Tchad) [3] très probablement cénomaniennes mais antérieures à la transgression hamadienne [4].

La série de l'Imadouzène semble comporter deux parties différentes : à la base, des affleurements de grès identiques à ceux de Sérouénout, isolés entre des failles ou remplissant d'anciennes vallées; au-dessus, et probablement en discordance, quelques mètres de tufs trachytiques irrégulièrement silicifiés supportant des basaltes.

Un échantillon de ces tufs trouvé près d'In Sakane contient des traces indéterminables de végétaux dont la présence confirme l'assimilation de cette série à celle de Sérouénout.

Conclusion. — Il a donc existé, durant le Crétacé moyen, à l'intérieur de l'enceinte tassilienne un important bassin de sédimentation dont les dimensions devaient dépasser 100 km de long et 60 de large.

Sa formation est due à un premier gauchissement d'une pénéplaine dont il paraît subsister de nombreux témoins. Son comblement a été suivi de peu par la formation d'importants massifs volcaniques; puis il a été soumis à au moins une phase tectonique nette. Depuis lors, l'érosion y a creusé des vallées pouvant atteindre 500 m de profondeur.

---

[3] E. Boureau et E. Roch, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 1952, p. 47.

[4] A. F. de Lapparent, *C. R. Cong. Géol. int. Alger*, 1952 (sous presse).

L'histoire géologique récente de l'Ahaggar n'est donc pas aussi simple que sa nature de « vieux socle » conduisait à l'imaginer; ceci confirme les conclusions auxquelles m'avait déjà conduit l'étude du volcanisme.

OPTIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Recherches sur la propagation de la lumière visible et infrarouge à travers la brume et le brouillard.* Note(*) de MM. **Albert Arnulf, Jean Bricard** et **Claude Veret**, présentée par M. Charles Maurain.

1. On compare, par temps clair et brumeux, au même endroit et avec le même appareillage, les énergies transmises par une même épaisseur d'atmosphère.

Les mesures sont effectuées pour les longueurs d'onde 0,385, 0,45, 0,5, 0,55, 0,75, 1,24, 1,7, 3,4, 9,5 μ, qui correspondent, dans le spectre infrarouge, aux fenêtres de transmission des constituants de l'atmosphère ([1]) où n'intervient sensiblement que la diffusion des diverses radiations par les particules en suspension dans l'air.

Dans ce but, deux portions identiques du flux émis par un arc électrique sont prélevées; l'une d'elles traverse une épaisseur connue du milieu à étudier, l'autre sert de référence. Ces deux flux sont reçus sur un même appareil dispersif, puis sur un même récepteur ([2]). Pour effectuer la mesure pour une longueur d'onde donnée on les égalise en faisant varier le flux de référence dans un rapport connu. Les résultats sont exprimés, pour chaque longueur d'onde, en densité par kilomètre.

Des mesures de caractérisation physique de l'atmosphère (granulométrie et nombre par unité de volume des particules diffusantes) sont effectuées en même temps que les mesures optiques. Dans les atmosphères étudiées on a constaté que les particules solides (poussières) ne pouvaient jouer aucun rôle appréciable.

La granulométrie des gouttelettes s'effectue d'après des captations sur des fils d'araignée très fins ([3]) placés dans un écoulement d'air chargé de ces gouttelettes puis microphotographiés.

Le nombre par unité de volume de ces particules peut être déterminé d'après les microphotographies ([3]) si les prélèvements sont effectués dans un écoulement d'air de caractéristiques bien définies. Cette dernière mesure n'est obtenue de façon suffisamment précise que dans les brumes légères (quelques centaines de particules par centimètre cube, dont la majorité

(*) Séance du 18 janvier 1954.

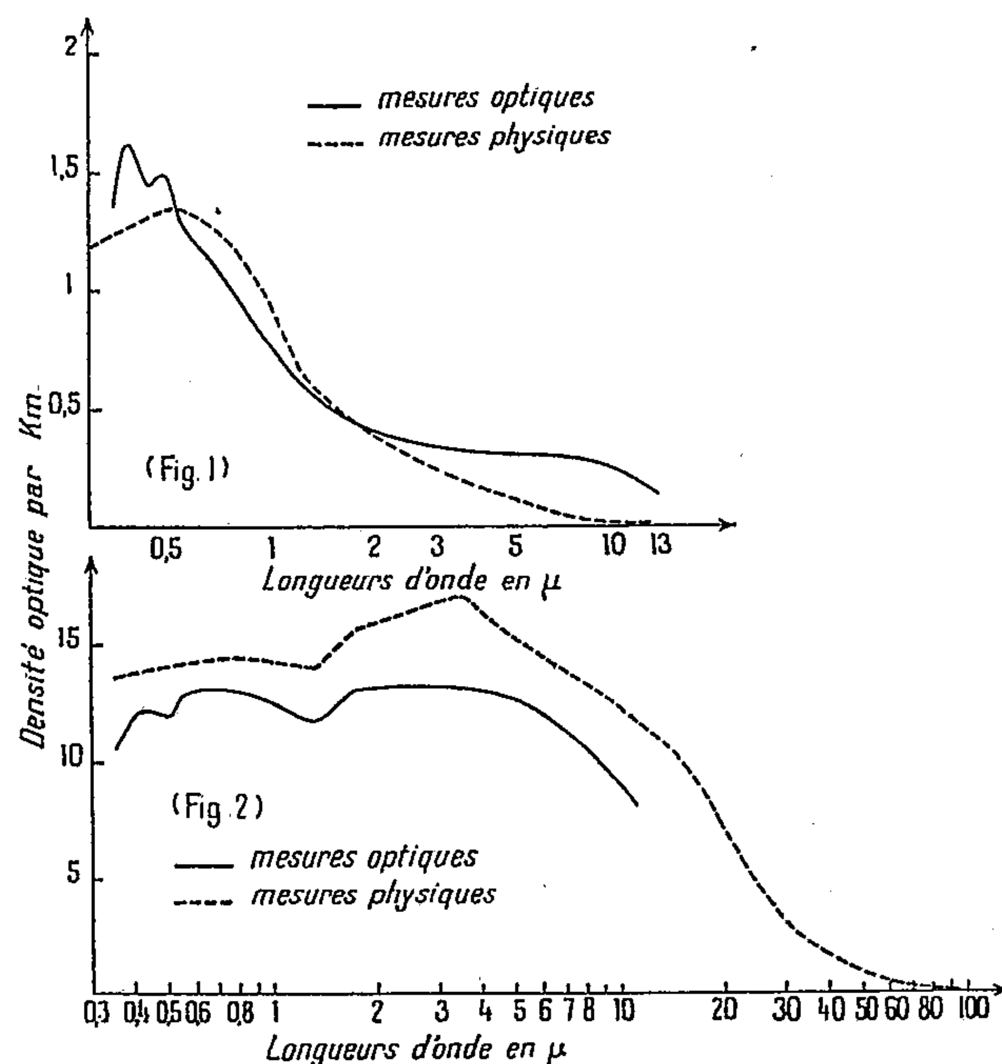
([1]) A. Arnulf et A. Baye, *Revue d'Optique*, 28, 1949, p. 691.

([2]) A. Arnulf, J. Bricard et C. Veret, *La recherche aéronautique*, 13, 1950, p. 27.

([3]) H. Dessens, *Ann. Géophys.*, 3, 1947, p. 68.

est de diamètre inférieur au micron) où la durée de prélèvement peut atteindre 20 mn.

Dans les brouillards épais, constitués par de nombreuses gouttes dont le diamètre peut atteindre 20 μ, il est indispensable de faire des prélèvements peu chargés si l'on veut éviter la coalescence durant la captation sur fils. La durée d'exposition est alors trop faible pour être mesurable avec précision. Dans ce cas, le nombre de gouttes par unité de volume est déterminé, connaissant la répartition statistique de leurs dimensions, en mesurant directement la masse d'eau condensée dans un volume connu d'air que l'on aspire à travers un tampon de coton de verre ([4]).



2. On a tracé 185 courbes spectrales représentant, en valeur absolue, les variations de la densité optique pour les diverses longueurs d'onde mesurées. Les dépouillements des prélèvements de gouttelettes, effectués en même temps que chaque mesure spectrale, ont fourni, dans un certain nombre de cas, les éléments à partir desquels on peut calculer, en valeur absolue, les variations de la densité optique en fonction de la longueur d'onde, en se basant sur le calcul de Stratton et Houghton ([5]) complété par Houghton et Chalker ([6]).

([4]) J. Bricard, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1164.
([5]) *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 159.
([6]) *J. Opt. Soc. Amer.*, 39, 1949, p. 155.

Ces résultats nous ont conduits à classer les atmosphères étudiées de la façon suivante :

a. Brumes. — La densité optique est inférieure à 2 par kilomètre à 0,4 μ. Elles sont très sélectives; la densité optique est de 10 à 100 fois plus faible dans l'infrarouge 10 μ que dans le visible 0,4 μ (*fig.* 1, mesures optiques en trait plein, caractérisation physique en trait pointillé).

b. Brouillards. — La densité optique est de l'ordre de 10 par kilomètre, mais peut aller jusqu'à 30 ou 40. La sélectivité est en général très faible dans le visible et le proche infrarouge 10 μ (*fig.* 2).

On peut en conclure que le calcul conduit, dans tout le domaine spectral étudié, à des résultats en bon accord avec l'expérience. Pour les brouillards épais, lorsque l'on poursuit les calculs jusqu'à 100 μ à partir des mesures de caractérisation physique, on trouve que la sélectivité augmente avec la longueur d'onde au delà de 10 μ, l'absorption par diffusion devenant à peu près négligeable vers 100 μ (*fig.* 2).

BOTANIQUE. — *Germinations et plantules des formes tétraploïdes de* Plantago coronopus *L.* Note de M. **Robert Gorenflot**, présentée par M. Roger Heim.

Dans une Note précédente (1) nous avons signalé l'existence de formes tétraploïdes chez *Plantago coronopus* L. ssp. *eucoronopus* Pilger et *commutata* (Guss.) Pilger. Les échantillons étudiés, provenant soit d'associations halophiles (Plaine de l'Habra, au Sud de Perrégaux), soit de dunes maritimes (environs d'Alger), avaient été recueillis pendant l'été 1951. Depuis, la descendance de ces formes a été suivie sur des cultures faites au Jardin botanique de la Faculté des Sciences d'Alger.

En 1952, les graines provenant de 5 pieds pris au hasard dans chacune des récoltes correspondant aux six relevés effectués, soit 30 pieds, ont donné une descendance de plus de 650 individus. Certains épis de cette génération ont été autofécondés et, en 1953, les semis provenant de 96 autofécondations ont permis l'étude de plus de 3 400 échantillons. Parallèlement à ces cultures il en a été réalisé d'autres, sur le même principe et dans les mêmes conditions, portant sur des formes diploïdes des mêmes sous-espèces afin de pouvoir comparer les individus tétraploïdes et diploïdes correspondants.

En 1951, plusieurs essais de germinations réalisés au laboratoire sur des lots de 50 graines venant d'être récoltées ont montré des différences importantes suivant leur origine (lot 1, forme tétraploïde des terrains

(1) M. Guinochet et R. Gorenflot, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2482.

salés; lot 2, forme du bord de la mer) comme l'indique un des tableaux comparatifs obtenus dans la sous-espèce *commutata* :

	Nombre de graines ayant germé au bout du										
	1er	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e	9e	10e	11e jour.
Lot 1..........	0	40	8	–	–	–	–	–	–	–	–
Lot 2..........	0	0	17	12	7	1	0	0	1	0	1

A la même époque les formes diploïdes ont montré un pourcentage de graines ayant levé et des durées de germination intermédiaires entre les deux extrêmes ci-dessus. Dans la nature, l'année 1951 avait vu le développement de nombreux pieds tétraploïdes dans les différentes régions étudiées. Comme la germination, le degré de précocité permettait de séparer nettement les formes du bord de mer, épanouies dans la deuxième quinzaine du mois de mars, de celles des terrains salés arrivées à maturité à la fin du mois de mai.

En 1952 et 1953, seules les formes halophiles apparurent normalement. En revanche les autres ne donnèrent que de très rares échantillons dans les régions où elles étaient abondantes l'année précédente. De même, dans les cultures, une disproportion importante fut enregistrée. En effet, le nombre des sujets apparus à partir d'un pied de l'année précédente, à nombre égal de graines par pied, a été, en 1952 par exemple, de 25 pour les formes halophiles et de 6 pour celles du bord de mer.

Des contrôles du taux de germination, opérés en 1953 sur des graines provenant des récoltes qui avaient servi à la confection des lots 1 et 2 en 1951, montrent que la perte du pouvoir germinatif, en fonction du temps, oppose encore les deux groupes de formes tétraploïdes. La comparaison des taux pour les graines âgées de 6 mois et celles de 30 mois montre que le pouvoir germinatif est beaucoup mieux conservé chez les formes de terrains salés (96 % en 1951, 35 % en 1953) que chez celles du bord de la mer (78 % en 1951, 4 % en 1953). Pendant cette période celui des formes diploïdes a peu varié (95 % en 1951, 88 % en 1953).

L'examen morphologique des plantules de même âge montre une disproportion très nette des tailles. Les observations comparées des lots 1 et 2 d'une part, et des germinations de formes diploïdes, d'autre part, montrent que les longueurs des plantules d'un mois sont proportionnelles respectivement à 2, 1 et 3. Comme pour les plantes adultes, les formes tétraploïdes jeunes sont donc plus petites que les formes diploïdes. Mais les premières comprennent deux groupes : les plantules les plus petites sont celles des formes précoces du bord de mer; les plus grandes appartiennent aux formes halophiles plus tardives.

Ces résultats permettent de proposer une explication à la grande irré-

gularité d'apparition des formes tétraploïdes côtières. Très précoces et accomplissant leur cycle de développement en quelques semaines, elles demandent des conditions climatiques qui, d'une année sur l'autre, peuvent ne pas se représenter. Si les graines fraîches en bénéficient, il apparaît de nombreux individus. Au contraire, si les facteurs externes n'interviennent pas d'une manière favorable, les plantules ne se développent pas et les graines doivent attendre un an. Pendant cette période le pouvoir germinatif ayant diminué dans de très grandes proportions, il ne reste plus qu'un nombre restreint de graines susceptibles de germer. Très rapidement ces formes tétraploïdes peuvent être éliminées provisoirement d'une station. En revanche les formes halophiles ont un cycle de développement plus long et conservent beaucoup mieux leur pouvoir germinatif. Aussi leur présence est-elle continue dans les terrains salés.

L'examen des échantillons récoltés au cours des cultures suivies en 1952 et 1953 nous ayant montré que nous étions en présence de populations pures, il est possible de conclure que la tétraploïdie se manifeste de deux manières chez les graines et les plantules de *Plantago coronopus :* pouvoir germinatif diminuant rapidement et plantules petites pour les individus vivant en bordure de la mer, pouvoir germinatif important se conservant assez bien et plantules plus grandes pour ceux des terrains salés. Une prochaine publication précisera cette opposition par l'étude morphologique des plantes parvenues à maturité.

PHYTOCHIMIE. — *Poisons digitaliques des graines de jute.* Note de M. **Marcel Frèrejacque** et Mme **Marguerite Durgeat**, présentée par M. Roger Heim.

Les graines de *Corchorus capsularis* Linn., aussi bien que celles de *C. olitorius* Lamk., renferment des principes amers dont la toxicité pour le bétail a été depuis longtemps reconnue par les paysans égyptiens. Des graines de *C. capsularis*, Sen [1] a retiré un hétéroside cristallisé amer et toxique, la *corchorine* (F 178°) à côté d'une petite quantité de *corchoritine* (F 218-220°). Soliman et Saleh [2], par contre, n'ont pu obtenir de corchorine ni à partir des semences de *C. capsularis* ni à partir de celles de *C. olitorius*. Comme ces semences leur ont donné des quantités importantes de *strophanthidine*, ils concluent que la corchorine n'est autre que la strophanthidine. Tel cependant n'est pas l'avis de Khalique et Ahmed [3] qui, des graines de *C. capsularis*, isolent, outre la corchorine, un nouvel hétéroside, la *corchsularine* (F 154°). Enfin Karrer et

(1) *J. indian chem. Soc.*, 7, 1930, p. 83 et 905.
(2) *J. chem. Soc.*, 1950, p. 2199.
(3) *Nature*, 170, 1952, p. 1019.

Banerjea ([4]) ont décrit la *corchotoxine* (F 247°), isomère de la strophanthidine, qui a été isolée des semences de *C. capsularis*.

Dans le cadre de nos recherches sur les hétérosides digitaliques, il nous a paru intéressant de rechercher si la strophanthidine préexistait réellement dans les graines de jute ou si elle provenait de l'hydrolyse de quelque hétéroside digitalique.

Les graines de *C. olitorius* et de *C. capsularis* que nous avons utilisées provenaient soit d'Égypte, soit du Pakistan; les deux espèces nous ont donné des résultats semblables. L'extraction a été conduite par les techniques habituelles : les graines dégraissées (par l'essence B) ont été épuisées par le méthanol; l'extrait méthanolique a été déféqué par l'hydrate d'oxyde de plomb, puis amené à sirop. La solution aqueuse de ce sirop a été précipitée par le tanin, le tanate obtenu décomposé par l'oxyde de zinc, ce qui donne naissance à un mélange d'hétérosides très solubles dans l'eau; la solution aqueuse de ces hétérosides, après hydrolyse par le suc digestif d'escargot, a été épuisée par un mélange de chloroforme et d'alcool, l'extrait sec obtenu finalement redissous dans le chloroforme et la solution chromatographiée sur alumine. Lors de la précipitation tanique, une quantité importante de produits digitaliques reste en solution par suite de la présence d'énormes quantités de raffinose; il y a intérêt à éliminer, avant précipitation au tanin, la majeure partie du raffinose par une précipitation à l'alcool.

La chromatographie des solutions fermentées par le suc digestif d'escargot donne deux produits cristallins; le plus important est élué par le chloroforme contenant 5 % de méthanol; le second produit, peu abondant, est élué par le chloroforme contenant 20 % de méthanol. Ces deux hétérosides sont différents de tous les principes isolés jusqu'à présent des graines de jute. Ce sont deux corps nouveaux que nous proposons d'appeler corchorosides A et B.

Le corchoroside A se sépare de l'alcool à 50 c. sous forme de prismes contenant $2H_2O$. Anhydre, il fond à 188-190°; $[\alpha]_D^{20} + 11°$ (méthanol); les données analytiques s'accordent avec la formule $C_{29}H_{42}O_9$ (C 65,2; H 8,1; calculé C 65,1; H 7,9). Il possède toutes les réactions colorées des digitaliques ayant une génine à 23 atomes de carbone; il offre aussi les réactions colorées des désoses (réaction de Keller-Kiliani, réaction du xanthydrol, etc.). Il donne également une réaction colorée que j'ai décrite récemment ([5]) par actions successives de l'acide periodique et de la nitraniline, et qui implique l'absence de méthoxyle dans le désose lié à la génine. L'analyse ne décèle en fait pas de méthoxyle dans le corchoroside A.

Par acétylation pyridinée, on obtient l'acétylcorchoroside A : $C_{33}H_{46}O_{11}$ (C 63,8; H 7,6), longues aiguilles fondant à 166° et contenant $5H_2O$.

([4]) *Helv. chim. Acta*, 32, 1949, p. 2385.

([5]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 410.

Sous l'action de la potasse alcoolique, le corchoroside A s'isomérise en isocorchoroside A : $C_{29}H_{42}O_9$ (C 65,1; H 8,2), F 215°, peu soluble dans l'alcool.

L'hydrolyse du corchoroside A par l'acide sulfurique dilué, en milieu alcoolique, conduit à un désose qui n'a pu être encore obtenu à l'état cristallin et à une génine que nous avons identifiée à la strophanthidine; cette identification a été faite par comparaison de la strophanthidine préparée à partir de la cymarine, ainsi que par la comparaison des dérivés acétylés et des oximes correspondants.

La facilité avec laquelle s'hydrolyse le corchoroside A est mise en évidence par le fait que cet hétéroside traité directement en milieu alcoolique par le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acétate de sodium donne naissance à la strophanthidinoxime (C 65,8; H 7,9; N 3,3), F 256°; $[\alpha]_D^{20}+67$ (Pyr.). On s'explique ainsi qu'on ait pu obtenir autrefois directement de la strophanthidine dans l'extraction des graines de jute, fait que nous n'avons pas observé.

Le corchoroside B, dont nous n'avons eu entre les mains que de faibles quantités est beaucoup moins soluble que le corchoroside A; F 222-224°; $[\alpha]_D^{20}-68°$; il donne les réactions colorées du corchoroside A, à l'exception de la réaction au periodate et à la nitraniline; nous avons vérifié directement qu'il ne contient pas de méthoxyle. Sa formule brute est $C_{29}H_{44}O_8 . 2H_2O$ (C 66,7; H 8,6).

K. K. Chen a bien voulu déterminer la toxicité des corchorosides que nous lui avons transmis. La dose léthale moyenne (sur 10 chats) du corchoroside A est, en milligrammes par kilogramme d'animal : $0,0768 \pm 0,053$. Celle du corchoroside B a été trouvée égale à : $0,1413 \pm 0,0159$ (7 chats). Non seulement ces doses léthales sont plus faibles que celles déterminées par K. K. Chen [6] sur des échantillons authentiques de corchorine et de corchotoxine, mais elles montrent que le corchoroside A est un des poisons digitaliques les plus actifs, sinon le plus actif de ceux connus jusqu'à présent.

Les *Corchorus* sont généralement rangés dans la famille des Tiliacées, qui se trouve ainsi la treizième des familles végétales dans lesquelles on a pu caractériser la présence d'hétérosides digitaliques.

PHYSIOLOGIE. — *L'effet protecteur du lactose vis-à-vis du squelette de la Rate allaitante.* Note (*) de M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

Des expériences récentes nous ont montré que le lait jouit d'un effet protecteur vis-à-vis du squelette de la Rate allaitante [1]. Cet effet remar-

---

(6) *J. Pharmacol and Exper. Therap.* 103, 1951, p. 420.

(*) Séance du 18 janvier 1954.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 270.

quable semble spécifique si l'on considère que tous les essais antérieurs tentés en vue de prévenir l'atteinte du squelette maternel ont abouti à des échecs.

Lorsque le régime des Rates allaitantes contient une forte proportion de lait, le Ca du régime est absorbé et utilisé dans une proportion plus élevée qu'il ne l'est dans le cas d'un régime de même teneur en Ca, mais qui ne comporte pas de lait. Nous avons exposé les raisons pour lesquelles nous considérons cette amélioration du métabolisme calcique comme une conséquence et non comme la cause d'une condition osseuse supérieure ([2]).

L'incapacité d'un régime bien équilibré, à base de blé et de caséine, de modifier la grandeur du prélèvement osseux de lactation — en dépit de modes d'administration si variés que les animaux reçoivent, selon les cas, des quantités très différentes de caséine, de matières minérales et de vitamines ([3]), ou de lipides ([4]) —, nous a donné à penser que le lait contient un principe spécifiquement approprié au métabolisme de l'os et que ce principe peut être le lactose.

L'étude bibliographique de la question des rapports entre le lactose et le métabolisme calcique devait nous affermir dans cette opinion. Presque tous les auteurs qui ont recherché l'influence du lactose dans divers cas physiologiques et pathologiques de crise calcique — parathyroïdectomie, croissance, rachitisme —, ont reconnu l'efficacité de ce glucide. Le lactose est-il aussi capable de préserver l'intégrité du squelette de la femelle allaitante ?

Des Rates sont réparties, dès la mise bas, en deux lots comparables. Les animaux du premier lot reçoivent, à volonté, un régime de type ordinaire, à base de blé et de caséine. Sa composition centésimale est la suivante : farine de blé, 58; germe de blé, 4; caséine brute, 13; beurre, 8; amidon, 12; PO_4H_2K, 0,52; $(PO_4)_2Ca_3$, 1,17; ClNa, 0,96; O_2Ti, 1; mélange salin, 0,35; mélange vitaminique, 1.

Le mélange salin contient pour 13 parties : SO_4Mg, $7OH_2$, 3,5; hydrocarbonate de Mg, 5,6; oxalate de fer, 3,4; SO_4Mn, 0,07; FNa, 0,2; alun de K, 0,034; SO_4Cu, $5OH_2$, 0,18; IK, 0,016. La composition du mélange vitaminique a été donnée antérieurement ([5]).

Les Rates du lot 2 reçoivent, dans les mêmes conditions, un régime qui ne diffère du précédent que par le remplacement des 12 % d'amidon par une proportion égale de lactose.

En plus de leurs régimes, tous les animaux reçoivent, chaque jour,

---

([2]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 391.
([3]) P. Fournier et H. Susbielle, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1588.
([4]) P. Fournier, H. Susbielle et A. Bourdeau, *J. Physiol.*, 45, 1953, n° 4 (sous presse).
([5]) P. Fournier et H. Susbielle, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 123.

1 g environ de foie de bœuf et, deux fois par semaine, 3 gouttes d'huile de foie de morue.

Le poids des portées au sevrage, la teneur en Ca des portées sont sensiblement les mêmes dans les deux lots. Les mères ingèrent, en moyenne, des quantités semblables de régime.

Sur les 8 Rates au régime ordinaire, 7 présentent un bilan calcique de lactation fortement négatif. Elles perdent, à partir de leurs os, des quantités de Ca comprises entre 165 et 384 mg; l'une des Rates a cependant un bilan presque équilibré. En moyenne, les 8 Rates de ce lot perdent, en 19 jours de lactation, 250 mg de Ca, soit près de 15 % de la teneur en Ca d'animaux témoins n'ayant pas eu de petits.

Le régime renfermant 12 % de lactose prévient complètement l'atteinte du squelette. Des 7 Rates au régime lactosé, 2 ont un bilan calcique légèrement négatif, 2 autres sont à l'équilibre, les 3 dernières présentent un bilan calcique de lactation nettement excédentaire. En moyenne les animaux de ce lot retiennent 18 mg de Ca pendant la durée de la lactation.

Quelles sont les raisons de l'effet protecteur du lactose vis-à-vis du squelette de la Rate en lactation ?

L'établissement des bilans calciques de lactation nous a montré que la présence de lactose améliore l'absorption et l'utilisation du Ca alimentaire. Constatations en accord avec les faits rapportés par les auteurs qui ont établi l'efficacité du lactose vis-à-vis du squelette en croissance ou rachitique. Adopterons-nous l'opinion classique selon laquelle le lactose accroît l'absorption du Ca en favorisant l'acidification du milieu intestinal ? Non puisque l'absorption de Ca nous semble dépendre du fonctionnement osseux et non lui commander.

Nous pensons que le lactose intervient dans le métabolisme de l'os par la fraction galactosique de sa molécule. Le mode d'utilisation du galactose est mal connu. On a surtout bien étudié ses effets toxiques : il provoque la cataracte, il existe un diabète galactosique, faits qui peuvent prouver que les voies métaboliques empruntées par ce glucide sont différentes de celles du glucose.

L'ingestion d'un autre sucre, le xylose, cause également la cataracte. Toxicité commune, mais aussi configuration spatiale très apparentée. C'est dans cette voie que l'expérimentation est poursuivie.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Sur l'existence de cellules neurosécrétrices chez quelques Annélides Polychètes sédentaires.* Note de M[lle] **Lucie Arvy**, présentée par M. Louis Fage.

Mise en évidence de cellules neurosécrétrices dans les ganglions cérébroïdes et la chaîne ventrale, chez six espèces de Polychètes sédentaires appartenant à quatre familles.

Quelques données ont été rassemblées sur la neurosécrétion chez les Polychètes errantes depuis que Berta Scharrer (1) (2), a découvert le phénomène, chez *Nereis virens* Sars, chez *N. diversicolor* Müller et chez *Aphrodite aculeata* L.; von K. Schaefer (3) reprenant l'étude de ces éléments, chez *Nereis diversicolor*, confirme les observations de B. Scharrer et analyse les modifications des cellules neurosécrétrices apparues après injection de pilocarpine; J. W. Harms (4) découvre des cellules neurosécrétrices chez trois espèces de *Lycastis* et les compare à celles de *Lumbricus terrestris* L.; R. Defretin (5) décrit les cellules neurosécrétrices chez *Nereis irrorata* Malmgren et signale l'existence d'un glucide Hotchkiss-positif dans le produit de neurosécrétion. G. Bobin et M. Nurchon (6) signalent, à la partie ventrale des ganglions cérébroïdes de *Perinereis cultrifera* Grube, des accumulations de grains fuchsinophiles qu'ils interprètent comme étant un produit de sécrétion; l'année suivante, les mêmes auteurs (7) fournissent des précisions sur l'évolution des cellules neurosécrétrices au cours de la maturation des produits sexuels.

Les Polychètes sédentaires n'ont pas fait l'objet de recherches analogues. Cependant l'examen histologique m'a permis de déceler des cellules neurosécrétrices chez *Bispira volutacornis* Mtg, chez *Sabella pavonina* Sav., et chez *Spirographis Spallanzani* Viviani (*Sabellidæ*), chez *Apomatus similis* Mar. et Bobr. (*Serpulidæ*), chez *Arenicola marina* L. (*Arenicolidæ*) et chez *Lanice conchylega* Pallas (*Terebellidæ*).

Ces cellules ne se distinguent, en général, par rien des cellules neurosécrétrices décrites chez divers animaux; la seule particularité marquante, du point de vue morphologique, est la grande fréquence de cellules coniques, dont le noyau occupe la pointe du cône. Tous les stades évolutifs de la cellule neurosécrétrice peuvent être trouvés chez un individu donné et parfois sur une seule coupe; certaines cellules n'ont que quelques grains, d'autres en sont surchargées, certaines cellules contiennent une sécrétion abondante en flaques et d'autres cellules ne contiennent plus que de nombreuses vacuoles avec des restes de sécrétion.

La fuchsine-paraldéhyde (8) permet de les détecter rapidement, mais

---

(1) *Zool. Anz.*, 113, 1936, p. 299-302.
(2) *Naturwis.*, 25, 1937, p. 131-138.
(3) *Zool. Anz.*, 125, 1939, p. 195-202.
(4) *Arch. Entwickl.*, 143, 1948, p. 332-346.
(5) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 100.
(6) *Arch. Anat. micr.*, 41, 1952, p. 25-40.
(7) *Arch. Anat. micr.*, 42, 1953, p. 112-126.
(8) M. Gabe, *Bull. Micr. appl.*, 3, 1953 (sous presse).

l'Azan de Heidenhain a l'avantage de révéler des affinités tinctoriales variées : certaines cellules retiennent le bleu d'aniline, d'autres l'azocarmin et certaines cellules semblent être à une phase évolutive intermédiaire aux deux précédentes, car leur produit de sécrétion apparaît plus ou moins violacé. L'hématoxyline chromique-phloxine fait apparaître deux affinités tinctoriales différentes, certaines cellules, de beaucoup les plus fréquentes (matériel récolté en septembre), sont phloxinophiles, tandis que d'autres retiennent l'hématoxyline chromique. Le produit de sécrétion contient un polysaccharide car il donne la réaction de Hotchkiss-Mac Manus.

La répartition des cellules varie suivant les espèces. Chez les trois Sabelliens examinés, des cellules neurosécrétrices existent sur toute l'étendue des faces dorsale, ventrale et latérales des ganglions cérébroïdes; certaines sont presque directement sous la cuticule, d'autres sont réparties à peu près uniformément dans l'écorce cellulaire des ganglions.

Chez *Arenicola marina*, les cellules neurosécrétrices sont presque exclusivement localisées à la partie dorsale et postérieure des ganglions cérébroïdes, en deux amas situés de part et d'autre de la ligne médiane.

Chez *Apomatus similis*, toute l'étendue des faces dorsale et ventrale des ganglions cérébroïdes présente des éléments neurosécréteurs; leur nombre augmente d'avant en arrière et la zone paramédiane de la portion postéro-dorsale de ces ganglions en est particulièrement riche.

Chez *Lanice conchylega*, les cellules neurosécrétrices sont à peu près uniformément réparties dans toute l'écorce des ganglions cérébroïdes; il existe, en outre, des amas médiodorsaux, latérodorsaux, médioventraux et latéroventraux.

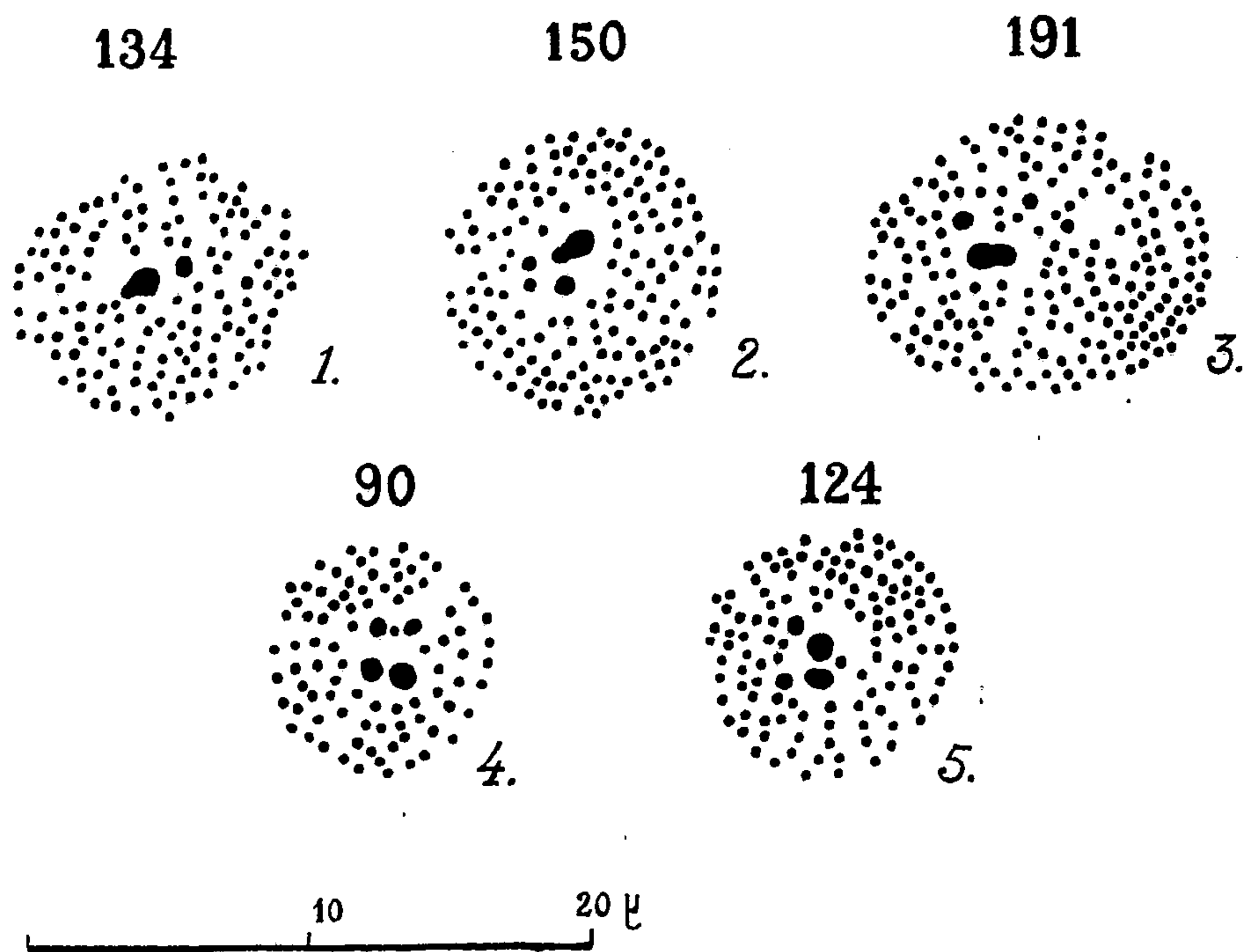
Chez toutes les espèces examinées la chaîne nerveuse ventrale contient des cellules neurosécrétrices sur toute sa longueur; elles prédominent le long des faces latérales et de la face ventrale. Le cheminement par voie axonale est toujours peu net.

En somme, les éléments neurosécréteurs semblent être moins groupés chez les Polychètes sédentaires que chez les Polychètes errantes et ce fait est peut-être à rapprocher du moindre degré de différenciation des ganglions cérébroïdes chez les Polychètes sédentaires. Les affinités tinctoriales des cellules neurosécrétrices sont les mêmes chez les Polychètes sédentaires que chez les Polychètes errantes; la présence d'un glucide Hotchkiss-positif est une particularité commune aux deux groupes d'Annélides. Les différences d'aspect des cellules neurosécrétrices chez un même individu pourraient correspondre à un cycle sécrétoire dont l'étude nécessiterait l'examen d'animaux fixés aux diverses étapes du développement.

CYTOLOGIE. — *Formules chromosomiques nouvelles chez les* Lycænidæ (*Lépidoptères Rhopalocères*). Note (*) de M. **Hubert de Lesse**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des formules élevées, différant souvent d'une espèce à l'autre, ont déjà été trouvées dans le genre *Lysandra* ([1]). C'est pourquoi je me suis efforcé de définir toutes celles qui étaient encore inconnues, en étudiant les espèces de ce genre qui m'étaient accessibles. J'espérais en effet trouver ainsi un caractère permettant de séparer certaines formes affines aux genitalia semblables, mais différant plus ou moins extérieurement. D'autre part, l'étude des dimensions des chromosomes et de la valeur des nombres découverts pouvait donner des indications confirmant ou infirmant l'hypothèse de la polyploidie déjà avancée pour expliquer les formules élevées chez les Lépidoptères.

La figure ci-dessous et le tableau rendent compte des résultats obtenus.



Plaques équatoriales de la première division de maturation.

Fig. 1 : *Lysandra argester* Berg. ($n = 134$), Sierra Nevada. — Fig. 2 : *L. argester* Berg. ($n = 150$), Port de Gavarnie. — Fig. 3 : *L. nivescens* Kef. ($n = 191$), Bronchales (Teruel). — *L.* (*Agrodiætus*) *riparti* Frey. ($n = 90$), Noguera (Teruel). — *L.* (*Agrodiætus*) *dolus* Hb. ($n = 124$), Ferme Maubert (Aveyron).

(*) Séance du 18 janvier 1954.

([1]) Z. Lorkovic, *Chromosoma*, II, n° 2, 1941, p. 155-191 ; H. de Lesse, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1692 et 237, 1953, p. 1781.

Espèces ♂.	Localité.	Spermatocyte. I.		Spermatocyte. II.	Nombre d'individus.	
Lysandra nivescens Kef.	Bronchales (Teruel) 1 600 m env.	$n = 190\text{-}191$	(*fig.* 3)(*)	–	5	10
	Ciudad Encantados (Cuenca) 1 400 m env.	$n = 190\text{-}191$	–	–	5	
Lysandra argester Berg.	Bronchales (Teruel) 1 600 m env.	$n = 147\text{-}150$	–	–	1	6
	Ciudad Encantados (Cuenca) 1 400 m env.	$n = 147\text{-}149$	–	–	1	
	Port de Gavarnie (Aragon) 1 600 m env.	$n = 150$	(*fig.* 2)	–	1	
	Vallée d'Eyne (Pyr.-Or.) 1 900 m env.	$n = 148\text{-}149$	–	–	2	
	Val d'Isère (Savoie) 2 000 m env.	$n = 148\text{-}151$	–	–	1	
	Sierra Nevada 2 700-2 900 m. env.	$n = 131\text{-}134$	(*fig.* 1)	–	4	
Lysandra (*Agrodiætus*) *dolus* Hb.	Ferme Maubert (Aveyron) 850 m env.	$n = 124\text{-}125$	(*fig.* 6)	–	5	
Lysandra (*Agrodiætus*) *riparti* Frey	Noguera (Teruel) 1 400 m env.	$n = 90$	(*fig.* 4)	$n = 90$	6	

(*) La définition de formules très élevées offre de grandes difficultés. Lorsque je n'ai pu préciser un nombre unique, j'ai donc donné ceux qui étaient de beaucoup les plus fréquents lors des numérations. Pour *L. argester*, j'ai même indiqué les écarts fournis par tous les nombres comptés sur diverses plaques équatoriales. Étant donné les différentes difficultés techniques, ces nombres ne signifient pourtant nullement que la formule réelle varie dans une telle mesure.

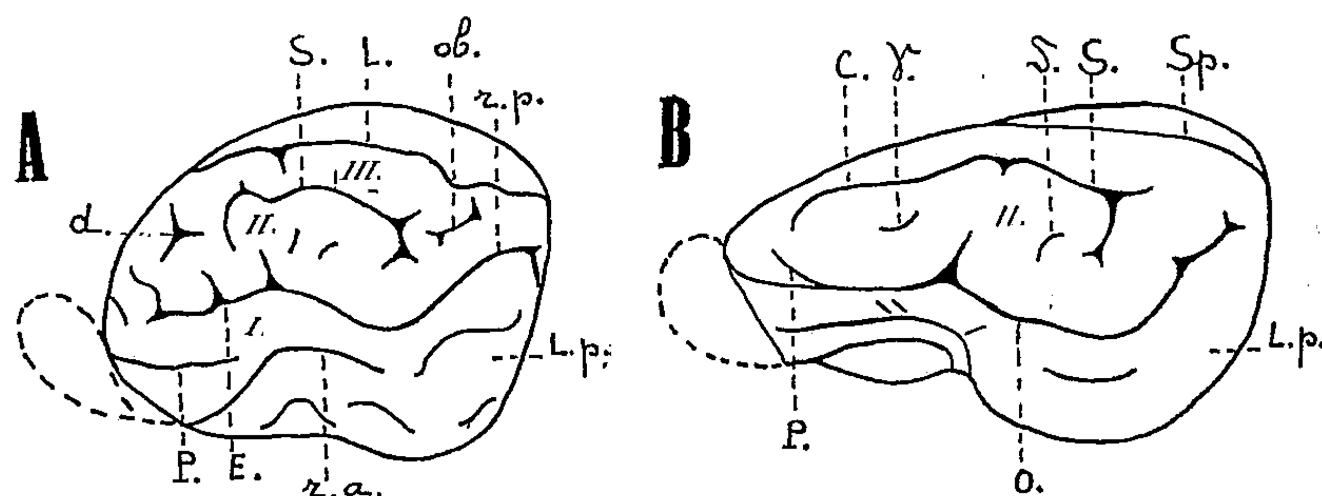
Observations. — 1° *Lysandra nivescens*, avec le nombre le plus élevé connu à ce jour chez les Métazoaires, se trouve nettement séparé de *L. argester*, auquel la plupart des auteurs l'ont réuni. De plus, il est possible que l'on soit amené également à séparer les *argester* de la Sierra Nevada, bien qu'il n'ait pas été possible de définir exactement leur formule; celle-ci est en effet moins élevée (d'au moins 13 unités) que celle des *argester* récoltés dans cinq localités très éloignées les unes des autres.

2° Chez toutes les formes étudiées ci-dessus, on ne peut manquer d'être frappé par les dimensions réduites de la plupart des chromosomes. Bien que cette réduction ne semble pas toujours absolument parallèle à l'accroissement de leur nombre, elle est la règle chez toutes les espèces de Lépidoptères Rhopalocères chez lesquels des nombres chromosomiques élevés ont déjà été signalés. Ajoutons que les formules définies ici — à part celle de $n = 90$ — ne se présentent pas comme des multiples de nombres déjà connus. Cette double constatation ne cadre donc pas exactement avec l'hypothèse d'un phénomène

de polyploïdie, et pourrait inciter plutôt à voir dans ces nombres élevés le résultat d'une fragmentation plus ou moins régulière ([2]).

ANATOMIE COMPARÉE. — *Les caractéristiques fondamentales du cerveau des Ongulés* (Ungulata) *périssodactyles et artiodactyles.* Note de M[lle] **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

Le cerveau des Ongulés n'avait pu, jusqu'ici, être étudié dans son ensemble, parce que l'embryogénie en était inconnue. Les travaux de R. Anthony et J. de Grzybowski (1930-1936), sur le développement cérébral des Ongulés domestiques, et ceux que je poursuis, depuis 1937, sur le développement cérébral des Ongulés sauvages, me permettent, aujourd'hui, d'établir les caractéristiques du télencéphale de ce vaste groupe mammalien ([1]).



Face latérale gauche du télencéphale de deux Ongulés (*Ungulata*) des Collections du Laboratoire d'Anatomie comparée du Muséum. — A, *Ongulé périssodactyle* archaïque : *Tapirus* (*Tapirus*) *americanus* Briss. Fœtus avancé. A ce stade, l'operculisation est à peine indiquée, au niveau de l'*Ectosylvia* et de la Scissure rhinale postérieure. B, *Ongulé artiodactyle* sélénodonte : *Hyemoschus aquaticus* Ogilby. Adulte. Le *Gyrus arcuatus* I, operculisé en totalité, n'est pas visible; le *Gyrus arcuatus* III, en raison de l'effacement du Latéral, est indistinct. (La figure A a été retournée, pour faciliter les comparaisons.) C. coronal; *d.* Diagonal. E. *Ectosylvia.* L. Latéral. L. p. Lobe piriforme. O. sillon d'operculisation; ob. Oblique. P. *Præsylvia.* r. a. Scissure rhinale antérieure; r. p. Scissure rhinale postérieure. S. *Suprasylvia.* Sp. Splénial. γ et δ. Sillons γ et δ. I, II et III. *Gyri arcuati* I, II et III. (Grandeur naturelle.)

1. *Caractéristiques générales.* — Les caractéristiques cérébrales communes à tous les Ongulés sont :

1° Le *surbaissement du cerveau,* qui s'accuse, des formes les plus archaïques [*Tapiridæ* (*fig.* A), *Hippopotamidæ*], à hémisphères encore très élevés, aux formes les plus spécialisées [*Equidæ,* Ruminants (*fig.* B)].

([2]) Dans la Note : *Comptes rendus,* 235, 1952, p. 1693, l'échelle de la figure est de 10 μ et non 20 μ.

([1]) Une Note préliminaire sur le cerveau des Ongulés périssodactyles a paru, ici même, en 1949 (M. Friant, *Comptes rendus,* **229**, 1949, p. 1087).

2° Le *grand développement du Rhinencéphale*, plus net encore dans les familles primitives.

3° L'*ouverture considérable de l'angle des scissures rhinales.*

4° La présence, en général, d'une région operculisée, l'*Insula.*

5° L'*aspect rectiligne des sillons du* Neopallium, arqués, au contraire, chez les Carnassiers.

6° La réduction ou l'*absence de la* Pseudosylvia, qui marque, en principe, l'axe du Territoire central.

2. *Caractéristiques particulières aux Périssodactyles, d'une part, aux Artiodactyles, d'autre part.* — Au point de vue cérébral, il existe, cependant, des différences profondes entre les deux groupes actuels d'Ongulés, périssodactyles et artiodactyles. Voici, schématisées, ces différences :

	Périssodactyles.	Artiodactyles.
1. Scissures rhinales.......	Indépendantes	Unies (exception : *Dicotylinæ*)
2. Sillons d'operculisation..	*Ectosylvia* et scissure rhinale postérieure	*Ectosylvia* (parfois aussi *Præsylvia*)
3. *Insula*................	Néopalléale (*Gyrus arcuatus* I) et rhinencéphalique (partie supérieure du Lobe piriforme)	Néopalléale (*Gyrus arcuatus* I, en partie ou en totalité)
4. Coronal................	Prolonge le Latéral	Prolonge la *Suprasylvia* ou, seulement, la *Postsylvia* (*Suidæ*)
5. Sillons de complication de la face externe........	Diagonal, Oblique	γ et δ, au niveau du *Gyrus arcuatus* II, chez les grands Artiodactyles
6. Splénial................	Normal, sur la face interne des hémisphères	Normal, le plus souvent; passe parfois sur la face externe

Ce qu'il faut surtout noter, c'est :

a. La présence d'une *Insula*, dont l'étendue est différente dans l'un et l'autre groupes, bien que les *Dicotylinæ* et, davantage encore, les *Giraffidæ* (²) établissent, à ce point de vue, une sorte de transition entre les Artiodactyles et les Périssodactyles.

b. La *position du Coronal* qui, encore typique chez les Périssodactyles, devient très spéciale chez les Artiodactyles, où ce sillon prolonge la *Suprasylvia*; le *Gyrus arcuatus* II est, alors, limité, vers le haut, par la *Suprasylvia* et le Coronal (*fig.* B).

(²) M. Friant, *Acta anatomica*, 16, fasc. 3, 1952, p. 290.

c. La présence, chez les grands Ongulés, de *sillons de complication*; mais, ces sillons, sur la face externe, ne sont pas les mêmes dans les deux groupes.

d. La *position du Splénial, sulcus* se rattachant à la face interne des hémisphères, qui, dans certains genres d'Artiodactyles sélénodontes [*Hyemoschus* (*fig.* B), Tragule, Cervule, Gazelle, Céphalophe, etc.] passe en partie, sur la face externe.

3. *Conclusions.* — Les caractéristiques fondamentales communes au cerveau de tous les Ongulés viennent corroborer l'opinion de Cope et celle de Marsh sur l'origine monophylétique des Périssodactyles et des Artiodactyles, à partir d'une souche éocène archaïque.

Les caractéristiques fondamentales particulières au cerveau de chacun de ces deux groupes s'ajoutent, d'autre part, à la constitution, bien connue, de leurs extrémités, pour accuser les différences profondes qui, aujourd'hui· séparent les Périssodactyles des Artiodactyles.

BIOLOGIE. — *Variations individuelles des facteurs d'excrétion protidique avant la mue nymphale chez* Galleria mellonella (*L.*). Note (*) de M. **Paul Allegret**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les larves de *Galleria mellonella* (L.) présentent entre le tissage du cocon et la mue nymphale une période d'inactivité. La durée de ce repos prénymphal est individuellement variable et ces variations paraissent, d'après nos premiers essais ([1]), en relation directe avec les phénomènes d'excrétion protidique qui précèdent la mue nymphale (émission de soie et rejet d'excrétas malpighiens). En effet, la variation de la durée du repos prénymphal présente un maximum d'amplitude (1-50 jours) pour les larves qui reçoivent l'aliment normal de *Galleria* (rayons de cire d'abeille contenant des restes de pollen), aliment qui fournit à chaque individu des quantités variables de substances protéiques utilisables et de déchets.

Nous avons étudié quantitativement le rejet de soie et la production d'excrétas malpighiens pour des larves de *Galleria* dont nous avons observé individuellement l'évolution entre le filage du cocon et la mue nymphale. Ces larves élevées en groupe sur aliment normal sont pesées immédiatement avant la construction du cocon ([2]) et isolées dans de légères ampoules de verre maintenues à l'obscurité à l'étuve (30-31°). Dès la mue nymphale, ces ampoules sont brisées, le poids et le sexe de chaque nymphe déter-

(*) Séance du 18 janvier 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 441.

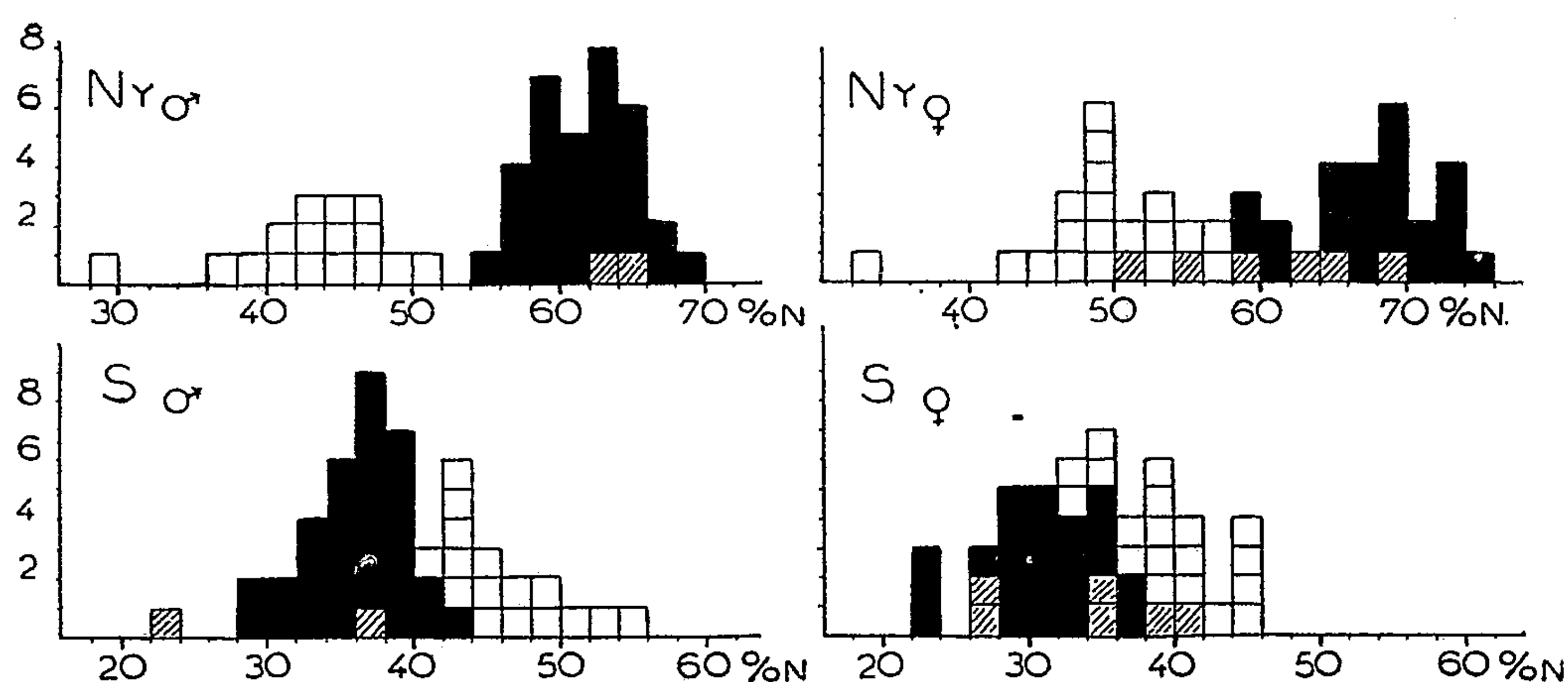
([2]) Période d'activité intense comparable, pour les larves de *Galleria* élevées en groupe, à la « montée » observée chez les Vers à soie.

minés, les excrétas et la soie intégralement recueillis. On procède alors pour chaque sujet aux dosages de l'azote total de la nymphe, de la soie et des excrétas. L'exuvie larvaire dont la variation de poids est faible est dosée en même temps que les excrétas.

Ces trois dosages d'azote total (Kjeldhal) permettent la reconstitution de la valeur initiale du stock azoté de la larve. La répartition de ce stock entre la nymphe, la soie et les excrétas peut alors être exprimée en pourcentage. De plus, pour chaque sujet, nous pouvons établir, en fonction du poids frais, le taux d'azote total de la larve et celui de la nymphe.

La répartition du stock azoté des larves entre la nymphe, la soie et les excrétas, est individuellement variable et, aux deux modes d'évolution (nymphose précoce et nymphose tardive) correspondent deux groupes différents de répartition azotée :

Ainsi, lorsque la mue nymphale survient rapidement (3 à 5 jours après la montée) la majeure partie de l'azote larvaire est retrouvée dans la nymphe (54 à 70 % de l'N larvaire pour les nymphes mâles, 58 à 76 % pour



Répartition des individus de *Galleria* en fonction du pourcentage d'azote larvaire (% N.) retrouvé dans la nymphe, Ny, et dans la soie, S. — *En noir :* sujets à nymphose précoce (3 à 5 jours). — *En blanc :* sujets à nymphose tardive (moyenne 34 jours).

les femelles). Par contre, lorsque la nymphose est tardive, une forte proportion de l'azote larvaire est rejetée avant la mue nymphale sous forme de soie et d'excrétas. La proportion d'azote larvaire retrouvée dans la nymphe est plus faible que dans le premier cas (30 à 52 % pour les mâles, 32 à 58 % pour les femelles). La correspondance des deux types d'évolution et les deux modes de répartition du stock azoté larvaire est représentée dans le graphique ci-dessus (Nymphes) où nous avons figuré en noir les sujets à nymphose précoce et en blanc les sujets à nymphose tardive.

Pour les larves à mue nymphale précoce, la presque totalité de l'azote non retenu dans la nymphe est éliminé sous forme de soie. Dans le second cas (mue nymphale tardive), une quantité importante d'excrétas malpighiens accompagne une émission de soie elle-même plus intense (graphique soie).

La nymphose des Lépidoptères ne s'effectue normalement que lorsque les tubes de Malpighi et les glandes séricigènes peuvent fonctionner librement (3), (4). Chez *Galleria* nous voyons ces organes effectuer un travail épurateur variable suivant les individus :

1. Lorsque les glandes séricigènes suffisent à l'épuration protidique, la mue nymphale survient rapidement. Malgré la forte proportion d'azote larvaire retenue par la nymphe, nous observons dans ce cas un taux d'azote total (N total/poids frais) plus faible pour la nymphe que pour la larve.

2. Lorsque les substances à éliminer sont trop abondantes ou lorsque leur nature chimique est telle qu'elles ne peuvent être bloquées sous forme de soie, les tubes de Malpighi aident les glandes séricigènes. Cette action malpighienne paraît lente et la larve reste en repos prénymphal. Pendant cette période de repos la larve maigrit et, dans ce cas, le taux d'azote total (N total/poids frais) devient plus fort pour la nymphe que pour la larve, bien qu'une forte quantité d'azote larvaire ait été rejetée sous forme de soie et d'excrétas malpighiens. La destruction de réserves, consécutive au repos prénymphal prolongé, peut libérer des produits utilisables par les glandes séricigènes qui redeviennent spontanément actives (cocons secondaires tardifs).

L'importance du repos prénymphal semble être conditionnée par l'intensité du travail excréteur imposé aux tubes de Malpighi. Aux valeurs intermédiaires de la durée du repos, correspond une faible surcharge malpighienne (cas intermédiaires figurés en hachures sur le graphique).

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Comportement des greffes d'ovaire infantile sur ♂ adultes stérilisés par les rayons* X, *chez* Lebistes reticulatus *R.* Note de MM. **Jean Vivien** et **Ernest Follenius**, présentée par M. Maurice Caullery.

Les cas d'arrhénoïdie sont relativement rares chez *Lebistes.* Blacher (1), Winge (2), Gallien (3) décrivent quelques cas d'acquisition de caractères

(3) Bounhiol, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 64.
(4) *Comptes rendus*, 238, 1954 (à paraître).

(1) *Biol. Bull.*, 50, 1926, p. 374-381.
(2) *J. of Genetics*, 18, 1927, p. 1.
(3) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 70, 1945, p. 104-106.

sexuels ♂ par des ♁ matures dont l'ovaire subit une involution caractéristique des changements de sexe spontanés observés chez de nombreux Cyprinodontes. Seul Blacher signale l'existence d'hermaphrodites présentant, à côté d'un ovaire fonctionnel, un testicule actif. Dans les élevages que nous utilisons depuis sept ans, nous n'avons relevé que 12 cas d'arrhénoïdie sans jamais observer une seule masculinisation des ovaires involués.

Goodrich et col. (4), Dildine (5), ont montré qu'avant la naissance les embryons ♂ de *Lebistes* passent par un stade d'hermaphrodisme transitoire, durant lequel l'oogénèse abortive ne dépasse pas le stade synapsis préméiotique, que suit une dégénérescence pycnotique et une atrésie des jeunes ovocytes formant, *in situ*, des corps résiduels rapidement résorbés; chez les embryons ♀, l'existence d'une potentialité ♂ se manifeste discrètement par l'apparition de rares pycnoses parmi les jeunes ovocytes en croissance. A la naissance, la différenciation définitive des gonades est réalisée dans les deux sexes.

Expérimentalement, l'action des œstrogènes de synthèse a permis à Berkowitz (6) d'observer, chez les jeunes ♂ de *Lebistes*, soit une inhibition de la spermatogénèse suivie d'involution de la gonade, soit une inhibition de la spermatogénèse suivie d'une poussée d'ovogénèse avec, dans tous les cas, hypertrophie des canalicules spermatiques et hyperactivité sécrétoire des voies déférentes.

L'action des androgènes sur les jeunes ♀, essayée par Eversole (7), n'a permis d'obtenir qu'une inhibition du développement ovarien sans stimulation des potentialités ♂ analogue à celle qu'ont obtenu Lepori (8) chez *Gambusia* ou Régnier (9) chez *Xiphophorus*.

Nous avons pratiqué avec succès des greffes de gonades infantiles prélevées sur de jeunes *Lebistes*, un mois après la naissance, et implantées dans la région postéro-dorsale de la cavité abdominale, ou entre vessie natatoire et péritoine, sur des adultes normaux ou préalablement stérilisés par les rayons X depuis au moins trois mois.

Les greffons homologues, implantés sur ♂ ou ♀ normaux, subissent une involution importante avant leur reprise. Les ovaires infantiles greffés sur ♂ normal subissent une involution profonde; l'atrésie folliculaire

---

(4) *Biol. Bull.*, 67, 1934, p. 83-96.

(5) *J. Morph.*, 60, 1937, p. 261-277.

(6) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 36, 1937, p. 416-418; *Anat. Rec.*, 71, 1938, p. 161-175; *J. Exp. Zool.*, 87, 1941, p. 170-185.

(7) *Endocrinology*, 25, 1939, p. 328-330; *Ibid.*, 28, 1941, p. 603-610.

(8) *Bol. Pesca. Pisc. Idrobiol.*, 2, 1947, p. 1-19.

(9) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 72, 1938, p. 387.

conduit à la formation de corps résiduels analogues à ceux observés chez les femelles arrhénoïdes. Nous n'avons observé jusqu'alors aucune poussée évolutive ♂ dans ces greffons ovariens portés par des ♂ normaux. Les testicules infantiles greffés sur ♂ normaux subissent un net retard de leur évolution spermatogène, alors que l'activité des canalicules déférents semble nettement stimulée.

Les greffons homologues sur ♂ ou ♀ stériles semblent subir une très légère involution, suivie d'une reprise très active. Les ovaires infantiles greffés sur ♀ stériles, présentent une dilatation anormale de la cavité ovarienne. Les testicules infantiles greffés sur ♂ stérile développent une spermatogénèse active et montrent une nette hyperactivité secrétoire des canalicules déférents.

Tous les greffons d'ovaires infantiles implantés sur ♂ stériles ont évolué en ovotestis présentant, à côté d'ovocytes en croissance, d'aspect normal, des cystes où se déroule une spermatogénèse typique. L'étude histologique des greffons, faite un mois ou un mois et demi après la greffe, montre que :

le petit accroissement ovocytaire se poursuit chez de nombreux ovocytes, témoignage de la persistance d'une fonction ♀ de la gonade;

la cavité ovarienne a tendance à se dilater et à isoler deux massifs distincts dans le greffon; cette tendance à la dualité peut être interprétée comme une masculinisation;

de nombreux canalicules spermatiques se différencient aux dépens du stroma et tendent à constituer un système déférent testiculaire typique; de nombreux cystes périphériques montrent les premiers stades d'une spermatogénèse active; dans les cystes à ovogonies persistantes, de nombreuses manifestations pycnotiques apparaissent; ces caractères sont typiques d'une masculinisation en cours d'évolution.

La présence, chez quelques greffons, de corps résiduels périphériques permettent de penser que certains ovocytes en croissance ou arrivés au terme de leur petit accroissement subissent une dégénérescence atrétique. Par ailleurs, la présence de cellules granuleuses éosinophiles géantes, infiltrées dans les mailles du stroma et jusqu'au sein de certains ovocytes de grande taille, soulignent l'existence d'un processus macrophagique de résorption qui semble très actif dans certains greffons.

Cette masculinisation des greffons ovariens implantés sur ♂ stériles, semble devoir être interprétée comme résultant d'une action des secrétions androgènes issues du testicule stérile, chez lequel, ainsi que nous l'avons antérieurement démontré, persiste cette activité hormonogène [10].

---

[10] Follénius, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 87, 1953, p. 68-91.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Recherches expérimentales sur le rôle de « l'organe* Y » *dans la mue de* Carcinus moenas (*L.*) *Crustacé Décapode.* Note (*) de M. **Guy Echalier**, présentée par M. Louis Fage.

Des expériences d'ablation élective, réalisées chez *Carcinus moenas* (L.), semblent permettre d'attribuer à « l'organe Y » un rôle positif dans le déclenchement de la mue chez les Crustacés Décapodes.

Dans une Note récente ([1]), Gabe a signalé la présence, chez les Crustacés Malacostracés, d'un organe « doté de tous les caractères histologiques de la glande ventrale des Insectes Hétérométaboles ». On sait que l'on soupçonne actuellement ces dernières formations de jouer un rôle endocrine important dans les phénomènes de mues et de métamorphoses.

J'ai entrepris diverses séries expérimentales dans l'intention de mettre en évidence une éventuelle intervention physiologique de cet « organe Y » dans le déclenchement de la mue des Crustacés.

Le Brachyoure *Carcinus moenas* (L.) a été le matériel choisi pour son abondance et sa robustesse; je me suis adressé à des jeunes des deux sexes de largeur comprise entre 1,5 et 2,5 cm pour éviter une trop longue durée des intermues. Témoins et opérés furent élevés, à la Station Biologique de Roscoff, dans des conditions évidemment identiques : chaque individu isolé, en eau courante, régulièrement nourri et attentivement suivi. L'étape physiologique des animaux fut soigneusement repérée, au moment des diverses interventions comme à l'arrêt final des expériences, suivant le découpage fondamental du cycle d'intermue établi par Drach ([2]).

Des conditions anatomiques favorables chez *Carcinus* (forme massive de l'organe, et position assez superficielle) m'ont permis de réaliser l'ablation chirurgicale, élective et bilatérale de l' « organe Y ». Les opérations se sont échelonnées de la mi-août à la mi-septembre. L'expérience a porté sur 126 animaux, pris à tous les stades du cycle. Sur ce nombre, 36 animaux sont morts trop tôt pour apporter une quelconque donnée. Il reste donc à considérer le cas de 90 animaux qui, après avoir subi l'opération bilatérale d'ablation, ont vécu régulièrement jusqu'au 6 janvier, date d'arrêt de l'expérience.

Les témoins, au nombre d'une cinquantaine, ont tous mué, une première fois, dans un délai qui ne dépassa pas deux mois après leur mise en élevage. Un certain nombre d'entre eux avaient mué à nouveau, ou étaient en imminence de le faire à cette date du 6 janvier.

(*) Séance du 18 janvier 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1111.

([2]) *Ann. Inst. Océan. Monaco*, 19, 1939, p. 103-391.

Chez les opérés, au contraire, la grande majorité des animaux n'avaient pas encore effectué leur première mue (68 sur 90); et encore, parmi les 22 animaux ayant mué, il nous faut préciser que 10 avaient été opérés au stade D2, étape très proche de l'exuviation à venir.

L'ablation bilatérale de « l'organe Y », chez *Carcinus*, lorsqu'elle n'est pas effectuée trop tardivement dans l'intermue, semblerait donc allonger de façon très notable, la durée de cette intermue.

Mais l'étude précise des animaux, fondée sur la définition de leur stade physiologique au moment de l'intervention et à la date du 6 janvier, permet d'aboutir à des conclusions sensiblement différentes : on s'aperçoit, en effet, que la quasi totalité des animaux qui n'ont pas mué, est restée à la période même du cycle où les avait surpris l'intervention.

Ainsi 47 individus, opérés au stade C, sont retrouvés en C4 trois mois et demi à quatre mois et demi plus tard, c'est-à-dire après une période dépassant très largement la durée totale d'une intermue normale [3].

De même 13 animaux chez lesquels l'intervention fut pratiquée au stade D1, sont toujours en stade D1 le 6 janvier.

Nous avons vu, au contraire, que 10 animaux opérés en D2-D3, ont mué, mais nous les retrouvons arrêtés en C4.

Il y a donc, parmi les 90 opérés ayant survécu, seulement 12 animaux qui, après avoir mué dans des délais normaux, ont continué à évoluer régulièrement dans l'intermue suivante. Je pense qu'il s'agit là d'opérations défectueuses.

L'ablation élective et bilatérale de l' « organe Y » chez *Carcinus*, lorsqu'elle fut pratiquée antérieurement au stade D 2, a ainsi provoqué une sorte de « blocage » des animaux à l'étape du cycle d'intermue où ils se trouvaient. A dire vrai, les individus opérés en début de C, évoluant à l'intérieur même de cette étape C, sont venus s'arrêter en C 4, stade dont on sait qu'il marque l'achèvement du squelette tégumentaire. Plus étonnante est la constatation du blocage en D 1, puisqu'à ce stade a déjà débuté, avec l'édification des soies futures, la préparation à la prochaine mue.

Enfin, je signalerai le cas très intéressant de deux animaux survivants chez lesquels furent réalisées simultanément l'ablation bilatérale de l' « organe Y » et la section globale des pédoncules oculaires. On les a trouvés le 6 janvier toujours en C 4, alors que des témoins, privés seulement de leurs pédoncules oculaires, voyaient au contraire, comme il est classique, s'accélérer la succession de leurs étapes.

En conclusion, l'ablation élective et bilatérale de l' « organe Y » chez *Carcinus moenas* (L.) entraîne, au moins pour les stades C et jusqu'à D1,

---

[3] A côté de ce groupe il reste le cas de 8 animaux opérés en C_1, qui n'ont pas mué; mais 5 sont morts tardivement sans que leur stade final ait pu être déterminé et 3 auraient évolué de fin C_4 à début de D_1.

une sorte de « blocage » dans le déroulement habituel du cycle d'intermue. Ce blocage s'étant maintenu pendant une période très supérieure à celle d'une intermue normale, il n'est pas interdit de penser qu'il pourra être définitif.

C'est de toutes façons la première fois que, chez les Crustacés, il est possible, après expériences d'ablation élective, de soupçonner un organe endocrine d'être la source d'une hormone probablement assimilable à une hormone de mue.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la nature de l'acide hydroxy-indol-acétique des urines de cancéreux*. Note (*) de Mme **Monique Clerc-Bory**, MM. **Henri Pachéco** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'une des taches décelables sur les chromatogrammes d'urines de cancéreux présente les mêmes réactions colorées et le même Rf que l'acide hydroxy-5 indol-acétique.

En 1921, Hermanns et Sachs ([1]) ont isolé, en partant de l'urine d'une femme atteinte d'un cancer du foie, un acide de formule $C_{10}H_9O_3N$ présentant les caractères analytiques des indols. Ces auteurs ont considéré que le nouveau composé devait être l'acide hydroxy-4 indol-acétique mais sans apporter les preuves définitives d'une telle structure. Estimant que seule la comparaison de la substance en question avec des modèles artificiels de formule certaine permet de résoudre ce problème structural, nous avons entrepris, il y a plus d'un an, la synthèse des hydroxy-5 et 7-indol-acétiques ([2]) et ([3]). Entre temps, ces composés ont été obtenus par Witkop et ses collaborateurs ([4]) qui n'ont cependant donné aucune précision sur le mode de synthèse mis en jeu. Si l'acide hydroxy-4 indol-acétique n'a que très peu de chances d'être rencontré dans la nature d'après nos connaissances biogénétiques actuelles, il n'en est pas de même des isomères oxygénés en 7 et en 5 qui peuvent provenir respectivement de l'hydroxy-7 tryptophane au cours de sa transformation en acide hydroxy-3 anthranilique ([5]) ou de l'hydroxy-5 tryptophane par l'intermédiaire de l'hydroxy-5 tryptamine ou sérotonine ([6]).

(*) Séance du 11 janvier 1954.

([1]) *Z. Phys. Chem.*, 114, 1921, p. 79-88.

([2]) C. Mentzer, C. Beaudet et Mlle M. Bory, *Bull. Soc. Chim.*, 20 (5e), 1953, p. 421.

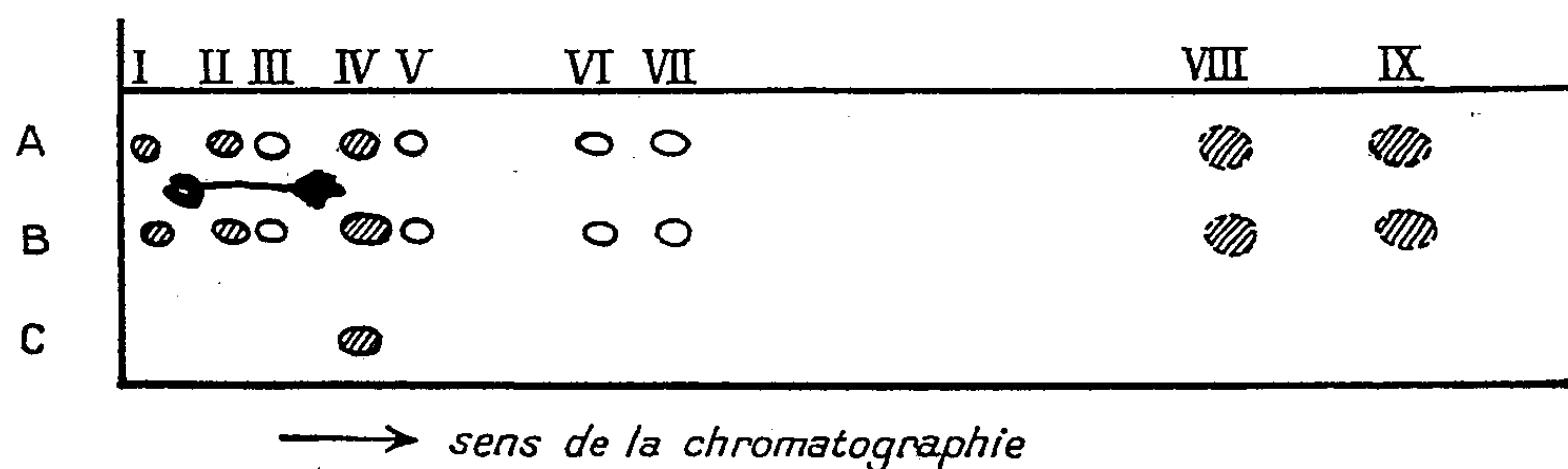
([3]) Mme M. Clerc-Bory, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 500.

([5]) C. Mentzer, D. Molho, H. Pachéco et Y. Berguer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 1297-1302.

([6]) Lembeck, *Nature*, 172, 1953, p. 910.

Nous venons maintenant de mettre en évidence, grâce à une technique déjà décrite par l'un de nous ([7]), sur des chromatogrammes urinaires de deux femmes atteintes, l'une d'un cancer du sein, l'autre de la gorge, une tache apparemment identique à celle d'un échantillon authentique d'acide hydroxy-5 indol-acétique. Les urines fraîches ont été épuisées à l'éther sans peroxydes d'abord à pH 8,5-9 pour l'élimination des impuretés, puis à pH 3-4 pour l'extraction des acides organiques. La fraction acide, après évaporation du solvant sous vide, a été soumise à la chromatographie de partage ascendante sur papier Whatman n° 1, au moyen d'un mélange de butanol (100 cm³), d'eau (100 cm³) et d'ammoniaque (2 cm³), à la température de 20°. L'un des chromatogrammes obtenus est schématisé ci-dessous :



Taches fluorescentes et réagissant à la benzidine *bis*-diazotée.

Taches non fluorescentes, réagissant à la benzidine *bis*-diazotée.

Taches fluorescentes ne réagissant pas à la benzidine *bis*-diazotée.

A : urine seule (cancer du sein). — B : urine additionnée d'acide hydroxy-5 indolacétique (la tache IV est renforcée). — C : acide hydroxy-5 indolacétique seul (40 à 50 γ). Rf = 0,15.

Aspect des taches.

	Examen direct en lumière ultraviolette.	Après application de benzidine *bis*-diazotée à la lumière du jour.	Rf.
I	gris violet	jaune-orangé	0,015
II	verdâtre	violet	0,06
III	bleu violet	–	0,10
IV	vert	brun violet	0,15
V	rosé	–	0,18
VI	bleu	–	0,30
VII	bleu vert	–	0,35
VIII	–	rose	0,7
IX	–	orange	0,8

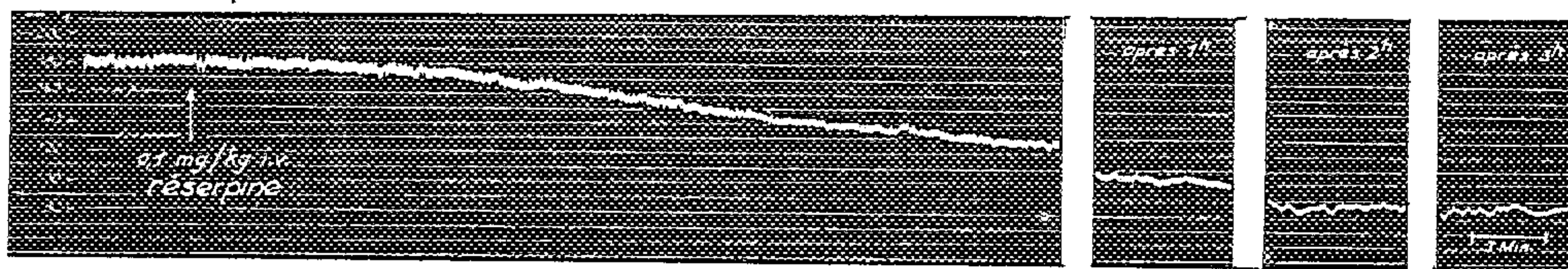
([7]) H. Pachéco, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 110.

Il ne nous a malheureusement pas été possible jusqu'ici d'isoler l'acide hydroxy-5 indol-acétique pur sous forme cristallisée en raison des quantités limitées d'urines dont nous pouvions disposer. Néanmoins les faits observés par nous semblent être en accord avec les données de Lembeck ([6]) qui vient de déceler la sérotonine dans les tissus cancéreux. Nous pourrions ainsi envisager que l'un des aspects biochimiques de la déviation métabolique observée au cours de certains cancers, se traduit par une oxydation exagérée du tryptophane en position 5, puis d'une décarboxylation en sérotonine, et ensuite d'une désamination oxydative en acide hydroxy-5 indol-acétique. La sérotonine, considérée actuellement comme la substance organique la plus douloureuse pourrait être responsable également des souffrances endurées par les malades atteints de certains cancers.

PHARMACODYNAMIE. — *Effet hypotenseur chez l'animal de la réserpine, un nouvel alcaloïde de la* Rauwolfia Serpentina *Benth.* Note de MM. **Rolf Meier**, **Hugo-J. Bein**, **Franz Gross**, **Jean Tripod** et **Herbert Tuchmann-Duplessis**, transmise par M. Albert Policard.

La réserpine entraîne une hypotension progressive et particulièrement longue. Cet alcaloïde agit sur des régulations circulatoires au niveau du système nerveux central, mais montre aussi dans certains tests des points d'attaque vasculaires périphériques.

La réserpine, un nouvel alcaloïde de la *Rauwolfia Serpentina* B. isolé récemment, très actif et possédant un index thérapeutique élevé ([1],) ([2]), montre une série d'effets particuliers entre autres au niveau du système



Chez le Chat narcotisé à l'acide diallylbarbiturique, la réserpine 0,1 mg/kg i. v. produit une hypotension marquée et de longue durée. Enregistrement de la pression artérielle.

circulatoire. Là, c'est avant tout une hypotension progressive mais de très longue durée qui apparaît, par exemple chez le Lapin, le Chat et le Chien, même après des doses de 0,1 mg/kg i.v. (*fig.* 1).

([1]) J. M. Müller. E. Schlittler et H. J. Bein, *Experientia*, 8, 1952, p. 338.

([2]) H. J. Bein, *Experientia*, 9, 1953, p. 107.

L'analyse de cette hypotension ([3]) montre d'abord qu'elle est due à une diminution durable de la résistance vasculaire périphérique, avec bradycardie et augmentation concomitante du débit cardiaque, mais sans diminution de l'activité du cœur isolé ([4]).

Comme la réserpine est dépourvue de propriétés sympathicolytiques sur les vaisseaux et le cœur isolé, sur les coronaires et sur l'augmentation de tension due à l'adrénaline, la nor-adrénaline et l'éphédrine, un point d'attaque périphérique sur des récepteurs sympathicomimétiques est peu vraisemblable, et l'absence de propriétés ganglioplégiques montre qu'il en est de même au niveau des synapses neurovégétatives usuelles ([2]), ([3]). Par contre, chez le Chat par exemple, seule l'augmentation de la pression artérielle après ces mêmes agents sympathicomimétiques est nettement renforcée par la réserpine, mais l'effet presseur produit par la stimulation des nerfs sensitifs afférents ou par les réflexes sinu-carotidiens est inhibé.

Ces observations montrent donc que la réserpine agit au niveau de récepteurs sympathiques qui influencent certains facteurs centraux de la régulation circulatoire, mais une action sur le système parasympatique est peu vraisemblable. Cet effet central, ajouté à d'autres actions très particulières de la réserpine, — sédation, myosis, etc. —, donne une image pharmacodynamique assez analogue au syndrome obtenu par W. R. Hess ([5]) lors de la stimulation artificielle de certains substrats diencéphaliques.

En outre, un antagonisme marqué contre les spasmes musculotropes dus au $BaCl_2$ ou à la vasopressine, révèle cependant un effet vasculaire périphérique qui n'est pas de nature « histaminoïde », car la réserpine n'inhibe pas la vaso-constriction produite par l'histamine ou la sérotonine sur les vaisseaux isolés du Lapin ou les coronaires du Chat ([4]).

CHIMIE MÉDICALE. — *Étude chimique de l'os de Seiche employé comme thérapeutique réparatrice de l'os dans la médecine vietnamienne.* Note de Mlle Simone Hatem, présentée par M. Christian Champy.

On utilise de temps immémorial dans la pharmacopée vietnamienne, pour le traitement des ulcères phagédéniques des membres (d'origine bacillaire pour la plupart semble-t-il) et atteignant l'os, des préparations à base d'os de Seiche frais, dont le succès est tellement évident que cette thérapeutique a survécu à l'introduction de méthodes européennes moins

([3]) Bibliographie détaillée dans H. J. Bein, F. Gross, J. Tripod et R. Meier, *J. Suisse Médecine*, 83, 1943, p. 1007.

([4]) J. Tripod, R. Meier, *Arch. Internat. pharmacodyn.*, 1953 (sous presse).

([5]) *Helv. physiol. Acta*, 1947, Suppl. IV.

empiriques. On obtient, en tous cas, une cicatrisation ostéopériostée rapide, précédant souvent de peu celle des tissus superficiels. L'extrait d'os de Seiche est fait de manière à conserver les sels minéraux et les principes organiques (d'ailleurs cuits).

Il nous a paru intéressant de rechercher la composition de ce médicament pour comprendre ce qui pouvait avoir une action thérapeutique logique.

L'analyse CH, de l'os de Seiche, révèle :

Poids (mg).	CO_2 (%).	H (%).	C (%).	H (%).
26,32...........	12,85	3,65	13,32	1,52
21,90...........	10,75	3,15	13,30	1,60

Dosage d'azote :

Poids de la matière (mg).	Volume (cm^3).	T (°C).	H (mm).	N (%).
23,16...........	0,12	20,70	756	0,59
22,83...........	0,11	19,8	760	0,56

Le soufre et le phosphore sont décelés en traces faibles difficilement dosables.

L'examen des spectres d'arc dans la région entre 2 300 et 6 000 Å révèle :

Constituant minéral principal Ca, traces importantes de Mg, traces de Sr, traces très faibles de Si.

La partie minérale principale paraît donc le Ca avec traces importantes de Mg et de Sr; très faibles traces de Si.

La forme physique du Ca est représentée par de très fins cristaux d'aragonite avec une partie colloïdale mêlée à la substance organique.

Ce qui caractérise la partie minérale, c'est son extrême division en grains de 1 à 2 μ, état que l'on ne rencontre ni dans l'os des Vertébrés, ni dans la conchyoline des Mollusques.

Si l'on compare le complexe de l'os de Seiche à la conchyoline des Mollusques, il est beaucoup plus facilement hydrolysable.

Le substrat protéique. — La méthode de Loiseleur complétée par la méthode chromatographique révèle dans les produits de l'hydrolyse, de la tyrosine, du glycocolle, du tryptophane et de la proline.

L'étude histochimique montre par la méthode des phosphatases de Gomori, une forte réaction de phosphatase alcaline.

Par la technique de Bourne, elle se montre répartie en longues travées régulières. La technique de Joyer-Lavergne montre l'existence d'une substance à fonction sulfhydrile, répartie en petits points clairsemés, probablement de la cystéine adhérente aux protides fondamentaux.

Il faut remarquer que la conchyoline ne renferme généralement pas de cystéines [1] contrairement à l'osséine humaine. Par contre, la recherche du glutathion par la méthode de Rapkin se montre négative.

Par la méthode du nitrate d'argent acide à l'obscurité, l'acide ascorbique donne une réaction très nette dans les tissus entourant l'os.

On peut donc concevoir que les préparations d'os de Seiche agissent par leur calcium à l'état d'extrême division, état qui le rend plus facilement attaquable à l'échelle cellulaire (il s'agit ici d'application directe sur les tissus). On sait que de petites particules calcaires arrachées avec le périoste accélèrent l'ostéogenèse (Leriche et Policard).

Elle peut agir par l'existence de protéines facilement hydrolysables (et probablement déjà hydrolysée dans la préparation pharmaceutique) renfermant les mêmes composants amino-acides que l'osséine et aidant vraisemblablement *in situ* à sa reconstitution. Enfin, il faut noter la présence de catalyseurs : phosphatase et vitamine C (dont Leriche a montré l'importance dans l'ossification). Peut-être la micro-irritation causée par les fines particules joue-t-elle un rôle (voir Leriche et Policard).

En tous cas, la composition de l'os de Seiche rend assez logique l'emploi de cette thérapeutique dans les cas indiqués. Il ne serait peut-être pas impossible de tirer de là des indications pour établir une thérapeutique locale plus précise accélérant l'ossification en l'absence d'infection.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h.

R. C.

---

(1) P. Thomas, *Manuel de Biochimie*, p. 880.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 30 novembre 1953.)

Note présentée le même jour, de Mme *Simone Odiot*, Détermination géométrique des couches K, L, M des atomes et ions Be, F^-, Al_3^+, Ca_2^+, Rb^+, Hg :

Page 1401, 27e ligne, *au lieu de* 28,1, *lire* 18,1.

(*Comptes rendus* du 21 décembre 1953.)

Note présentée le même jour, de MM. *Jacques Habib* et *Louis Hugues*, Sur la détermination du facteur de rétention pour l'eau des argiles du type kaolin :

Page 1766, 13e ligne en remontant,

au lieu de $K = kg[P - a(l - P)]^3$, *lire* $K = kg[P - a(1 - P)]^3$.

Page 1767, 6e ligne, *au lieu de* eau absorbée, *lire* eau adsorbée.
» 1768, dernier chiffre du texte, *au lieu de* 0,605, *lire* 0,650.

(*Comptes rendus* du 4 janvier 1954.)

Note présentée le 21 décembre 1953, de MM. *Michel Destriau*, *Robert Lochet* et *Auguste Rousset*, La diffusion moléculaire de la lumière par les mélanges binaires : vérification expérimentale de la formule d'Einstein sur le mélange sulfure de carbone-acétone :

Page 62, formule de la 5e ligne, *au lieu de* $\left[\frac{\left(\frac{\Delta n^2}{\Delta k}\right)^2}{m_1 V_2}\frac{\partial p^2}{\partial k}\right]$, *lire* $\left[\frac{\left(\frac{\Delta n^2}{\Delta k}\right)^2}{m_2 V_2 \frac{\partial p^2}{\partial k}}\right]$.

» » 13e ligne, *au lieu de* $(\Delta n^2/\Delta k)^2$, *lire* $(\Delta n^2/\Delta \rho)^2$.

(*Comptes rendus* du 11 janvier 1954.)

Note présentée le même jour, de M. *Paul Becquerel*, Recherches nouvelles sur la structure colloïdale ultramicroscopique du cytoplasme vivant :

Page 186, 3e ligne en remontant, *au lieu de* amicroscopiquement visible, *lire* microscopiquement visible.

Page 187, 1re ligne, *au lieu de* amicroscopiquement visibles, *lire* microscopiquement visibles.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er FÉVRIER 1954.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Pierre Lejay** signale à l'Académie la présence de Sir **Harold Spencer Jones**, Correspondant de l'Académie, Astronome Royal d'Angleterre, et de MM. **Paul Bourgeois**, Directeur de l'Observatoire Royal de Belgique, et **Gino Cecchini**, Directeur de l'Observatoire de Turin. M. le **Président** leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Eyrenville (Dordogne), le 28 janvier, de M. **Ernest Esclangon** et invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en la prochaine séance par M. **Jean Chazy**.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** adresse ampliation du décret, en date du 16 janvier 1954, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **Manne Siegbahn**, pour occuper, dans la Section des Associés étrangers, la place vacante par le décès de M. *Serge Winogradsky*.

Il est donné lecture de ce décret.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *L'équation fonctionnelle de $\zeta(s)$.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**.

Nouvelles démonstrations fondées sur une expression commode de la fonction $\zeta(s)$ de Riemann.

La connaissance minimum que l'on acquiert de la fonction $\zeta(s)$ de Riemann tient dans l'égalité de définition

$$\zeta(s)=\sum_{1}^{\infty} p^{-s} \tag{1}$$

(*) Séance du 25 janvier 1954.

pour $s = \sigma + it$, $\sigma > 1$; et dans sa transformée

$$(2) \qquad \Gamma(s)\zeta(s) = \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x - 1}\,dx.$$

On sait en outre que $\zeta(s)(s-1)$ est une fonction entière de s.

Riemann a démontré, un peu intuitivement, une relation fondamentale, qui s'écrit de bien des manières équivalentes, particulièrement ainsi :

$$(3) \qquad \cos\frac{\pi s}{2}\,\Gamma(s)\zeta(s) = 2^{s-1}\pi^s\zeta(1-s).$$

Il existe de nombreuses méthodes pour établir cette identité [1]. Mais elles font toutes appel à des transformations de calcul, à des évaluations plus ou moins classiques d'intégrales définies, et sont difficiles à retrouver sur les seules données (1) et (2). Dans un de mes cours anciens j'ai usé d'un raisonnement très naturel, en transformant successivement les expressions (2), puis (1) de $\zeta(s)$. Je commencerai par celle-ci.

I. Théorème. — *Quand l'entier positif n croît, la fonction*

$$H_n(s) = \sum_1^n \frac{1}{p^s} + \frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)^{1-s}}{s-1}$$

tend vers $\zeta(s)$ pour $\sigma > -1$. Plus précisément, *la fonction entière*

$$G_n(s) = H_n(s) - \zeta(s)$$

tend uniformément vers o *dans la réunion du demi-plan $\Delta(\varepsilon)$ $(\sigma > 1+\varepsilon)$ et du rectangle* $R(\varepsilon, A)$ $[-1+\varepsilon < \sigma < 2, |t| < A]$, ε et A étant positifs indépendants.

Pour $\Delta(\varepsilon)$ la proposition est évidente. Pour $R(\varepsilon, A)$, nous utilisons l'identité

$$\frac{f(x+h)-f(x-h)}{2h} = f'(x) + \frac{1}{2}\int_0^h (h-u)^2\,[f'''(x+u)+f'''(x-u)]\,du,$$

appliquée à $f(x) = -(x^{1-s})/(s-1)$, $x = p$, $h = 1/2$.

x étant réel, soit p l'entier le plus voisin de x, et $\theta = |x-p|$. Désignons par $\varphi(x)$ la fonction périodique $[(1/2)-\theta]^2$. On voit que, pour $\sigma > 1$ et $n \geqq 0$:

$$(5) \qquad \zeta(s) = \sum_1^n p^{-s} + \frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)^{1-s}}{s-1} - \frac{s(s+1)}{2}\int_{n+\frac{1}{2}}^\infty \varphi(x)x^{-s-2}\,dx.$$

Le dernier terme est $G_n(s)$. Il converge uniformément vers zéro dans $R(\varepsilon, A)$. La formule

$$(6) \qquad \zeta(s) = \lim_{n\,\infty}\left[\sum_1^n p^{-s} + \frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)^{1-s}}{s-1}\right] \qquad (\sigma > -1)$$

(1) E. C. Titchmarsh, *The Theory of the Riemann Zeta-function*, Oxford, 1951, p. 13-37.

nous donne, pour $\sigma < 2$,

$$\zeta(1-s) = \lim_{n\infty}\left[\sum_{1}^{n} p^{s-1} - \frac{1}{s}\left(n+\frac{1}{2}\right)^{s}\right]. \tag{7}$$

On peut remplacer dans (6), $(n+1/2)^{1-s}$ par n^{1-s} pour $\sigma > 0$, et par $n^{1-s}+(s-1)/2n^{s}$ pour $-1 < \sigma \leqq 0$.

On peut s'arrêter un instant à la formule (6) pour constater avec quelle facilité elle donne des expressions souvent laborieuses à obtenir autrement.

L'égalité (5) montre la possibilité de dériver indéfiniment les deux membres de (6), pour $\sigma > -1$.

Retranchons $1/(s-1)$ des deux membres de (6). Nous trouvons :

$$\zeta(s) = \frac{1}{s-1} + a_0 + \sum_{1}^{\infty} \frac{(-1)^q}{q!} a_q (s-1)^q, \tag{8}$$

$$a_q = \lim_{n\infty}\left(\sum_{1}^{n} \frac{\log^q p}{p} - \frac{1}{q+1}\log^{q+1} n\right). \tag{9}$$

En particulier $a_0 = C$, constante d'Euler. Le second membre de (8), à partir de a_0, est une fonction entière.

Si une intégrale $\int_x^\infty f(u)u^{-s}\,du$ est absolument convergente pour $\sigma > a$ et a pour somme $F(x, s)$, qui par exemple devient infini quand s tend vers a (x invariable), nous convenons que la même expression intégrale désignera $F(x, s)$ dans tout le domaine d'existence de cette dernière fonction de s.

$$\frac{1}{q!}\zeta^{(q)}(s) = \lim_{n\infty}\left[\sum_{1}^{n} \frac{\log^q p}{p^s} - \int_{n+\frac{1}{2}}^{\infty} \frac{\log^q x}{x^s}\,dx\right], \tag{10}$$

toujours pour $\sigma > -1$ (la limite inférieure de l'intégrale est aussi bien n avec $\sigma > 0$). De même, $\zeta(0) = -(1/2)$, d'après (6), et $\zeta'(0)$ est, d'après (10),

$$\lim_{n\infty}\left[\log n! - \left(n+\frac{1}{2}\right)\left[\log\left(n+\frac{1}{2}\right) - 1\right]\right].$$

D'après la formule d'approximation de $\log\Gamma(x+1)$, $\zeta'(0) = \log\sqrt{2\pi}$.

II. Passons à la transformation de l'expression (2), en vue de démontrer (3). L'intégrale

$$I(s) = \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x - 1}\,dx$$

s'obtient encore par le chemin suivant décrit par $z = x + iy$: 1° l'axe imaginaire de o à Ai, avec $A = 2\pi[n+(1/2)]$, en évitant, par des demi-cercles γ de centres $2ip\pi(1 \leqq p \leqq n)$, de rayon infiniment petit ε, et situés du côté des x positifs, les pôles de la fonction intégrée, dont les résidus respectifs sont $(2\pi)^{s-1} e^{i(\pi/2)(s-1)} p^{s-1}$; 2° le chemin $z = x + Ai$, de $x = 0$ à $x = +\infty$.

Le premier tracé fournit d'une part les intégrales le long des γ, donnant la somme $2^{s-1}\pi^s e^{i\pi(s/2)}\sum_1^n p^{s-1}$, d'autre part $e^{i(\pi/2)s}$ v. v. $\int_0^A y^{s-1}/(e^{iy}-1)^{-1}dy$, les initiales v. v. signifiant la « vraie valeur » au sens de Cauchy. Le second trajet donne

$$L = 2ie^{i\frac{\pi}{2}s}A^{s-1}\int_0^\infty \frac{dx}{e^x+1}\left(1-i\frac{x}{A}\right)^{s-1}.$$

Si $f(z)$ est analytique, $f(z+h)=f(z)+hB=f(z)+hf'(z)+(h^2/2)C$ $|B|$ et $|C|$ étant respectivement inférieurs aux maximum de $|f'(z)|$ et de $|f''(z)|$ sur le segment rectiligne $(z, z+h)$. Supposons désormais *s réel et* $1<s<2$. $[1-i(x/A)]^{s-1}=1+\delta(1+x)^{s-2}(x/A)(s-1)$, avec $|\delta|<1$. Si $k=\int_0^\infty dx/(e^x+1)$,

$$L = ikA^{s-1}e^{i\frac{\pi}{2}s}+O(A^{s-2})$$

Finalement :

$$e^{-i\frac{\pi}{2}s}I(s)=2^{s-1}\pi^s\sum_1^n p^{s-1}+\text{v.v.}\int_0^A \frac{y^{s-1}}{e^{iy}-1}+ikA^{s-1}+o(1).$$

(O,o : notations de Landau). Prenons les parties réelles des deux membres. Celle de $(e^{iy}-1)^{-1}$ est $-1/2$. On trouve :

$$\cos\frac{\pi s}{2}\Gamma(s)\zeta(s)=\lim_{n\infty}2^{s-1}\pi^s\left[\sum_1^n p^{s-1}-\frac{1}{s}\left(n+\frac{1}{2}\right)^s\right].$$

D'après la formule (7) nous avons là l'identité (3). Vraie sur l'intervalle réel $1<s<2$, elle est vraie dans tout le plan des s.

II *b*. Plus simplement, intégrons $I(s)$ par parties :

$$I(s)=\Gamma(s)\zeta(s)=\frac{1}{s}\int_0^\infty \frac{x^s}{\left(e^{\frac{x}{2}}-e^{-\frac{x}{2}}\right)^2}dx \qquad (\sigma>1).$$

On intègre 1° sur le demi-axe réel positif, ce qui donne $I(s)$; 2° sur la droite $z=x+Ai$ de $x=+\infty$ à $x=-\infty$, le résultat étant

$$\frac{1}{s}A^s e^{i\pi\frac{s}{2}}\int_{-\infty}^{\infty}\left(1-i\frac{x}{A}\right)^s\left(e^{\frac{x}{2}}+e^{-\frac{x}{2}}\right)^2 dx,$$

où l'on remplace $(1-ix/A)^s$ par

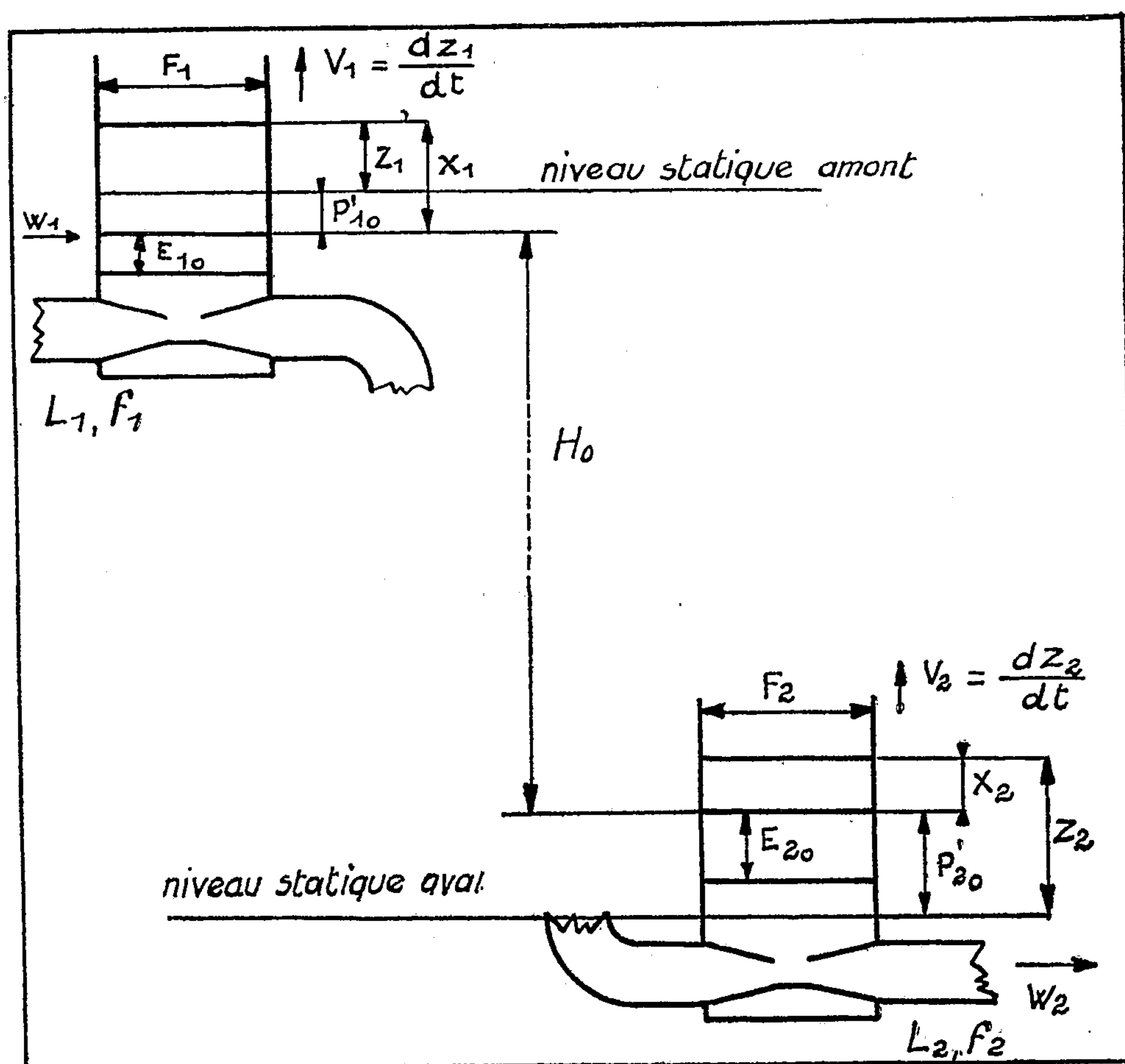
$$1-is\frac{x}{A}+\delta' s(s-1)\frac{x^2}{A^2}(1+x)^{s-2}\ (|\delta'|<1).$$

Le second terme disparaît dans l'intégration. Il reste $(1/s)A^s e^{i(\pi/2)s}+O(A^{s-2})$; 3° sur l'axe réel négatif, ce qui donne $e^{i\pi s}I(s)$. Les pôles et leurs résidus n'ont évidemment pas changé. On retrouve l'identité (3) encore sur le segment $1<s<2$.

HYDRAULIQUE. — *Stabilité de deux chambres d'équilibre à montage Venturi placées sur les systèmes d'amenée et de fuite d'une usine (première approximation).* Note (*) de M. **Léopold Escande**.

Condition de stabilité du fonctionnement de deux chambres d'équilibre à montage Venturi situées respectivement à l'aval du canal d'amenée et en tête du canal de fuite en charge d'une usine hydroélectrique : calcul de première approximation.

Considérons une usine débitant une puissance électrique constante sur un réseau isolé. Supposons, pour plus de généralité, les canaux d'amenée et de



fuite, en charge, munis chacun d'une cheminée d'équilibre à montage Venturi (1) (*fig.* 1).

(*) Séance du 25 janvier 1954.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 183.

Nous posons, pour le système d'amenée :

$$U_{10} = V_{10} = \frac{Q_0}{F_1}, \quad W_{10} = \frac{Q_0}{f_1}, \quad U_1 = \frac{Q}{F_1}, \quad V_1 = \frac{dZ_1}{dt}, \quad Z_{1*} = U_{10}\frac{T_1}{2\pi} = \frac{Q_0}{F_1}\sqrt{\frac{L_1F_1}{gf_1}},$$

W_1 étant la vitesse et P'_{10}, P'_1 les pertes d'énergie par frottements dans le canal d'amenée pour les débits Q_0 et fW; E_{10} et E_1 désignent la hauteur due à la vitesse au col du Venturi amont pour les débits Q_0 et fW.

Les notations sont les mêmes pour le système de fuite, avec l'indice 2, mais P'_{20}, P'_2 représentent à la fois la perte de charge dans le canal de fuite et la portion non récupérée à la sortie de la hauteur due à la vitesse dans le dit canal.

On suppose E_{10} et E_{20} très faibles devant H_0.

L'action du régulateur se traduit par la relation :

(1) $$u_1 = u_2 = 1 - \frac{x_1}{h_{10}} + \frac{mx_2}{h_{10}} + \frac{e_{10}}{h_{10}} - \frac{e_1}{h_{10}} - \frac{me_{20}}{h_{10}} + \frac{me_2}{h_{10}}$$

$$= 1 - \frac{1}{m}\frac{x_1}{h_{20}} + \frac{x_2}{h_{20}} + \frac{1}{m}\frac{e_{10}}{h_{20}} - \frac{1}{m}\frac{e_1}{h_{20}} - \frac{e_{20}}{h_{20}} + \frac{e_2}{h_{20}}$$

avec :

$$m = \frac{Z_{2*}}{Z_{1*}} = \sqrt{\frac{L_2f_1F_1}{L_1f_2F_2}}.$$

On en déduit, compte tenu de (1) :

$$e_1 = e_{10}\left[1 + 2v_1 - \frac{2x_1}{h_{10}} + \frac{2mx_2}{h_{10}}\right]$$

$$e_2 = e_{20}\left[1 - 2v_2 - \frac{2x_1}{mh_{20}} + \frac{2x_2}{h_{20}}\right].$$

On aboutit au système différentiel :

$$\frac{d^2x_1}{dt_1'^2} - 2\pi\left[\frac{1}{h_{10}} - 2(p'_{10} + e_{10})\right]\frac{dx_1}{dt'_1} + 4\pi^2\left[1 - \frac{2(p'_{10}+e_{10})}{h_{10}}\right]x_1$$
$$= -\frac{2\pi}{h_{10}}\left[\frac{1}{K}\frac{dx_2}{dt'_2} + 4\pi m(p'_{10} + e_{10})x_2\right],$$

$$\frac{d^2x_2}{dt_2'^2} - 2\pi\left[\frac{1}{h_{20}} + 2(e_{20} - p'_{20})\right]\frac{dx_2}{dt'_2} + 4\pi^2\left[1 - \frac{2(p'_{20} - e_{20})}{h_{20}}\right]x_2$$
$$= -\frac{2\pi}{h_{20}}\left[K\frac{dx_1}{dt'_1} + \frac{4\pi}{m}(p'_{20} - e_{20})x_1\right],$$

avec $K = F_2/F_1$.

Ce système est identique à celui que nous avons déjà obtenu [2] dans l'étude, faite en collaboration avec M. Huron, de la stabilité de deux chambres d'équilibre ordinaires, à condition de poser

$$p_{10} = p'_{10} + e_{10}, \qquad p_{20} = p'_{20} - e_{20}.$$

---

[2] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1329.

Les conclusions ([3]) de cette même étude nous conduisent donc, pour le problème actuel, aux conditions de stabilité suivantes

$$\alpha_1 > 0,\quad \alpha_2 > 0,\quad \alpha_3 > 0,\quad \alpha_4 > 0,\qquad \Gamma = \alpha_3^2 - \alpha_1(\alpha_2\alpha_3 - \alpha_1\alpha_4) < 0$$

avec

$$\alpha_1 = -2\pi\left[\frac{1}{T_1}\left[\frac{1}{h_{10}} - 2(p'_{10} + e_{10})\right] + \frac{1}{T_2}\left[\frac{1}{h_{20}} - 2(p'_{20} - e_{20})\right]\right],$$

$$\alpha_2 = 4\pi^2\left[\frac{1}{T_1^2}\left(1 - \frac{2(p'_{10} + e_{10})}{h_{10}}\right) + \frac{1}{T_2^2}\left(1 - \frac{2(p'_{20} - e_{20})}{h_{20}}\right) + \frac{2}{T_1T_2}\left[2(p'_{10} + e_{10})(p'_{20} - e_{20}) - \left(\frac{p'_{10} + e_{10}}{h_{20}} + \frac{p'_{20} - e_{20}}{h_{10}}\right)\right]\right],$$

$$\alpha_3 = -\frac{8\pi^3}{T_1T_2}\left[\frac{1}{T_1}\left[\frac{1}{h_{20}} - 2(p'_{20} - e_{20}) + \frac{4(p'_{10} + e_{10})(p'_{20} - e_{20})}{h_{10}}\right] + \frac{1}{T_2}\left[\frac{1}{h_{10}} - 2(p'_{10} + e_{10}) + \frac{4(p'_{10} + e_{10})(p'_{20} - e_{20})}{h_{20}}\right]\right],$$

$$\alpha_4 = \frac{16\pi^4}{T_1^2T_2^2}\left[1 - 2\left(\frac{p'_{10} + e_{10}}{h_{10}} + \frac{p'_{20} - e_{20}}{h_{20}}\right)\right].$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermochimique de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque.* Note (*) de MM. **Émile Briner** et **Philippe de Chastonay.**

En suivant, au moyen de la spectrographie infrarouge, la marche de l'autoxydation d'un aldéhyde, nous avons pu montrer ([1]), en conformité avec le mécanisme admis par beaucoup de chimistes, que cette réaction comporte trois étapes successives : 1° la fixation de la molécule d'oxygène sur l'aldéhyde, ce qui donne un corps intermédiaire, le moloxyde; 2° l'isomérisation du moloxyde en péracide; 3° la réaction du péracide sur l'aldéhyde, aboutissant à l'acide, terme ultime des processus d'autoxydation.

Comme suite à ces recherches, nous nous sommes proposés de déterminer thermochimiquement les énergies mises en jeu dans les différentes réactions intervenant dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, étudiée comme exemple. A cet effet, nous avons appliqué à l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque la méthode calorimétrique, utilisée dans le Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève en vue de mesurer les chaleurs dégagées dans les ozonations ([2]). En principe, cette méthode consiste à déterminer, à l'aide d'un dispositif calorimétrique approprié, l'élévation de température

([3]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1405.

(*) Séance du 25 janvier 1954.

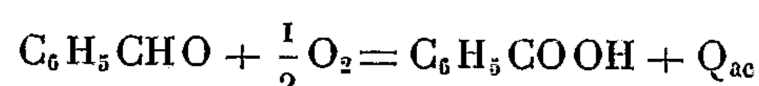
([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 32.

([2]) E. Briner, K. Ryffel et S. de Némitz, *Helv. Chim. Acta*, 21, 1938, p. 357, et Mémoire d'ensemble E. Briner, *Bull. Soc. Chim. de France*, 15, 1948, p. 65.

provoquée par un processus chimique, puis à reproduire, dans les mêmes conditions expérimentales, cette élévation par un corps de chauffe alimenté par un courant d'intensité et de tension mesurées.

Le problème à résoudre consistait donc à se servir des résultats des mesures calorimétriques, ainsi que des données et lois de la thermochimie (spécialement du principe de Hess), pour parvenir à la connaissance des chaleurs Q_1, Q_2, et Q_3, se rapportant respectivement aux trois étapes sus-mentionnées.

En premier lieu, la chaleur Q_{ac} de la réaction (3) représentant globalement l'autoxydation, soit l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque en acide benzoïque :



$$C_6H_5CHO + \frac{1}{2}O_2 = C_6H_5COOH + Q_{ac}$$

se déduit des chaleurs de formation (4) F_{al} de l'aldéhyde et F_{ac} de l'acide benzoïques, elles-mêmes calculées à partir des chaleurs de combustion de ces deux corps données dans les Tables; on trouve ainsi $Q_{ac} = 70,1$ Cal.

En second lieu, la chaleur de la réaction de l'acide perbenzoïque sur l'aldéhyde, est celle Q_3, du processus final de l'autoxydation :



$$C_6H_5.COOOH + C_6H_5.CHO = 2C_6H_5.COOH + Q_3.$$

Les mesures calorimétriques nous ont fourni, comme moyenne de plusieurs essais $Q_3 = 75,7$ Cal. A partir de Q_3, F_{al} et F_{ac}, nous avons obtenu par le calcul, pour la chaleur de formation de l'acide perbenzoïque, la valeur $F_{per} = 85,2$ Cal.

De tous ces résultats, nous avons pu déduire, pour la chaleur de peroxydation de l'aldéhyde en acide perbenzoïque, la valeur $Q_{peral} = 60,5$ cal., et pour la chaleur de peroxydation de l'acide benzoïque en acide perbenzoïque la valeur $Q_{peral} = -9,6$ cal. Au sujet de cette dernière réaction, et sans qu'il s'agisse là d'une déduction rigoureuse (5), on rapprochera son endothermie de l'instabilité de l'acide perbenzoïque, telle qu'elle se manifeste par sa transformation spontanée en acide benzoïque avec dégagement d'oxygène (6).

Mais la remarque principale porte sur la réaction de peroxydation de l'aldéhyde en peracide. En effet, sa chaleur Q_{peral} est la somme de Q_1 (chaleur de formation du moloxyde à partir de l'aldéhyde) et de Q_2 (chaleur d'isomérisation du moloxyde); en sorte que, si l'on peut déteminer cette dernière, Q_1 s'en déduira directement, et le problème sera résolu.

---

(3) Les chaleurs de réaction se rapportent aux molécules-gramme et sont exprimées en kilocalories, désignées par Cal; il s'agit toujours des chaleurs de réaction à pression constante.

(4) F, suivi en indice d'une abréviation significative, désigne la chaleur de formation de la combinaison à partir de ses éléments.

(5) Pour cela, il aurait fallu partir des énergies libres de formation des acides benzoïque et perbenzoïque.

(6) E. Briner et Lardon, *Helv. Chim. Acta.*, 19, 1936. p. 1062.

Nous avons été renseignés sur les valeurs Q_1 et Q_2 par des mesures calorimétriques faites sur la marche de l'autoxydation répartie en deux périodes; la première, l'oxydation proprement dite, durant laquelle le courant d'oxygène circule dans l'aldéhyde, la deuxième commençant après le remplacement de l'oxygène par un gaz inerte (CO_2).

Diverses constatations nous ont conduits à présumer que la formation du moloxyde était endothermique, soit $Q_1 < 0$. Nous avons été notamment frappés par le fait que les élévations de température étaient plus faibles au début de l'oxydation où, précisément, comme l'ont montré nos recherches spectrographiques rappelées plus haut, l'accroissement de la concentration du moloxyde est prédominant.

Mais, ce sont les mesures calorimétriques relatives à la deuxième période, associées aux analyses des variations de l'acidité et de la peracidité, qui nous ont fourni la valeur de la chaleur d'isomérisation Q_2 du moloxyde, d'où découle celle Q_1, de la formation du moloxyde. En effet, du point de vue thermochimique, l'isomérisation du moloxyde n'est plus accompagnée alors que de la chaleur, déterminée d'autre part, de la réaction du peracide sur l'aldéhyde.

Cependant, les analyses, effectuées dans les conditions imposées par les opérations, comportaient une précision plutôt faible, en sorte que les résultats obtenus dans les différents essais, ne sont qu'approximatifs ([7]).

Comme moyenne des résultats de quatre essais, dont toutes les valeurs sont supérieures de plus de 10 cal à celle de $Q_{peral} = 60,5$ Cal, nous avons trouvé $Q_2 = 80$ Cal d'où pour $Q_1 = Q_{peral} - Q_2$ une moyenne de l'ordre de -20 Cal.

Ainsi, des trois processus intervenant successivement dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, le premier, la formation du moloxyde, est endothermique et les deux autres, l'isomérisation du moloxyde et la réaction de l'aldéhyde sur le peroxyde, sont fortement exothermiques. D'autres recherches montreront si cette conclusion s'étend à l'autoxydation des aldéhydes en général.

PHYTOPATHOLOGIE. — *De l'influence des ions ferriques sur l'effet pathogène des toxines de flétrissement.* Note (*) de M. **Ernst Gäumann** et Mme **Stephi Naef-Roth**.

Fusarium lycopersici Sacc., qui provoque un flétrissement infectieux chez les plantes de tomates, produit *in vitro* trois toxines différentes, *la lycomarasmine*,

([7]) Le détail des mesures et des analyses sera exposé dans une publication paraissant dans un autre recueil.

(*) Séance du 25 janvier 1954.

un dipeptide [Boller ([1])], *l'acide fusarique*, un acide pyridique [Gäumann, Naef-Roth et Kobel ([2])] et *la vasinfuscarine*, probablement une albumine à action enzymatique [Gäumann, Stoll und Kern ([3])]. Chacune de ces trois toxines a un effet particulier, sur un endroit différent de la plante de tomate.

Le mécanisme de nocivité de ces trois toxines est encore insuffisamment connu. Probablement que chacune d'entre elles a plusieurs effets sur l'hôte; ainsi il a été prouvé que la lycomarasmine et l'acide fusarique nuisent à la semi-perméabilité des couches ectoplasmiques et à la capacité en eau du plasma et de ce fait troublent d'une manière caractéristique le régime aqueux des plantes-hôtes. De plus on a émis l'hypothèse que ces deux toxines forment à l'intérieur de l'hôte des chélates, c'est-à-dire des complexes avec des ions métalliques d'importance vitale, ainsi soustraits au métabolisme enzymatique de l'hôte; Waggoner et Dimond ([4]) sont arrivés à la conclusion, que la formation de chélates ne joue qu'un rôle insignifiant chez la lycomarasmine; par ailleurs Tamari et Kaji ([5]) ont démontré l'importance de la formation de chélates chez l'acide fusarique.

Pour élucider cette controverse il est avantageux d'étudier la toxicité d'une substance modèle, capable de former des chélates. La substance modèle doit remplir deux conditions : 1° former avec des ions métalliques un complexe *soluble dans l'eau*, puisque les complexes métalliques de la lycomarasmine le sont également; 2° provoquer sur les pousses de tomates des dégâts semblables à ceux causés par les toxines en question.

Une substance formant des chélates et répondant à ces exigences, tel est le sel bisodique de l'acide tétraacétique éthyl-biaminé, P. M. 372,1 (Schwarzenbach et Ackermann) ([6]), (complexone III). L'oxyquinoléine qui fut utilisé pour les expériences de Waggoner et Dimond est ici moins qualifiée, car elle forme avec le fer un complexe *insoluble* dans l'eau; en outre elle a chez les pousses de tomates d'autres effets nocifs que les deux toxines de flétrissement; donc elle possède d'autres endroits d'action spécifiques.

Dans la présente Communication nous aimerions traiter de l'influence d'adjonctions croissantes de chlorure ferrique ($FeCl_3.6H_2O$) sur la toxicité du complexone III chez de jeunes pousses de tomates. Toutes les pousses (20 pour chaque groupe) reçoivent comme dose de base 1860 mg de complexone III par kilogramme poids vif. Des quantités croissantes de chlorure ferrique sont ajoutées aux solutions de complexone (abcisses des figures 1

([1]) *Inaug. Diss. E. T. H. Zurich*, n° 2047, 1951, 122 p.

([2]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 173; *Phythopath. Zschr.*, 20, 1952, p. 1.

([3]) *Phythopath. Zschr.*, 20, 1953, p. 245.

([4]) *Phythopath.*, 43, 1953, p. 281.

([5]) *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, 27, 1953, p. 245.

([6]) *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1798.

et 2); le pH est chaque fois ramené à 4,0. La moyenne des dommages apparus sur les feuilles des pousses de tomates après 48 heures est portée en ordonnée dans les figures 1 et 2.

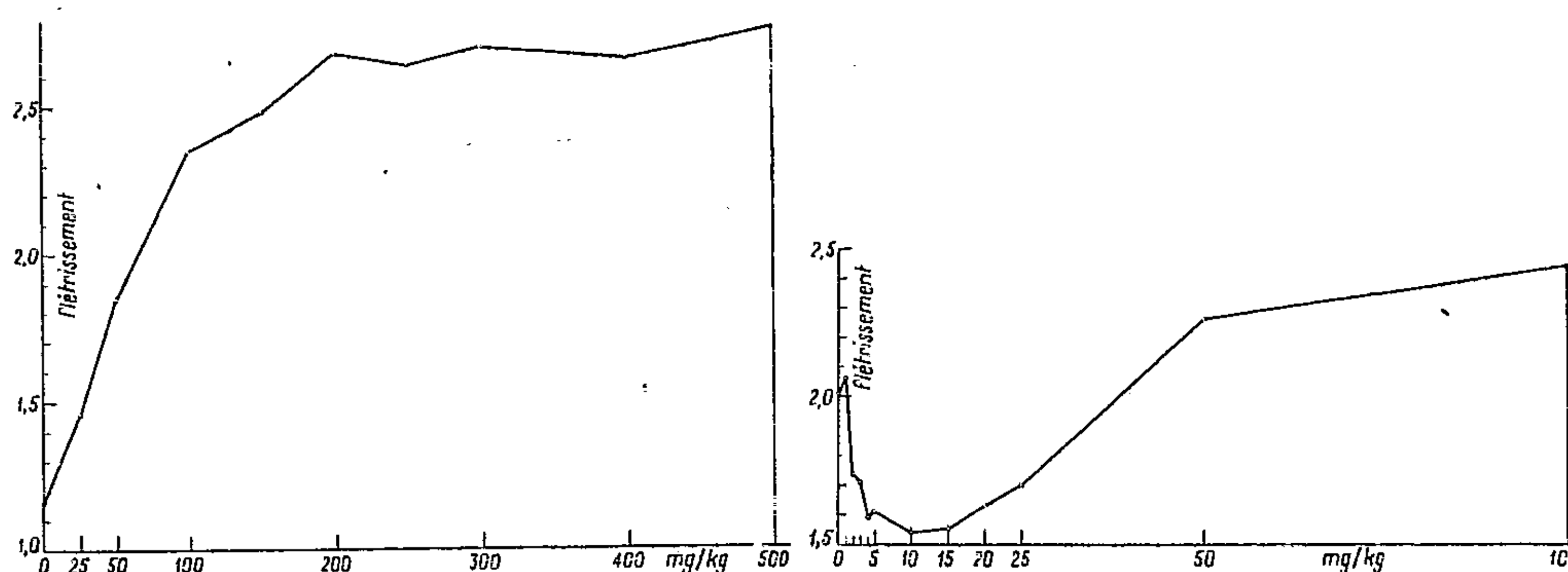


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — L'influence de quantités croissantes de chlorure ferrique sur l'effet de flétrissement du complexone III chez les jeunes pousses de tomates. *Abscisses :* quantité de chlorure ferrique ajoutée. *Ordonnées :* flétrissement.

Fig. 2. — Essai identique avec la figure 1, mais avec de plus petits intervalles.

Si les intervalles sont choisis relativement grands, on obtient la courbe de figure 1 : les dommages moyens augmentent régulièrement jusqu'à 200 mg pour 1860 mg de complexone et dès ce point tracent une horizontale. Une plus grande augmentation des adjonctions de chlorure de fer n'engendre plus une augmentation correspondante des dommages.

Par contre si les intervalles de groupe en groupe sont choisis très courts, on obtient la courbe de la figure 2 : au début de la courbe, adjonction de 1-15 mg de chlorure pour 1860 mg de complexone III, la toxicité du complexone III est réduite constamment. Ajoute-t-on 10-15 mg de chlorure, la courbe atteint alors son minimum; avec des additions de chlorure croissantes la courbe change de sens et se met à monter, en même temps les symptômes des dommages changent quelque peu qualitativement.

La toxicité de notre substance modèle, pour les pousses de jeunes tomates, parcourt ainsi trois phases :

a. Dans une phase *suboptimale*, c'est-à-dire dans l'espace compris entre des adjonctions de 1 à environ 10-15 mg pour 1860 mg complexone III, ce dernier soustrait à l'hôte des ions métalliques vitaux et cause ainsi des *dommages de carence*; par des additions croissantes de chlorure ferrique la toxicité du complexone III est successivement inhibée, et la courbe des dommages descend.

b. Dans une phase *supraoptimale*, c'est-à-dire dans un espace de 15-200 mg de chlorure ferrique pour 1860 mg de complexone III, le complexone apporte trop de ions de fer dans la plante-hôte et provoque des *dommages de pléthore*; ceux-ci seront encore augmentés par une plus grande adjonction de chlorure ferrique.

Pour notre substance modèle des additions croissantes de chlorure ferrique ont donc, selon l'espace dans lequel elles sont ajoutées, *des effets opposés* : dans l'espace suboptimal la toxicité est diminuée par des adjonctions croissantes de chlorure, par contre dans l'espace supraoptimal elle est augmentée.

c. En donnant 200 mg de chlorure ferrique pour 1860 mg de complexone III la courbe des dommages atteint son maximum ; dans le secteur *supramaximal* de plus amples adjonctions de chlorure de fer restent sans effet.

Dans une prochaine communication nous parlerons de l'influence d'adjonctions croissantes de chlorure ferrique à la lycomarasmine et à l'acide fusarique.

M. **Gaston Julia** fait hommage à l'Académie :

1° du tome IX des *Œuvres de Henri Poincaré* : *Physique mathématique*, publié sous les auspices de l'Académie des Sciences par la Section de Géométrie, avec la collaboration de Gérard Petiau et dont M. **Louis de Broglie** a écrit la *Préface* ;

2° de la deuxième partie, en deux volumes, des *Œuvres complètes* de Élie Cartan. Vol. 1, *Algèbre, formes différentielles, systèmes différentiels*. Vol. 2. *Groupes infinis, systèmes différentiels, théories d'équivalence.*

COMMISSIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Charles Maurain**, **Paul Montel**, pour la Division des Sciences mathématiques ; **Maurice Caullery**, **Charles Laubry**, pour la Division des Sciences physiques ; **Gaston Dupouy**, **Louis Néel**, pour la Section des Membres non résidants, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place de Membre non résidant, vacante par le décès de M. *Eugène Bataillon*.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1954, ouvert en la séance du 25 janvier, est clos en celle du 1er février.

46 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. Mathématiques : *Prix Poncelet, Carrière.* — MM. J. Hadamard, Ém. Borel, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, J. Chazy, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier.

II. Mécanique : *Prix Montyon, Henri de Parville.* — MM. Ém. Borel, A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

III. Astronomie : *Prix La Caille.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Fayet, L. Picart, J. Chazy, P. Montel, J. Cabannes, A. Danjon, J. Baillaud, N...

IV. Géographie : *Prix Binoux.* — MM. Ch. Maurain, J. Tilho, L. de Broglie, G. Durand-Viel, A. Chevalier, É.-G. Barrillon, Em. de Martonne, R. Courrier, D. Cot, G. Poivilliers, H. Humbert.

V. Navigation : *Prix Plumey.* — MM. Ém. Borel, M. de Broglie, H. Villat, J. Tilho, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, Em. de Martonne, H. Beghin, D. Cot, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray.

VI. Physique : *Prix Hughes, Paul Marguerite de La Charlonie, prix en hommage aux savants français assassinés par les Allemands en* 1940-1945. — MM. M. de Broglie, Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, Ch. Mauguin, C. Gutton, F. Joliot, J. Cabannes, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, E. Darmois, F. Perrin.

VII. Chimie : *Prix Montyon des Arts insalubres, fondation Cahours, médaille Berthelot, prix Émile Jungfleisch, fondation Charles-Adam Girard.* — MM. G. Bertrand, M. Delépine, M. Javillier, P. Lebeau, J. Duclaux, P. Jolibois, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse.

VIII. Minéralogie et Géologie. — *Prix Joseph Labbé, Carrière, fondation Lucien Cayeux, Fonds des jeunes géologues.* — MM. M. Caullery, Ch. Jacob, Ch. Mauguin, F. Grandjean, P. Jolibois, R. Courrier, A. Michel-Lévy, A. Demolon, P. Fallot, N....

IX. Botanique : *Prix de Coincy, Foulon.* — MM. G. Bertrand, L. Blaringhem, A. Chevalier, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, Ph. Guinier.

X. Économie rurale : *Prix Nicolas Zvorikine, Foulon, Mme Albert Demolon.* — MM. G. Bertrand, L. Blaringhem, M. Javillier, A. Chevalier, R. Courrier, A. Demolon, A. Mayer, M. Lemoigne, Ph. Guinier, N....

XI. Anatomie et Zoologie : *Prix Foulon.* — MM. M. Caullery, P. Portier, É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Chr. Champy.

XII. Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon, Bréant, Godard, Bellion, Jean Dagnan-Bouveret.* — MM. P. Portier, E. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, R. Leriche, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Chr. Champy.

XIII. Cancer et Tuberculose : *Prix Bariot-Faynot, fondation Roy-Vaucouloux, prix Louise Darracq.* — MM. M. Caullery, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, R. Leriche, A. Lacassagne, G. Guillain.

XIV. Physiologie : *Prix Montyon, L. La Caze.* — MM. M. Caullery, P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain.

XV. Applications de la Science a l'Industrie : *Prix Kastner-Boursault, Caméré.* — MM. L. de Broglie, R. Esnault-Pelterie, É.-G. Barrillon, A. Portevin, A. Pérard, G. Ramon, R. Courrier, P. Chevenard, R. Barthélemy, G. Darrieus, H. Parodi.

XVI. Statistique : *Prix Montyon.* — MM. Ém. Borel, L. Blaringhem, Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, J. Chazy, P. Montel, A. Denjoy, R. Courrier.

XVII. Ouvrages de sciences : *Prix Henri de Parville.* — MM. M. de Broglie, L. Fage, L. de Broglie, R. Courrier et trois membres élus : MM. Ém. Borel, M. Caullery, A. Pérard.

XVIII. *Médailles Lavoisier, Henri Poincaré.* — MM. M. de Broglie, L. Fage, L. de Broglie, R. Courrier.

XIX. *Prix d'Aumale, Charles-Louis de Saulses de Freycinet, Mme Victor Noury, fonds des Laboratoires, fondation Girbal-Baral, fonds des Bourses, fonds d'assistance.* — MM. M. de Broglie, L. Fage, L. de Broglie, R. Courrier; Ém. Borel, G. Bertrand.

XX. *Prix fondé par l'État* (Grand prix des sciences mathématiques). — MM. Ém. Borel, A. de Gramont, L. de Broglie, G. Julia, J. Chazy, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Pérard.

XXI. *Prix Bordin* (Sciences physiques). — MM. M. Caullery, A. Chevalier, Ém. Roubaud, A. Portevin, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim.

XXII. *Prix Lallemand.* — MM. M. Caullery, P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, R. Leriche, G. Guillain, Chr. Champy.

XXIII. *Prix Le Conte.* — MM. M. de Broglie, L. Fage, L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus ultérieurement.

XXIV. *Fondation Jérôme Ponti* (Sciences mathématiques). — MM. Ém. Borel, Ch. Maurain, A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, J. Chazy, P. Montel.

XXV. *Prix Parkin.* — MM. G. Bertrand, M. Caullery, M. Delépine, M. Javillier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, A. Mayer.

XXVI. *Prix Saintour* (Sciences physiques). — MM. M. Caullery, M. Delépine, A. Chevalier, Ém. Roubaud, A. Portevin, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier.

XXVII. *Prix Lonchampt.* — MM. G. Bertrand, M. Caullery, M. Delépine, M. Javillier, A. Chevalier, L. Binet, R. Courrier, G. Guillain.

XXVIII. *Prix Millet-Ronssin.* — MM. R. Courrier; Ch. Jacob, Ch. Mauguin; A. Chevalier, R. Souèges; Ém. Roubaud, L. Fage.

XXIX. *Prix Général Muteau* (Sciences mathématiques). — MM. Ém. Borel, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, G. Durand-Viel, J. Chazy, P. Montel, É.-G. Barrillon.

XXX. *Fondation Jaffé.* — MM. M. de Broglie, L. Fage, L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus ultérieurement.

XXXI. *Prix Laura Mounier de Saridakis.* — MM. M. de Broglie; L. de Broglie, R. Courrier; J. Cabannes, G. Ribaud; G. Bertrand, P. Lebeau; P. Portier, L. Binet.

XXXII. *Prix Lamb.* — MM. A. de Gramont, L. de Broglie, J. Chazy, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Portevin, A. Pérard, R. Courrier, G. Darrieus.

XXXIII. *Prix Ernest Dechelle* (Sciences physiques). — MM. G. Bertrand, M. Caullery, Ch. Jacob, M. Javillier, A. Portevin, G. Ramon, R. Courrier, R. Heim.

XXXIV. *Prix du Docteur et de Madame Henri Labbé.* — MM. G. Bertrand, M. Javillier, L. Binet, R. Courrier, A. Demolon, J. Tréfouël, A. Mayer, M. Lemoigne.

XXXV. *Conseil Loutreuil.* — MM. M. de Broglie; L. de Broglie, R. Courrier; Ém. Borel, G. Bertrand, A. Pérard.

PLIS CACHETÉS.

A la demande des auteurs, le pli cacheté accepté en la séance du 11 février 1952 et enregistré sous le n° 12 933, est ouvert par M. le Président.

Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de médecine et chirurgie.

CORRESPONDANCE.

M. **Jean-Lucien Andrieux** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par le décès de M. *Eugène Bataillon*.

M. **Louis Andrieux** adresse en hommage à l'Académie le texte de la thèse qu'il a présentée en 1929 à la Faculté des Sciences de Paris : *Recherches sur l'électrolyse des oxydes métalliques dissous dans l'anhydride borique ou dans les*

borates fondus, et les thèses suivantes qui résument les travaux faits dans son Laboratoire : 1° *Recherches sur l'électrolyse des silicates fondus*, par MAURICE DODERO; 2° *Recherches sur la préparation des phosphures métalliques par électrolyse ignée*, par MARCEL CHÊNE; 3° *Recherches sur la préparation des composés binaires du molybdène et du tungstène par électrolyse ignée*, par GEORGES WEISS; 4° *Recherches sur la cémentation électrolytique dans les sels oxygénés fondus*, par PIERRE BLUM; 5° *Recherches sur l'électrolyse des aluminates fondus*, par ÉTIENNE BONNIER.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Proceedings of the Seventh Pacific Science Congress of the Pacific Science Association held at Auckland and Christchurch, New Zealand, 2nd February to 4th March* 1949. Vol. II. *Geology*.

2° Consiglio nazionale delle ricerche. « 3ª giornata della scienza », indetta dal C. N. R. in occasione della 31. fiera di Milano. *Convegno sulle vitamine*. Milano, 12-16 aprile 1953.

3° Universidade de São Paulo. *Indice bibliografico das publicações*. Vol. I. Fasc. 1, 2.

ALGÈBRE. — *Sur les annulateurs des formes extérieures.*
Note (*) de M. **MARCEL VIVIER** présentée par M. Joseph Pérès.

La présente Note expose quelques propriétés des diviseurs de zéro dans une algèbre extérieure ($\mathcal{A}$). Grâce à la notion de *degré réduit* d'une forme elle généralise des résultats acquis antérieurement et résumés dans deux communications précédentes (¹).

1. ($\mathcal{B}$) désignant l'ensemble des formes monomes de la base $\mathcal{B}$ de $\mathcal{A}$, pour une suite $\omega_1, \ldots, \omega_n \in (\mathcal{B})$ et tout $\Phi \in \mathcal{A}$, on pose $\Phi = \psi_i\Phi + R_i$, $\psi_i(\Phi)$ représente la somme des termes de Φ qui s'écrivent avec au moins un élément de ω_i. R_i n'en contient aucun. On pose $\psi_2\psi_1(\Phi) = \psi_1\psi_2(\Phi) = \psi_{12}(\Phi)$. Par récurrence on définit $\psi_{\alpha_1\ldots\alpha_k}(\Phi)$: somme des termes de Φ qui s'écrivent avec au moins un élément de ω_{α_1}, un élément de ω_{α_2} etc., un élément de ω_{α_k}. La relation $\Phi = \psi_{i\ldots k}(\Phi)$ est équivalente au système $[\omega_i\Phi] = 0$ ($i = 1, \ldots, k$). Par ailleurs quel que soit Φ, $\Phi - \psi_{1\ldots k}\Phi = R_1 + \psi_1(R_2) + \ldots + \psi_{1,\ldots,(k-1)}(R_k)$. Le second membre est invariant pour toute permutation des indices et les R_i vérifient les équations de structure $R_i - \psi_j R_i = R_j - \psi_i R_j$.

(*) Séance du 18 janvier 1954.

(¹) M. VIVIER, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 879 et 1725.

2. Les ω_i étant de degrés quelconques, soient n formes $\lambda_i \in \mathcal{A}$ vérifiant l'égalité $\Sigma_i^n \lambda_i \omega_i = 0$. Avec $\omega_i = u_{ik} m_{ki}$, $\omega_k = u_{ki} m_{ik} [u_{ik} = u_{ki} \in (\mathcal{B})$; m_{ik} et $m_{ki} \in (\mathcal{B})$; $m_{ki} m_{ik} \neq 0$; ε et ε' étant les degrés respectifs de m_{ki} et de $m_{ik}]$ il vient

$$(1) \qquad -\lambda_k = \Sigma_i (-1)^{\varepsilon\varepsilon'} m_{ki} \frac{\partial \lambda_i}{\partial m_{ik}},$$

λ_k est donc une expression linéaire en m_{ki} ce qui permet d'établir que *toute identité (telle que $\Sigma \lambda_i \omega_i = 0$) entre les ω_i procède de combinaisons linéaires des identités fondamentales* $\omega_i m_{ik} - (-1)^{\varepsilon\varepsilon'} \omega_k m_{ki} = 0$. D'une manière plus précise on a

$$(2) \qquad \lambda_i = \Sigma_k \varphi_{ik} m_{ik},$$

φ_{ik} étant une forme arbitraire indépendante des éléments de ω_i et ω_k telle que $-\varphi_{ik} = (-1)^{\varepsilon\varepsilon'} \varphi_{ki}$.

3. Les ω_i ayant maintenant le même degré on pose $\Delta = \Sigma_i^n \omega_i$. $(\mathcal{J}_x)$ est l'idéal des annulateurs de Δ^x. Si $G \in (\mathcal{J}_1)$ (c'est-à-dire si $G\Delta = 0$) on peut écrire $G = \lambda_1 + \psi_1 \lambda_2 + \ldots + \psi_{1,\ldots(n)} \lambda_n + \psi_{1,\ldots,n} G$. Les λ_i ne sont assujettis qu'à prendre la forme (2) et à satisfaire aux équations de structure $\lambda_i - \psi_k \lambda_i = \lambda_k - \psi_i \lambda_k$. Il s'ensuit que pour tous les m_{ij} tels que $\omega_k m_{ij} \neq 0$ et tous les m_{kj} tels que $\omega_i m_{kj} \neq 0$ on a

$$(3) \qquad \Sigma_j (\varphi_{ij} - \psi_k \varphi_{ij}) m_{ij} = \Sigma_{j'} (\varphi_{kj'} - \psi_i \varphi_{kj'}) m_{kj'}.$$

Cette formule est d'application commode pour les faibles valeurs de n.

4. Nous supposerons désormais que *les ω_i sont d'un même degré pair* $(2d)$, que $[\omega_i \omega_j] \neq 0$ et que $[\omega_1 \ldots \omega_n]$ est le monome du plus haut degré de $(\mathcal{B})$. $\mathcal{A}$ est somme directe des sous-modules $\Omega_{k,r}$ dont chaque élément simple $\in (\mathcal{B})$ renferme strictement k facteurs $\omega_{i_1} \ldots \omega_{i_k}$ et r facteurs de degrés inférieurs à $2d$ contenus dans r monomes $\omega_{\alpha_1} \ldots \omega_{\alpha_r}$ (distincts des précédents). *Le nombre $p = 2k + r$ est appelé degré réduit de tout élément de $\Omega_{k,r}$.* Dans ce qui suit H désignera toujours une forme de $\Omega_{k,r}$ et nous poserons

$$\theta_i[\mathrm{H}] = \psi_i(\mathrm{H}) - \omega_i \left(\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \omega_i} \right).$$

5. $(\Sigma_{k,r} \mathrm{H}_{k,r}) \Delta^x = 0$ entraîne $\mathrm{H}_{k,r} \Delta^x = 0$. On peut donc se borner dans l'étude de $(\mathcal{J}_x)$ à considérer les formes H. De $\mathrm{H}\Delta^x = 0$ on tire d'abord (par exemple) $\theta_1(\mathrm{H}) \Delta^x = 0$ et plus généralement $\theta_{1\ldots r}(\mathrm{H}) \Delta^x = 0$. H se décompose donc en une somme de polynomes construits de la manière suivante : chacun d'eux possède un facteur monome $\in (\mathcal{B})$: $\lambda = \psi_{\alpha_1 \ldots \alpha_r}(\lambda)$ multiplié par un polynome $\mathrm{P} \in \Omega_{k,0}$ annulateur de $[\omega_{\alpha_{r+1}} \ldots \omega_{\alpha_n}]^x$.

De $\mathrm{H} \Delta^x = 0$ on tire encore $(\partial \mathrm{H} / \partial \omega_1) [\omega_2 \ldots \omega_n]^{x+1} = 0$ et

$$\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial [\omega_1 \ldots \omega_k]} [\omega_{k+1} + \ldots + \omega_n]^{x+k} = 0$$

En appliquant ces formules à P on trouve que $\mathrm{H}\Delta^x = 0$ entraîne $\mathrm{H} = 0$ si $p + x \leqq n$.

6. En posant $\omega_1 + \ldots + \omega_k = \delta_k$, $\Delta = \delta_k + \delta'_k$, $\lambda \in \Omega_{0,r}$ et en développant le second membre de l'identité $\lambda[-\delta_k]^k = \lambda[\delta'_k - \Delta]^k$, compte tenu du fait que $\lambda[\delta'_k]^{k-s} = 0$ si $r + k - s > n - k$, il apparaît que pour tout H de degré réduit supérieur à n on a $H = \Delta^h \Phi$ avec $p = n + h$. (Les paragraphes 5 et 6 généralisent deux théorèmes de M. Lepage).

7. Dans $\Omega_{k,r}$ on appelle dérivée totale de H par rapport à Δ la forme

$$\frac{dH}{d\Delta} = \Sigma_i \frac{\partial H}{\partial \omega_i}.$$

On a d'ailleurs $kH = \Sigma_1^n \omega_i(\partial H/\partial \omega_i)$ et $rH = \Sigma_1^n \theta_i H$ d'où

$$\frac{d[\Delta H]}{d\Delta} = (n-p)H + \Delta \frac{dH}{d\Delta}.$$

A cette égalité se rattachent les formules et les théorèmes résumés dans les Notes précédentes (¹) *relatives au cas* $d = 1$. *Il suffit d'y substituer au degré réel de* H *son degré réduit* (qui se confondent quand $d = 1$).

8. En utilisant la décomposition canonique de H en puissances de Δ, on trouve enfin que $(\mathcal{J}_x)$ possède une base de polynomes réductibles au type :

$$\lambda(\omega_{i_1} - \omega_{j_1}) \ldots (\omega_{i_s} - \omega_{j_s}), \qquad \lambda \in (\mathcal{B}) \qquad \text{et} \qquad \lambda = \psi_{\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_t}(\lambda).$$

La suite d'indices $\alpha_1 \ldots \alpha_t$, $i_1 \ldots i_s$, $j_1 \ldots j_s$ ne comporte aucune répétition et $x + 2s + t \geqq n + 1$ $(s \leqq k)$.

Il s'en suit que tout H de degré k en ω_i, annulateur de Δ^x, est annulateur de tout monome $\in (\mathcal{B})$ formé avec $x + k$ facteurs ω_i quelconques.

9. A l'aide d'une décomposition dans $(\mathcal{B})$: $\omega_1 = X_1 X_2$, $\omega_2 = Y_1 Y_2$ (X_1 et Y_1 étant de degré 1) et des identités :

$$2[\omega_1 + \omega_2] = (X_1 + Y_1)(X_2 + Y_2) + (X_1 - Y_1)(X_2 - Y_2);$$
$$2[\omega_1 - \omega_2] = (X_1 + Y_1)(X_2 - Y_2) + (X_1 - Y_1)(X_2 + Y_2);$$

on démontre par itération que $(\mathcal{J}_x)$ possède une base de formes simples.

10. X_1 et Y_1 étant simplement du même degré impair, on établit que $(\mathcal{J}_x)$ possède une base dont les éléments s'écrivent

$$\xi_1 \xi_2 \ldots \xi_h \Phi \qquad \text{tandis que} \qquad \Delta^x = \Sigma A_i \xi_i,$$

$\xi_s \ldots \xi_h$ étant des formes impaires. Ce résultat est susceptible de généralisation.

THÉORIE DES GROUPES. — *Représentations induites des groupes de Lie semi-simples réels.* Note de M. **François Bruhat**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Soit $\mathfrak{g}_0$ une algèbre de Lie semi-simple réelle, $\mathfrak{g}$ l'algèbre complexifiée, que nous supposerons non exceptionnelle. On sait (¹) qu'il existe une sous-

(¹) K. Iwasawa, *Ann. Mat.*, 50, 1949, p. 507-557.

algèbre de Cartan $\mathfrak{h}$ de $\mathfrak{g}$, une base de Weyl $\mathbf{h}_1 \ldots \mathbf{h}_l$, $\mathbf{e}_\alpha$, $\mathbf{e}_{-\alpha} \ldots$ (α décrivant Σ, système des racines positives de $\mathfrak{g}$ suivant $\mathfrak{h}$ ordonnée par $\mathbf{h}_1 \ldots \mathbf{h}_l$) et un automorphisme involutif θ de $\mathfrak{g}$, conservant la forme compacte $\mathfrak{g}_u$ associée à cette base de Weyl tels que : 1° $\mathfrak{g}_0 = \{\mathbf{u} + \sqrt{-1}\mathbf{v};\ \mathbf{u}, \mathbf{v} \in \mathfrak{g},\ \theta\mathbf{u} = \mathbf{u},\ \theta\mathbf{v} = -\mathbf{v}\}$; 2° $\theta\mathbf{h}_j = -\mathbf{h}_j$ pour $1 \leqq j \leqq m$ et $\theta\mathbf{h}_j = \mathbf{h}_j$ pour $j > m$; 3° si $\mathfrak{h}^1$ (resp. $\mathfrak{h}^{-1}$) est la sous-algèbre de $\mathfrak{g}$ engendrée par les $\mathbf{h}_j$ pour $j > m$ (resp. $1 \leqq j \leqq m$), tout élément $\mathbf{x}$ de $\mathfrak{g}_u$ tel que $\theta\mathbf{x} = -\mathbf{x}$ et qui commute avec $\mathfrak{h}^{-1}$ appartient à $\mathfrak{h}^{-1}$.

Soient Σ', (resp. Σ'') l'ensemble des $\alpha \in \Sigma$ avec $\theta\alpha < 0$ (resp. $\theta\alpha = \alpha$) : on a $\Sigma = \Sigma' \cup \Sigma''$. Soit $\mathfrak{m}$ (resp. $\mathfrak{n}$) la sous-algèbre de $\mathfrak{g}$ engendrée par $\mathfrak{h}^1$ et les $\mathbf{e}_\alpha$ et $\mathbf{e}_{-\alpha}$ pour $\alpha \in \Sigma''$ (resp. par les $\mathbf{e}_\alpha$ pour $\alpha \in \Sigma'$). Si $\mathfrak{a}$ est un sous-espace (complexe) de $\mathfrak{g}$, on désignera par $\mathfrak{a}_0$ le sous-espace (réel) $\mathfrak{g} \cap \mathfrak{g}_0$ de $\mathfrak{g}_0$. On démontre que $\mathfrak{m}_0$ est le centralisateur de $\mathfrak{h}^{-1}$ dans $\mathfrak{g}_0 \cap \mathfrak{g}_u$ et que $[\mathfrak{m}, \mathfrak{n}] \subset \mathfrak{n}$; par suite $\mathfrak{r}_0 = \mathfrak{m}_0 + \mathfrak{h}_0^{-1} + \mathfrak{n}_0$ est une sous-algèbre de $\mathfrak{g}_0$; soit $\mathfrak{r}$ sa complexifiée : $\mathfrak{r}$ contient la sous-algèbre résoluble maximale régulière $\mathfrak{p}$ engendrée par $\mathfrak{h}$ et les $\mathbf{e}_\alpha$ pour $\alpha \in \Sigma$.

2. Soient G_0, G, G_u les groupes adjoints de $\mathfrak{g}_0$, $\mathfrak{g}$, $\mathfrak{g}_u$ respectivement; $K = G_0 \cap G_u$ est un sous-groupe compact maximal de G_0. Soit H (resp. H^1, H^{-1}, N) le sous-groupe de G engendré par $\mathfrak{h}$ (resp. $\mathfrak{h}^1$, $\mathfrak{h}^{-1}$, $\mathfrak{n}$). Si A est un sous-groupe de G, on désignera par A_0 le sous-groupe $A \cap G_0$ de G_0. Soit M_0 le centralisateur de H_0^{-1} dans K : M_0 est un sous-groupe compact de G_0, d'algèbre de Lie $\mathfrak{m}_0$, et $\Gamma = M_0 H_0^{-1} N_0$ est un sous-groupe fermé de G_0 contenant H_0 et d'algèbre de Lie $\mathfrak{r}_0$. Nous allons généraliser aux représentations de G_0 induites par une représentation unitaire de Γ les résultats démontrés dans le cas des groupes de Lie complexes dans notre Note précédente ([2]).

Soit $\hat{H}_0$ le normalisateur de H_0 dans G_0 : on sait ([3]) que $\hat{H}_0/H_0$ est un groupe fini (groupe de Weyl de G_0). Si $x \in \hat{H}_0$, ad x conserve $\mathfrak{h}_0^{-1}$ et y induit une rotation (pour la forme de Killing); cette rotation n'est pas triviale si $x \notin \Gamma$, le centralisateur de H_0^{-1} dans G_0 étant $M_0 H_0^{-1} \subset \Gamma$.

LEMME. — *Toute double classe mod* Γ *dans* G_0 *rencontre* $\hat{H}_0$ *: par suite, il n'y en a qu'un nombre fini.*

Démonstration. — *a.* Si $\mathbf{u}$ est un élément régulier dans $\mathfrak{g}$ de $\mathfrak{r}_0$, il existe un élément y de Γ tel que ad$y(\mathbf{u}) \in \mathfrak{h}$: en effet soit $\mathbf{u} = \mathbf{v} + \mathbf{w}$ avec $\mathbf{v} \in \mathfrak{m}_0$, $\mathbf{w} \in \mathfrak{h}_0^{-1} + \mathfrak{n}_0$; $\mathfrak{h}_0^1$ est une sous-algèbre de Cartan de $\mathfrak{m}_0$ qui est l'algèbre de Lie d'un groupe compact, M_0 : il existe donc un élément $k \in M_0$ tel que ad $k(\mathbf{v}) \in \mathbf{h}_0^1$; alors ad $k(\mathbf{u}) \in \mathfrak{h}_0 + \mathfrak{n}_0$. Or, on peut démontrer en utilisant la

([2]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 437 (B III). *Voir* également nos Notes, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1478 (B I) et 238, 1954, p. 38 (B II). On trouvera en particulier dans (B II) les définitions de $\rho_\Gamma(x)$ et de la représentation $V_r(\xi)$, et dans (B III) la définition de $h(\alpha)$ pour $\alpha \in \Sigma$ et $h \in H$.

([3]) S. MURAKAMI, *J. Mat. Soc. Japan*, 4, 1952, p. 103-133.

formule de Hausdorff [4] ad (exp $\mathbf{u}$) ($\mathbf{v}$) $=\sum(-1)^j/j!\,[vu^j]$, que tout élément régulier de $\mathfrak{h}_0+\mathfrak{n}_0$ est de la forme ad $z(\mathbf{h})$ avec $z\in N_0$ et $\mathbf{h}\in\mathfrak{h}_0$.

b. pour tout $x\in G_0$, il y a dans $\mathfrak{r}_x=\mathfrak{r}_0\cap \mathrm{ad}\,x(\mathfrak{r}_0)$ un élément $\mathbf{u}$ régulier : en effet, les éléments réguliers de $\mathfrak{g}$ sont définis par des inégalités algébriques à coefficients réels si l'on rapporte $\mathfrak{g}$ à une base $\in\mathfrak{g}_0$. Si tout élément de $\mathfrak{r}_x$ était irrégulier, il en serait de même de tout élément de sa complexifiée, qui contient $\mathfrak{p}\cap \mathrm{ad}\,x(\mathfrak{p})$: ce qui contredirait le lemme de (B III);

c. soit y et $y'\in\Gamma$, tels que $\mathbf{h}=\mathrm{ad}\,y(\mathbf{u})$ et $\mathbf{h}'=\mathrm{ad}(y'^{-1}x^{-1})(\mathbf{u})$ appartiennent à $\mathfrak{h}_0$: $\mathrm{ad}(yxy')$ transforme le commutant de $\mathbf{h}'$ en le commutant de $\mathbf{h}$, c'est-à-dire conserve $\mathfrak{h}_0$: d'où le lemme.

On montre alors en adaptant les raisonnements de (B III), que pour tout $x\in\hat{H}_0$, on a, en posant $\Gamma_x=\Gamma\cap x\Gamma x^{-1}$: $\rho_{\Gamma_x}(h)^2=\rho_\Gamma(h)\rho_\Gamma(x^{-1}hx)$ pour $h\in H_0$ et que les sous-représentations de dimension 1 de $V_r(\xi)$ restreintes à H_0^{-1} sont de la forme $h\to\prod_{i=1}^{i=m}h(\alpha_i)^{-p_i}$, p_i entiers positifs, α_i racines simples $\in\Sigma'$.

3. Soient $m\to L(m)$ une représentation unitaire irréductible de M_0 et $h\to\chi(h)$ une représentation unitaire de dimension 1 de H_0^{-1},

$$\chi(h)=\prod_{i=1}^{i=m}|h(\alpha_i)|^{m_i+\sqrt{-1}\,\tau_i}\,h(\alpha_i)^{-m_i}\ [m_i \text{ entiers, } \tau_i \text{ réels}].$$

On a une représentation unitaire irréductible de dimension finie L_χ de Γ en posant $L_\chi(mhn)=\chi(h)L(m)$ pour $m\in M_0$, $h\in H_0^{-1}$, $n\in N_0$. Soit $x\in\hat{H}_0$: on a $\alpha_j(\mathrm{ad}\,x^{-1}(\mathbf{h}))=\sum\sigma_{ij}\alpha_i(\mathbf{h})$, les σ_{ij} étant des entiers, d'où

$$(x^{-1}hx)(\alpha_j)=\prod h(\alpha_i)^{\sigma_{ij}}$$

et par suite

$$L_\chi(h)\otimes L_\chi^*(x^{-1}hx)=\prod_{i=1}^{i=m}|h(\alpha_i)|^{m_i-\sum\sigma_{ij}m_j+\sqrt{-1}\left(\tau_i-\sum\sigma_{ij}\tau_j\right)}h(\alpha_i)^{-m_i+\sum\sigma_{ij}m_j}\,I\otimes I.$$

On déduit alors, comme dans le cas complexe, de la généralisation indiquée dans (B III) des théorèmes de (B II) le :

Théorème. — *Si* χ *n'est invariante par aucune rotation non triviale de* H_0^{-1} *appartenant au groupe de Weyl de* G_0, *la représentation induite* U^{L_χ} *de* G_0 *est irréductible* [5]. *Si* L *et* L′ (*resp.* χ *et* χ') *sont deux représentations unitaires irré-*

---

[4] *Berichte der Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig*, 58, 1906, p. 19-48.

[5] Si χ est invariante par certaines rotations, nous pouvons seulement dire que U^{L_χ} ne peut se décomposer qu'en un nombre fini de représentations irréductibles.

ductibles de M_0 (*resp.* H_0^{-1}) *et si* χ *et* χ' *ne se déduisent pas l'une de l'autre par une rotation du groupe de Weyl,* U^{L_χ} *et* $U^{L_{\chi'}}$ *ne sont pas équivalentes.*

On généralise facilement ce théorème au cas d'un groupe de Lie semi-simple réel connexe non exceptionnel de centre quelconque.

THÉORIE DES GROUPES. — *Une classe d'espaces homogènes possédant une mesure invariante.* Note (*) de M. **Jean Poncet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur donne une condition suffisante pour qu'un espace homogène G/H (G localement compact, H sous-groupe fermé de G) possède une mesure invariante, condition qui s'énonce : quel que soit le voisinage V de l'unité, il existe un voisinage U de l'unité tel que $HU \subset VH$.

Nous dirons pour abréger qu'un sous-groupe H d'un groupe localement compact G et un « grand sous-groupe » si $H^\star = G/\overline{H}$ (espace des classes à gauche de $\overline{H}$) est compact, et qu'il est « presque invariant » si quel que soit le voisinage V de l'unité il existe un voisinage U de l'unité tel que $HU \subset VH$. Avec les définitions et notations d'une Note précédente ([1]) on peut dire que H est presque invariant si $x_0 \subset H^\star$ possède un système fondamental de voisinages symétriques. Tout sous-groupe compact est presque invariant. S'il existe un système fondamental de voisinages de l'unité invariant par les automorphismes intérieurs tout sous-groupe est presque invariant. Le résultat de cette Note généralise le fait connu que si H est fermé et invariant dans G, le caractère d'unimodularité de G coïncide sur H avec celui de H. Alors, par application du lemme 1 de la Note citée ([1]), l'existence d'un grand sous-groupe presque invariant entraîne l'existence d'un grand sous-groupe invariant, donc d'un homorphisme sur un groupe compact.

Théorème. — *Si* H *est un sous-groupe fermé et presque invariant dans le groupe localement compact* G, $H^\star = G/H$ *possède une mesure invariante par* G.

La démonstration consiste en une généralisation convenable de celle qui établit l'existence d'une mesure invariante dans un groupe localement compact ([2]).

La classe H étant toujours désignée par $x_0 \subset H^\star$, soient $f(x)$, $g(x)$ deux fonctions à valeurs $\geqq 0$, bornées et nulles en dehors d'un compact. Soit $(f:g)$ la borne inférieure des sommes finies Σc_i de réels $\geqq 0$ tels que pour des $S_i \subset G$ convenablement choisis on ait $f(x) \leqq \Sigma c_i g(S_i^{-1} x) = \Sigma c_i S_i g(x)$. On vérifie (*voir* A. Weil, *loc. cit.*) : $(Sf:g) = (f:g)$; $(cf:g) = c(f:g)$, $c \geqq 0$; $(f+f':g) \leqq (f:g) + (f':g)$; $(f:g) \leqq (f:h).(h:g)$; $(f:g) \geqq \sup f / \sup g$.

(*) Séance du 11 janvier 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 192.

([2]) Voir A. Weil, *L'intégration dans les groupes topologiques*, Ouvrage auquel nous empruntons quelques notations; *voir* aussi les Notes précédentes : *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 192 et 316.

Nous allons construire une fonctionnelle linéaire I_f, $f \subset L_+$ invariante par G, d'où suivra comme on sait l'existence d'une mesure invariante sur H^*.

Posons $A_f(g) = (f:g)/(f_0:g)$, $f_0 \subset L_+$ étant choisie une fois pour toutes, g étant désormais supposée posséder une borne inférieure > 0 sur un certain ouvert. Alors $(f:g)$ est finie, et non nulle si $f \neq 0$. On a :

$$\frac{1}{(f_0:f)} \leqq A_f(g) \leqq (f:f_0);$$

$A_f(g)$ est dans un intervalle fermé J_f ne contenant pas o. Soit J le produit topologique compact des J_f. Soit Σ un système fondamental de voisinage Vx_0 de x_0. Si F(V) désigne l'adhérence dans J de l'ensemble des $A(g) = \{A_f(g)\}$ qu'on obtient en faisant parcourir à g les fonctions caractéristiques des voisinages de Σ contenus dans Vx_0, on voit facilement que l'intersection des F(V) n'est pas vide. Soit $I = \{I_f\}$ un point de J contenu dans tous les F(V). Alors $I_{f+f'} \leqq I_f + I_{f'}$; $I_{cf} = cI_f$, $c \geqq 0$; $I_{sf} = I_f$.

Supposons maintenant que Σ soit formé de voisinages symétriques $HUx_0 (U = U^{-1})$ contenus dans un certain compact Wx_0 (W compact), ce qui est possible puisque H est presque invariant.

Soit $f \subset L_+$ et $C \subset H^*$ le support compact de f : il existe un compact D de G tel que $Dx_0 = C$. Considérons l'inégalité $f(x) \leqq \Sigma c_i g(S_i^{-1} x)$. Elle reste satisfaite si l'on supprime les termes de la somme où $g(S_i^{-1} x)$ est la fonction caractéristique d'un $S_i HUx_0$ qui ne rencontre pas Dx_0, ce qui revient à dire que l'on peut toujours exiger que $S_i \subset DHUH \subset DWH$. Or comme $g(S^{-1}x) = g((Sh)^{-1}x)$ pour $h \subset H$, on voit finalement que la borne inférieure $(f:g)$ des Σc_i ne change pas si l'on suppose les S_i contenus dans le compact DW.

Soient h, $h' \subset L_+$, $h + h' \leqq 1$; h et h' sont uniformément continues : il y a V tel que $x \subset Vs$ entraîne $|h(x) - h(s)| \leqq \varepsilon$; de même pour h'. L'intersection V' des $S^{-1} VS$, $S \subset DW$, est un voisinage de l'unité. Prenons $U = U^{-1}$ tel que HUx_0 soit un voisinage symétrique de x_0 contenu dans $V' x_0$. Soit g la fonction caractéristique de HUx_0 et supposons $f(x) \leqq \Sigma c_i S_i g(x)$, $S_i \subset DW$. Alors si $x \subset Dx_0$, il est contenu dans un certain $S_i HUx_0 \subset S_i V' x_0 \subset VS_i x_0$: $h(x) \leqq h(S_i x_0) + \varepsilon$, d'où $f(x) h(x) \leqq \Sigma c_i (h(S_i x_0) + \varepsilon) S_i g(x)$; une même inégalité est valable pour $f(x) h'(x)$. Si au contraire x est en dehors de Dx_0, $f(x) = 0$, et les mêmes inégalités sont satisfaites. On voit donc en additionnant membre à membre que $(fh:g) + (fh':g) \leqq (f:g)(1 + 2\varepsilon)$ quel que soit ε pourvu que g soit la fonction caractéristique d'un voisinage symétrique assez petit. Cela étant, il viendra aussi $A_{fh}(g) + A_{fh'}(g) \leqq A_f(g)(1 + 2\varepsilon)$, et par suite $I_{fh} + I_{fh'} \leqq I_f$. A partir de cette dernière inégalité on conclut exactement comme dans la démonstration de A. Weil [3], $I_f + I_{f'} \leqq I_{f+f'}$, et donc $I_{f+f'} = I_f + I_{f'}$.

Enfin la fonctionnelle I_f n'est pas nulle puisque $1/(f_0:f) \leqq I_f$.

---

(3) *Loc. cit.*, p. 36.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une borne pour un déterminant avec diagonale majorante.* Note (*) de M. **J. L. Brenner**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On obtiendra dans cette Note une borne inférieure pour le déterminant (a_{ij}), $1 \leqq i, j \leqq n$, en supposant que les inégalités

$$(1) \qquad |a_{kk}| > \sum_{j \neq k}' a_{kj} \qquad (k = 1, 2, \ldots, n)$$

sont satisfaites. En effet, dét(a_{ij}) satisfait à l'inégalité

$$|\text{dét}(a_{ij})| \geqq |a_{11}| \prod_{k=2}^{n} (|a_{kk}| - m_k + L_k),$$

où les L_k et les différences $|a_{kk}| - m_k$ sont positives et se définissent ci-dessous. En remplaçant les L_k par 0, on obtient comme corollaire la borne de G. B. Price (³). La borne se lie aussi avec celles de E. V. Haynsworth (¹) et de A. M. Ostrowski (²), mais n'est point identique à celles-ci. D'autre part on trouve une borne supérieure de même nature par la même méthode.

On a posé ci-dessus

$$m_k = \sum_{j<k} |a_{kj}|, \qquad L_k = R_k + \left|\frac{a_{k1}}{a_{11}}\right| \sum_{j>k} |a_{1j}|,$$

$$R_k = \Sigma_{p=2}^{k-1} \frac{\left|A\begin{pmatrix} 1, & 2, & \ldots, & p-1, & k \\ 1, & 2, & \ldots, & p-1, & p \end{pmatrix}\right|}{\left|A\begin{pmatrix} 1, & \ldots, & p-1 \\ 1, & \ldots, & p-1 \end{pmatrix} A\begin{pmatrix} 1, & \ldots, & p \\ 1, & \ldots, & p \end{pmatrix}\right|} \times \Sigma_{j>k} \left|A\begin{pmatrix} 1, & 2, & \ldots, & p-1, & p \\ 1, & 2, & \ldots, & p-1, & j \end{pmatrix}\right|,$$

en désignant par $A\begin{pmatrix} \cdots \\ \cdots \end{pmatrix}$ le déterminant mineur de A qui se compose des lignes dont les indices s'écrivent en haut et des colonnes dont les indices s'écrivent en bas.

Pour faire la démonstration, on ajoute à la $k^{\text{ième}}$ colonne de (a_{ij}) un multiple convenable de la première colonne. On obtient ainsi une matrice

$$\begin{pmatrix} a_{11}, & 0 \\ \star, & B \end{pmatrix},$$

(*) Séance du 25 janvier 1954.

(¹) *Duke Math. J.*, 20, 1953, p. 199-209.

(²) *Proc. Amer. Math. Soc.*, 3, 1952, p. 26-30.

(³) *Same proc.*, 2, 1951, p. 497-502.

B étant une matrice carrée de dimension $n-1$ dont les éléments sont $b_{ij} = -a_{i1}a_{1j}/a_{11} + a_{ij}$. On prouve d'abord que les éléments de la matrice B satisfont à l'inégalité

$$|b_{kk}| > \Sigma' |b_{kj}| \qquad (k = 2, 3, \ldots, n). \tag{1B}$$

Alors on peut en déduire l'inégalité énoncée à partir de l'inégalité triviale $|\det(a_{ij})| \geqq |a_{11}|\,|\det B|$, en utilisant l'induction.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Le calcul symbolique dans les algèbres commutatives.* Note (*) de M. **Lucien Waelbroeck**, présentée par M. Jean Leray.

Nous étudions certaines algèbres topologiques, et plus particulièrement des éléments remarquables de ces algèbres, que nous appelons réguliers. Nous définissons le spectre d'un système d'éléments réguliers. Un calcul symbolique permet de définir $f(a_1, \ldots, a_n)$ lorsque f est analytique sur un voisinage du spectre de $(a_1, \ldots, a_n)$.

1. Ci-dessous, nous considérons une algèbre topologique, A. Nous supposons qu'elle est commutative à élément unité sur le corps des complexes. Et que sa topologie est localement convexe, séparée, complète.

Nous disons qu'un élément a de A est régulier si $(a-s)$ est inversible pour s complexe suffisamment grand, la fonction $(a-s)^{-1}$ étant bornée sur un voisinage de l'infini. Le *spectre de a* (sp a) est l'intersection des compacts, S, tels que $(a-s)^{-1}$ soit borné sur $\complement$S.

Le spectre d'un élément régulier est une partie compacte du plan complexe. On montre que c'est l'ensemble des complexes, s, qui sont tels que $(a-s)$ n'ait pas d'inverse régulier.

Soit a régulier, $(a-s)^{-1}$ est une fonction définie sur $\complement$ sp a. On montre qu'elle y est holomorphe, et tend vers zéro lorsque s tend vers l'infini. Ce fait implique notamment que le spectre d'un élément régulier ne peut être vide. Sinon $(a-s)^{-1}$ serait une fonction entière, nulle à l'infini; elle serait constante, nulle. Ce qui est impossible.

Si l'algèbre A est de Banach, tout élément de A est régulier. Ce fait découle des propriétés bien connues de l'inverse dans cette catégorie d'algèbres. Il est donc nécessaire et suffisant que $(a-s)$ soit inversible, pour qu'il ait un inverse régulier; le spectre de a est l'ensemble des complexes, s, tels que $(a-s)$ ne soit pas inversible.

On montre qu'en général, l'ensemble des éléments réguliers d'une algèbre du type considéré est une sous-algèbre, qui peut ne pas être fermée.

2. Soit $(a_1, \ldots, a_n)$ un système de n éléments réguliers de A. Nous appel-

(*) Séance du 25 janvier 1954.

lerons « *le spectre de* $(a_1, \ldots, a_n)$ » $(\mathrm{sp}\, a_1, \ldots, a_n)$ l'ensemble des systèmes de n nombres complexes, $(s_1, \ldots, s_n)$ qui sont tels que $P(s) \in \mathrm{sp}\, P(a)$, dès que P est un polynome de n indéterminées. Le spectre d'un système d'éléments réguliers est une partie compacte, rationnellement convexe, de l'espace à n dimensions complexes.

Considérons le cas où $n = 1$. Nous avons donné deux définitions de $\mathrm{sp}\, a$, qui sont *a priori* différentes. On montre qu'elles sont équivalentes.

3. On démontre le résultat suivant :

Il existe une, et une seule, représentation continue de l'algèbre $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\, a_1, \ldots, a_n)$ *des fonctions analytiques sur le spectre de* $(a_1, \ldots, a_n)$, *dans* A, *qui applique la fonction analytique coordonnée,* z_i, *sur* a_i, *et la constante* 1 *sur l'élément unité de* A. [L'algèbre $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\, a_1, \ldots, a_n)$ est munie d'une topologie qui a été définie par L. van Hove ([5])].

Réciproquement, soit S *compact, rationnellement convexe, et tel qu'il existe une telle représentation continue, de* $\mathcal{H}(S)$ *dans* A. *Alors* $(a_1, \ldots, a_n)$ *est un système d'éléments réguliers, dont le spectre est contenu dans* S.

L'image de $f(z_1, \ldots, z_n)$ dans A sera appelée $f(a_1, \ldots, a_n)$. Cette notation est compatible avec les structures d'algèbre topologique de $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\, a_1, \ldots, a_n)$, et de A. En effet, l'application de $f(z)$ sur $f(a)$ est une représentation continue, qui applique z_i sur a_i, et 1 sur 1.

4. Cette notation, $f(a)$, est même compatible avec la structure définie sur l'ensemble des algèbres de fonctions analytiques, par la composition de telles fonctions :

Soit $(a_1, \ldots, a_n)$ un système d'éléments de A, et $(g_1, \ldots, g_N)$ un système de fonctions analytiques sur le spectre de $(a_1, \ldots, a_n)$. Posons $b_r = g_r(a)$ $(r = 1, \ldots, N)$ Alors, $(b_1, \ldots, b_N)$ est un système d'éléments réguliers. Son spectre est la fermeture rationnellement convexe de l'image par (g) du spectre de (a).

Soit $f(y)$ une fonction analytique sur le spectre de b. Posons $F(z) = f[g(z)]$. La fonction F est analytique sur le spectre de a. Nous pouvons définir $f[g(a)]$ de deux manières différentes. On montre qu'il y a associativité, que

$$f(b) = F(a) = f[g(a)].$$

5. Divers auteurs, notamment I. Gelfand ([3]) et A. Beurling ([1]) dans un cas plus particulier, construisent un calcul symbolique semblable à celui esquissé

([1]) *Sur les intégrales de Fourier absolument convergentes et leur application à une transformation fonctionnelle* (*IXe Congrès des Mathématiciens scandinaves*, Helsingfors, 1938).

([2]) *Bull. Soc. Math. de France*, 78, 1950, p. 29-64.

([3]) *Math. Sbornick.*, 51, 1941, p. 3-24.

([4]) *Bull. Soc. Math. de France*. 78, 1950, p. 1-28.

([5]) *Bull. Acad. Belgique*, 38, 1952, p. 331-351.

ci-dessus. Mais ils ne considèrent jamais qu'un seul élément. Et ils supposent au moins qu'il appartient à une algèbre de Banach.

Nous généralisons ce calcul dans deux sens différents : Nous montrons que certaines propriétés dont l'inverse jouit dans les algèbres de Banach suffisent pour le construire. Et nous arrivons même à l'appliquer à des systèmes d'éléments des algèbres considérées.

Nos raisonnements, ainsi que ceux de Gelfand, utilisent l'intégrale de Cauchy pour construire le calcul symbolique en fonction d'un seul élément. Pour construire le calcul symbolique en fonction d'un système d'éléments, nous utilisons des résultats de K. Oka ([4]) et de H. Cartan ([2]), relatifs à la théorie arithmétique des algèbres de fonctions analytiques, en plus de l'intégrale de Cauchy.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur des conditions pour qu'une fonction infiniment dérivable soit un polymone.* Note de MM. **Ernest Corominas** et **Ferran Sunyer I Balaguer**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On généralise le théorème de l'Analyse d'après lequel une fonction, dont l'une des dérivées est identiquement nulle, est un polynome.

Les théorèmes dont il est question dans cette Note sont des applications de la théorie topologique des ensembles parfaits d'après Baire.

Nous démontrons d'abord le théorème suivant :

Soit $f(x)$ une fonction infiniment dérivable dans le segment $[a, b]$, si pour tout $x \in [a, b]$, il existe un entier $\nu = \nu(x) \geqq 0$ (d'ailleurs variable) tel que l'on ait

$$(\alpha_1) \qquad f^{(\nu)}(x) = 0,$$

$f(x)$ est un polynome.

Dans le cas où l'on prend $\nu(x)$ constant dans $[a, b]$ nous retombons sur un théorème classique de l'Analyse.

Il est aisé de donner des contre-exemples qui montrent que le théorème est faux dans le cas où l'on ne suppose plus l'existence de toutes les dérivées de $f(x)$ dans $[a, b]$. Néanmoins, si $\nu(x)$ est bornée dans $[a, b]$, soit $0 \leqq \nu(x) \leqq N$, et si l'on admet l'existence des dérivées jusqu'à l'ordre N en tout point x de $[a, b]$ [et non pas seulement l'existence jusqu'à l'ordre de $\nu(x)$ en chaque point du segment], $f(x)$ est encore un polynome et, par surcroît, son degré est $\leqq N$.

On comprend vite qu'il n'est pas essentiel de faire l'hypothèse (α_1) dans tous les points de $[a, b]$ pour que $f(x)$ soit un polynome. C'est ainsi que nous avons démontré le théorème qui permet de trancher complètement cette question :

Soit $f(x)$ une fonction infiniment dérivable dans $[a, b]$, si en tout point $x \in L \subset [a, b]$, il existe un entier $\nu = \nu(x) \geqq 0$ tel que

$$f^{(\nu)}(x) = 0,$$

$f(x)$ peut ne pas être un polynome si, et seulement si, l'ensemble complémentaire de L contient un sous-ensemble parfait.

Le théorème suivant généralise notre premier théorème :

Soit $f(x)$ une fonction infiniment dérivable dans $[a, b]$ et H un ensemble de valeurs réelles tout au plus dénombrable. Si pour tout $x \in [a, b]$ il existe un entier $\nu = \nu(x) \geqq 0$ tel que

$$f^{(\nu)}(x) \in H,$$

$f(x)$ est un polynome.

Ce théorème est également exact lorsque l'on suppose seulement que la puissance de H est inférieure à la puissance du continu. Par contre si H contient un sous-ensemble parfait il existe une fouction $f(x)$ infiniment dérivable qui n'est pas un polynome et telle que $f^{(\nu(x))}(x) \in H$. Enfin nous avons démontré que :

Soit $f(x)$ une fonction infiniment dérivable dans $[a, b]$ et $\{\varphi_K^{(x)}(x)\}$ un ensemble dénombrable de fonctions quasi analytiques appartenant à une même classe et $\nu(x)$ et $\lambda(x)$ deux entiers tels que

$$f^{(\nu(x))}(x) = \varphi_{\lambda(x)}^{(\nu(x))}(x),$$

sous ces conditions suffisantes il existe un nombre λ_0 tel que $f(x) - \varphi_{\lambda_0}(x)$ est un polynome.

GÉOMÉTRIE. — *Rigidité des V_{n-1} d'un espace riemannien S_n, à courbure constante.* Note de Mlle **Simone Lemoine**, présentée par M. Joseph Pérès.

Toute V_{n-1} plongée dans un espace S_n à courbure constante non nulle est rigide pour $n > 4$. Dans un S_4 quelconque, il existe des V_3 localement déformables ; détermination de la métrique de telles V_3.

I. La métrique d'un espace S_n à n dimensions et à courbure constante K, de signature quelconque en coordonnées locales réelles, peut toujours être ramenée au type elliptique par l'emploi de formes de Pfaff à valeurs réelles ou purement imaginaires. Dans un tel S_n, soit V_{n-1} une variété dont les normales constituent un champ de vecteurs non nuls. Une condition nécessaire de déformabilité locale est que $n - 3$ au moins des courbures eulériennes principales de V_{n-1} soient nulles (1).

(1) E. Cartan, *Mém. Sc. Math.*, 9, 1925, p. 51 ; L. P. Eisenhart, *Riemannian Geometry*, Princeton, 1949, p. 212.

1. $n-3$ *courbures eulériennes principales nulles.* — A chaque point de V_{n-1} peut être associé un repère constitué par le vecteur unitaire $\vec{e}_n$ normal à V_{n-1}, $n-3$ vecteurs $\vec{e}_\rho(\rho=3, \ldots, n-1)$ unitaires orthogonaux à $\vec{e}_n$, orthogonaux entre eux et tels que la V_{n-3} totalement géodésique dans S_n qui leur est tangente appartienne à V_{n-1} et deux vecteurs $\vec{e}_i(i=1, 2)$ orthogonaux à $\vec{e}_n$ et aux $\vec{e}_\rho$, dont la direction et la norme sont telles que, parmi les coefficients définissant la connexion au voisinage de l'origine, tous les $\gamma_\rho{}^i{}_\sigma$ et les $\gamma_\rho{}^1{}_2$ sont nuls. Deux cas sont alors possibles :

a. les $\gamma_\rho{}^1{}_1$ vérifient les $(n-3)^2$ conditions

$$(1) \qquad \partial_\sigma \gamma_\rho{}^1{}_1 = \gamma_\rho{}^\tau{}_\sigma \gamma_\tau{}^1{}_1 - \gamma_\rho{}^1{}_1 \gamma_\sigma{}^1{}_1 - K\delta_{\rho\sigma}.$$

où $\delta_{\rho\sigma}$ est le symbole de Kronecker et ∂_σ l'opérateur de dérivation pfaffienne par rapport à ω^σ dans le système de formes $(\omega^i, \omega^\sigma)$ dual de la base $(\vec{e}_i, \vec{e}_\rho)$ de V_{n-1}. Pour $n>4$, $K\neq 0$, ces équations sont incompatibles avec la structure de variété à courbure constante de V_{n-3}.

b. V_{n-1} est déformable avec persistance d'une direction asymptotique. Tous les $\gamma_\rho{}^i{}_\sigma$ ne peuvent être nuls sans que K le soit.

2. $n-2$ *courbures eulériennes principales nulles.* — S'il existe une telle V_{n-1}, c'est une développable. A chacun de ses points, il est possible d'attacher un repère orthonormé tel que les coefficients de Ricci $\gamma_2{}^1{}_1$ et $\gamma_\rho{}^1{}_1$ vérifient $(n-2)^2$ conditions analogues à (1), donc incompatibles pour $n>3$.

Théorème. — *Toute V_{n-1} d'un espace S_n à courbure constante non nulle est rigide pour $n>4$. Dans S_4 il n'existe ni V_3 développable ni V_3 déformable avec persistance d'une direction asymptotique.*

II. Lorsque $n=4$, en posant $K=-\rho^2$ et en convenant d'appeler variété *régulièrement déformable* toute variété dont la déformation locale ne fait intervenir aucune direction privilégiée et variété *singulièrement déformable* toute autre variété localement déformable, l'intégration des équations de Gauss-Codazzi conduit au

Théorème. — *Dans tout S_4, il existe des V_3 régulièrement déformables et des V_3 singulièrement déformables.*

1. *La métrique d'une V_3 régulièrement déformable peut être écrite*

$$ds^2 = \frac{1}{[\varphi(x^3)]^2}[(\omega^1)^2 + (\omega^2)^2 + (dx^3)^2],$$

où les ω^i sont deux formes de Pfaff quelconques de deux variables et où $\varphi(x^3)$ est l'une des trois fonctions ρx^3, $\operatorname{sh}\rho x^3$, $\sin\rho x^3$.

2. *Toute V_3 singulièrement déformable est nécessairement à directions conjuguées persistantes distinctes. Si cette V_3 n'est pas minima, le repère peut être choisi de manière que $\vec{e}_1$ et $\vec{e}_2$ soient normés et fassent entre eux l'angle Ω. Cet angle Ω*

ne dépend que de deux paramètres u^1 et u^2, grâce auxquels on peut écrire

$$\omega^1 = F_1\, du^1, \qquad \omega^2 = F_2\, du^2.$$

La détermination de la forme ω^3 introduit un nouveau paramètre x^3 et l'on a

$$d\omega^3 = 2\rho \cos\Omega\, \omega^1 \wedge \omega^2,$$

tandis que les F_i sont de la forme

$$F_i = A_i e^{\rho x^3} + B_i e^{-\rho x^3}.$$

A_i et les B_i sont des fonctions des u^k. Il existe en outre, deux fonctions Λ et Θ des u^k, telles que, $\bmod \omega^3$,

$$d\omega^1 = \left(\frac{\Lambda}{F_2}\cos\Omega + \frac{\Theta}{F_1}\right)\omega^1 \wedge \omega^2, \qquad d\omega^2 = \left(\frac{\Lambda}{F_2} + \frac{\Theta}{F_1}\cos\Omega\right)\omega^2 \wedge \omega^1,$$

et que ∂_i étant l'opérateur de dérivation ordinaire par rapport aux u^i :

$$\partial_1 \log \frac{\partial_1 \log \operatorname{tg}\frac{\Omega}{2} - \Theta}{K^*} + 2\Theta\cos\Omega = 0, \qquad \partial_2 \log \frac{\partial_2 \log \operatorname{tg}\frac{\Omega}{2} - \Lambda}{K^*} + 2\Lambda\cos\Omega = 0,$$

$$\partial_{12} \log K^* - \partial_1(\Lambda\cos\Omega) - \partial_2(\Theta\cos\Omega) - 4\left(\frac{\partial_1\Omega}{\sin\Omega} - \Theta\right)\left(\frac{\partial_2\Omega}{\sin\Omega} - \Lambda\right) = 0,$$

$$\frac{K^*}{\sin\Omega} = \partial_1(\Lambda\sin\Omega) + \partial_2(\Theta\sin\Omega) - \partial_{12}\Omega + 2\rho^2(A_1B_2 + A_2B_1)\sin\Omega.$$

MÉCANIQUE ALÉATOIRE. — *Sur les fonctionnelles caractéristiques des solutions aléatoires de certaines équations aux dérivées partielles.* Note (*) de M. **Jean Bass**, présentée par M. Joseph Pérès.

$u(x, t)$ est une fonction d'une variable de position x et du temps t, définie pour $-\infty < x < \infty$, $t \geq 0$, et satisfaisant à l'équation aux dérivées partielles (1)

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \tag{1}$$

μ, constante donnée. Le changement de variable $u = -[(1/2\mu)(\partial/\partial x)]\log z)$ permet d'intégrer (1) et montre que la solution qui, pour $t = 0$, se réduit à une fonction $f(x)$ bornée et intégrable est déterminée. Si $f(x)$ est aléatoire, u est aléatoire. Comme l'a montré E. Hopf (2) (pour les équations de Navier), la fonctionnelle caractéristique (F. C.) de $u(x, t)$ obéit à une équation d'évolution bien déterminée en fonction du temps. On sait d'autre part que, à cause du

(*) Séance du 25 janvier 1954.

(1) Cette équation a été utilisée par J. M. Bürgers, *Proc. Acad. Sc. Amsterdam*, 53, 1950, p. 247, 393, 718, 752, comme modèle de turbulence à une seule dimension.

(2) *J. rat. mech. analysis*, 1, n° 1, 1952, p. 87.

caractère *non linéaire* de (1), il n'existe pas d'équation d'évolution analogue pour des quantités telles que la variance ou la covariance de $u(x, t)$ dans l'espace. Nous voulons prouver que, à cause des termes *du second ordre* de (1), il n'est pas non plus possible de prédire l'évolution de la fonction caractéristique (f. c.) de la variable aléatoire u (ou d'un nombre fini de variables $u(x_1, t)$, $u(x_2, t)$, ...). Par suite, la F. C. est l'élément statistique le plus simple dont l'évolution en fonction du temps puisse être prévue à partir de son état initial ponr $t = 0$.

La démonstration se fait en trois étapes :

1. On suppose que $u(x, 0) = f(x)$ appartient à un espace de Banach $\mathcal{E}$ donné (f bornée, ou de $p^{\text{ième}}$ puissance sommable sur $-\infty$, $+\infty$, $p \geqq 1$), est intégrable et satisfait à une condition de Lipschitz. On montre que la solution de l'équation

$$\frac{\partial u}{\partial t} = ku\frac{\partial u}{\partial x} + \mu\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{2}$$

qui se réduit à $f(x)$ pour $t = 0$ est une fonction continue de k, même pour $k = 0$. Pour cela, on peut utiliser l'expression de la solution de (2), ou chercher à mettre $u(x, t)$ sous la forme

$$u = \sum_{n=0}^{\infty} k^n u_n, \qquad \text{avec} \quad u_0(x, 0) = f(x), \qquad u_n(x, 0) = 0 \quad \text{si} \quad n \geqq 1. \tag{3}$$

On est ramené à un système récurrent

$$\frac{\partial u_0}{\partial t} = \mu\frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2}, \qquad \ldots, \qquad \frac{\partial u_n}{\partial t} = \mu\frac{\partial^2 u_n}{\partial x^2} + \sum_{p=0}^{n-1} u_p\frac{\partial u_{n-p-1}}{\partial x}. \tag{4}$$

On montre qu'il existe des nombres a, ω tels que

$$|u_n| < \frac{a\omega^n t^{\frac{n}{2}}}{\sqrt{n}}, \tag{5}$$

ce qui entraîne la continuité de la série (3) par rapport à k. Des limitations analogues permettent de vérifier que le système (4) est bien équivalent à (2).

2. u étant fonction *continue* de k (sur chaque épreuve), il en est de même de sa f. c. $\varphi(y; x, t) = \mathrm{E}\exp(iyu)$. S'il existait une relation entre $\varphi(y; x, t)$ et $\varphi(y; x, 0)$ pour une valeur de $k \neq 0$, cette relation existerait pour toutes les valeurs non nulles inférieures en module, et par suite aussi pour $k = 0$.

3. Pour $k = 0$, (2) se réduit à l'*équation de la chaleur*

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \mu\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \tag{6}$$

équation *linéaire* dont la solution est de la forme

$$u(x, t) = \mathbf{T}_t u(x, 0), \tag{7}$$

où $\mathbf{T}_t$ est un opérateur intégral bien connu.

Soit $\Phi(y|t) = \mathrm{E}\exp(i\mathcal{L})$ la F. C. de u au sens de E. Hopf. $\mathcal{L}$ est une fonctionnelle linéaire bornée, produit scalaire de u par un élément $y(x)$ de l'espace dual $\mathcal{E}^*$ de $\mathcal{E}$. On a (3), en désignant par $\mathbf{T}_t^*$ l'adjoint de $\mathbf{T}_t$,

$$(8) \qquad \mathcal{L} = \big(\mathbf{T}_t u(x, 0), y(x)\big) = \big(u(x, 0), \mathbf{T}_t^* y(x)\big).$$

Il existe donc une opération faisant passer de $\Phi(y|0)$ à $\Phi(y|t)$. Elle peut s'écrire

$$(9) \qquad \Phi(y|t) = \Phi(\mathbf{T}_t^* y|0).$$

On peut trouver une suite de fonctions $y_n(x) \in \mathcal{E}^*$ telles que, si $n \to \infty$, la F. C. Φ tende vers la f. c. $\varphi = \mathrm{E}\exp(iy'u)$, où y' est un nombre. Mais dans ces conditions la suite de fonctions $\mathbf{T}_t^* y(x)$ tend vers une fonction, de sorte que, pour pouvoir calculer la f. c. φ à l'instant t, il faut connaître complètement la F. C. à l'instant o. Sauf dans des cas tout à fait exceptionnels, cette F. C. ne se réduit pas à une f. c. D'après I et II, ce résultat s'étend à l'équation non linéaire (1) et met en évidence le rôle nécessaire de l'équation de E. Hopf.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la relation de masse proton-électron.* Note (*) de M. **Shimon Yiftah**, présentée par M. Louis de Broglie.

Parmi les problèmes non résolus de l'atome d'hydrogène, le plus simple des atomes (1), l'un des plus frappants est la relation de masse entre les deux fermions qui constituent l'atome d'hydrogène, le proton et l'électron, qui est égale à $m_p/m_e = 1\,836$.

Cette relation est donnée uniquement par l'expérience. Rien ne serait changé dans la théorie habituelle si cette relation était toute différente, puisque les masses apparaissent comme des paramètres arbitraires. (Cette remarque est valable aussi pour toute la théorie quantique des champs.)

D'autre part, remarquons que si le problème général du spectre des masses des particules élémentaires devient de plus en plus urgent et nécessitant une solution générale, si l'on tient compte du nombre toujours croissant des particules dites élémentaires, la relation de masse proton-électron tient un rôle particulier. En effet, si l'on examine la liste de toutes les particules élémentaires connues, on s'aperçoit que, outre les photons de masse nulle ou évanes-

(3) L'idée de ce mode de raisonnement est due à M. Le Cam.

(*) Séance du 25 janvier 1954.

(1) Je ne tiens pas compte ici du *positronium*, atome éphémère, composé d'un positron et d'un électron, qui peut être considéré comme un système plus simple que l'atome d'hydrogène, puisque les masses de ses deux constituants sont égales. La première preuve expérimentale de son existence a été fournie par Deutsch et coll. en 1951 (voir *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 455).

cente, les seules particules stables, qui sont les constituants des atomes et de toute la matière, sont les nucléons et les électrons qui peuvent seuls être considérés comme *particules de structure*. Toutes les autres particules sont instables. Elles apparaissent et disparaissent dans des processus nucléaires et ont une vie moyenne de l'ordre de 10^{-6}, 10^{-8} jusqu'à 10^{-15} s. Tenant compte encore que le neutron libre est instable (²), et qu'il n'existe pas de systèmes neutron-électron, il se trouve que la relation de masse particulière, spécialement importante, est la relation de masse proton-électron.

Le traitement usuel de l'atome d'hydrogène consiste à le traiter comme un système d'une particule (l'électron) dans un champ de force central (le champ coulombien). Or si ce traitement est justifiable pour les considérations qui ne font intervenir que l'énergie du mouvement relatif de deux constituants, comme par exemple le spectre de l'atome, il ne sera pas acceptable si l'on veut considérer la relation de masse entre les deux constituants, car faire assimiler le proton à un champ de force, c'est justement noyer son individualité qui, elle, se caractérise par une masse bien définie.

La conséquence de ce raisonnement est que pour essayer de traiter la relation de masse, il faut tout d'abord traiter l'atome d'hydrogène comme un système de deux fermions obéissant tous les deux à la théorie de Dirac, c'est-à-dire traiter le problème dans toute sa généralité.

Or, dans la théorie de Dirac, on est amené à associer à chaque « particule de Dirac » des grandeurs de champ définies par la théorie. Ces grandeurs de champ peuvent se classer rationnellement en seize matrices hermitiennes linéaires indépendantes comme l'a fait M. L. de Broglie (³). De même, on peut adjoindre seize autres grandeurs de champ qui forment les seize composantes d'un tenseur non-symétrique du second ordre auquel, suivant les idées de MM. Costa de Beauregard et V. Weyssenhof on peut attribuer le sens d'un *tenseur d'impulsion-énergie pour l'électron de Dirac*.

Pour traiter nos deux fermions, le proton et l'électron, nous devons nous imaginer deux systèmes de ce genre en interaction, c'est-à-dire écrire deux équations de Dirac, l'une pour l'électron, faisant intervenir m_e, l'autre pour le proton, faisant intervenir m_p.

Il est aisé de voir que si chaque équation, tenant compte de ces seize grandeurs de champ, peut être considérée comme ayant seize degrés de liberté, le système total aura $16 \times 16 = 256$ degrés de liberté. En désignant le nombre de degrés de liberté en indice inférieur, nous pouvons dire que le proton et l'électron sont des particules du type V_{16} et le système proton-électron du type V_{256}.

Il est connu que l'équation de Dirac pour l'électron à spin donne du même

---

(²) *Voir* ROBSON, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 311.

(³) *La théorie des particules de spin* 1/2, Gauthier-Villars, 1952, p. 76.

coup une équation pour le positron. Aussi la même équation appliquée au proton donne du même coup une équation pour l'antiproton ([4]). Or puisque nous savons que dans notre atome d'hydrogène nous avons affaire à un électron (et pas à un positron) et à un proton (et pas à un antiproton), le nombre de degrés de liberté de V_{16} se trouve diminué de 6, le nombre de degrés de liberté associé aux composantes électromagnétiques qui changent de signe lorsque l'on passe d'un cas à l'autre, et le proton et l'électron seront des V_{10}. De même, le nombre de degrés de liberté du système proton-électron se trouve réduit de 256 à 136 (10×10 composantes de deux $V_{10} + 6 \times 6$ composantes pouvant changer de signe), de manière que le système proton-électron sera une V_{136}.

Or justement, le calcul proposé par Eddington pour la relation de masse, basé sur une analyse comparative des méthodes de la Mécanique quantique et de la Relativité de traiter le champ, consiste à faire une décomposition d'une V_{136} de masse m_0 en deux V_{10} de masses m_1, m_2 : $V_{136} \to 2V_{10}$.

On trouve que $m_1 m_2$ sont les deux racines de l'équation quadratique

$$(1) \qquad 10m^2 - 136\,mm_0 + \beta^{\frac{5}{6}} m_0^2 = 0, \qquad \text{où} \quad \beta = \frac{137}{136},$$

qui donne pour relation de masse $m_1/m_2 = 1836$ ([5]).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la dérivation du potentiel nucléaire à partir de la théorie mésique pseudoscalaire.* Note de M. **Maurice Jean**, présentée par M. Louis de Broglie.

Récemment A. Klein ([1]) a étudié la convergence des séries (dans un développement par rapport à la constante de couplage g) des potentiels statiques correspondant à certains types de diagrammes d'interaction. Ces diagrammes appartiennent aux trois classes, plus générales, suivantes : *a.* diagrammes ne contenant pas d'interaction gradient $(\vec{\sigma}.\vec{\nabla})$; *b.* diagrammes contenant deux interactions gradient sur la même ligne de nucléon, et *c.* diagrammes contenant deux interactions gradient chacune sur une ligne de nucléon différente. Klein a montré que ces séries pouvaient être sommées et les potentiels exprimés sous des formes compactes. Nous avons réalisé une étude analogue, mais par une méthode différente que nous rapporterons ici. Nos résultats sont comparables

([4]) Bien que cette particule, le proton négatif, n'ait pas encore été mis en évidence expérimentalement.

([5]) Pour les détails de calcul, *voir* Eddington, *Fundamental theory*, Cambridge, 1948; S. Yiftah, *Thèses*, Paris, 1953.

([1]) *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 740 et 91, 1953, p. 1017.

à ceux de Klein mais de plus contiennent, au moins partiellement, l'effet de « damping » du couplage par paires dû à la réaction du champ.

Il est maintenant bien connu qu'après une transformation canonique convenable ([2]) l'hamiltonien d'interaction de la théorie symétrique pseudoscalaire (γ_5) devient à l'approximation statique

$$(1)\qquad H^{\text{int}} = \frac{g}{2M}\int \vec{\sigma}.\vec{\nabla}\,\tau_i \Phi_i(x)\,\rho(x)\,d^3x + \frac{g^2}{2M}\int \Phi_i^2(x)\,\rho(x)\,d^3x + \text{termes d'ordres supérieurs au second,}$$

où $\rho(x)$ est la densité de source des nucléons. Le second terme de (1) est l'hamiltonien d'interaction d'une théorie non relativiste avec couplage par paires de mésons. Or G. Wentzel ([3]) a montré que pour une telle théorie une solution rigoureuse peut être obtenue et qu'il est possible d'en déduire le potentiel V_a correspondant aux diagrammes des types a. Dans ces conditions, si l'on inclut le second terme de (1) dans l'hamiltonien non perturbé, il suffit de traiter le premier terme par la méthode de perturbation au second ordre pour obtenir les potentiels V_b et V_c correspondant aux diagrammes des types b et c, puisque ceux-ci ne font intervenir que deux couplages gradient. On est conduit à considérer, dans l'espace des moments, l'hamiltonien $H = H^{(0)} + H'$ avec

$$(2)\qquad H^{(0)} = \int d^3k\,\{\Pi_i^*(k)\Pi_i(k) + \omega^2(k)\Phi_i^*(k)\Phi_i(k)\} + \lambda\sum_s \iint d^3k\,d^3k'\,\Phi_i^*(k)\,\Phi_i(k')\,e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{x}_s}$$

et

$$(3)\qquad H' = \lambda'\sum_s \int d^3k\,i\vec{\sigma}^{(s)}.\vec{k}\,\tau_i^{(s)}\,\Phi_i(k)\,e^{i\vec{k}.\vec{x}_s},$$

où $\vec{x}_s$ est la coordonnée du $s^{\text{ième}}$ nucléon et $\lambda = g^2/(2\pi)^3 M$ et $\lambda' = g^2/(2\pi)^{3/2}M$. Les opérateurs du champ mésique sont développés suivant $\Phi_i(k) = \sum_\xi q_\xi^i \varphi_\xi(k)$ et $\Pi_i(k) = \sum_\xi p_\xi^i \varphi_\xi^*(k)$ où $[q_\xi^i, p_{\xi'}^{i'}] = i\delta_{ii'}\delta_{\xi\xi'}$ et les $\varphi_\xi(k)$ forment un système complet et orthonormé de fonctions propres solution de l'équation

$$(4)\qquad [\xi - \omega^2(k)]\,\varphi_\xi(k) = \lambda\sum_s \int d^3k'\,e^{i\vec{k}'.\vec{x}_s}\varphi_\xi(k').$$

L'hamiltonien H s'écrit alors

$$(5)\qquad H = \sum_\xi \{|p_\xi^i|^2 + \xi\,|q_\xi^i|^2\} + \lambda'\sum_s \tau_i^{(s)} q_\xi^i\,i\vec{\sigma}^{(s)}\int d^3k'\,\vec{k}'\,\varphi_\xi(k')\,e^{i\vec{k}'.\vec{x}_s}.$$

([2]) F. J. Dyson, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 929; Berger, Foldy et Osborn, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 1061.

([3]) *H. P. A.*, 15, 1949, II et *Phys. Rev.* 91, 1053, p. 1573.

Le premier terme de (5) donne par la méthode due à Wentzel le potentiel V_a. En effectuant une transformation unitaire classique, on déduit aisément du second terme l'hamiltonien de perturbation, au second ordre (en λ'), duquel on tire les potentiels V_b et V_c. Les expressions à calculer font intervenir la fonction de Green $G(k, k') = \sum_\xi \xi^{-1} \varphi_\xi(k) \varphi_\xi^*(k')$ qui s'obtient rigoureusement comme solution de l'équation inhomogène associée à (4). Dans le cas de deux nucléons, en posant $x = \mu \left|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\right|$ et en supposant $x \gg (\mu/A)$ (A, moment correspondant à la coupure dans les intégrales divergentes), on trouve (4) :

$$V_a = -\frac{3\mu}{4\pi}\int_0^\infty \frac{k\,dk}{\sqrt{1+k^2}} \operatorname{arc\,tg} \frac{4\alpha^2 \sin 2kx}{x^2\left(1 + 2\alpha\frac{A}{\mu}\right)^2 - 4\alpha^2\cos 2kx},$$

$$V_b = 6\mu\left(\frac{\mu}{2M}\right)\frac{\alpha^2\left(1 + 2\alpha\frac{A}{\mu}\right)}{x^2\left(1 + 2\alpha\frac{A}{\mu}\right)^2 - 4\alpha^2 e^{-2x}}\left(1 + \frac{1}{x}\right)^2 e^{-2x},$$

$$V_c = \frac{4}{3}\mu\left(\frac{\mu}{2M}\right)\frac{\alpha^3\left(\vec{\tau}^{(1)}.\vec{\tau}^{(2)}\right)\left(\vec{\sigma}^{(1)}.\vec{\sigma}^{(2)} + S^{12}\right)}{x^2\left(1 + 2\alpha\frac{A}{\mu}\right)^2 - 4\alpha^2 e^{-2x}}\left(1 + \frac{1}{x}\right)^2 \frac{e^{-3x}}{x}, \qquad \text{où} \quad \alpha = \frac{g^2}{4\pi}\,\frac{\mu}{2M}.$$

Sous réserve que $x > x_c$, x_c étant défini par $x_c e^{x_c} = 2\alpha(1 + 2\alpha A/\mu)^{-1}$, les expressions ci-dessus peuvent être développées en séries convergentes dont les termes correspondent aux potentiels statiques des divers ordres associés aux diagrammes des types *a*, *b* et *c* dans la méthode de perturbation. Les potentiels multiples se calculent aisément par le même procédé, qui sera discuté d'une manière plus détaillée dans une autre publication.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Construction d'une solution à singularité mobile de l'équation* $\Delta u = (1/c^2)(\partial^2 u/\partial t^2) = 0$. Note de M. **Francis Fer**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne la construction d'une solution de l'équation $\Box u = 0$ comportant une singularité linéaire mobile, dont la trajectoire obéit à la formule du guidage de M. L. de Broglie, ce qui montre la possibilité de telles solutions.

La théorie de la double solution d'une équation d'onde, telle qu'elle a été proposée par MM. L. de Broglie (1) et J.-P. Vigier (2) postule l'existence de

(4) Il faut ajouter à V_c le potentiel classique, en $(g^2/4\pi)(\mu/2M)^2$ de la théorie pseudovectorielle.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 641 et 1013; 234, 1952, p. 265; 236, 1953, p. 1453.

(2) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1187; 233, 1951, p. 1010.

solutions singulières (à singularité mobile), liées à la solution régulière par des relations convenables. Ce qui suit démontre, sur l'équation la plus simple $\square u = 0$, l'existence de telles solutions par leur construction effective. La solution proposée comporte un arc de courbe (limité) singulier mobile, qui n'a sans doute pas en soi grande signification physique, la représentation d'un corpuscule et de ses propriétés par une singularité dans une onde n'étant adéquate qu'à une distance minima de cette singularité. Il va de soi d'autre part que cette solution peut ne pas être la plus générale que l'on recherche dans le problème de la double solution; elle représente une possibilité.

Donnons-nous : une trajectoire arbitraire C décrite par un point A en fonction (régulière) du temps θ avec une vitesse v comprise entre $\alpha > 0$ et $\varpi < c$; deux fonctions $\mu(\xi)$ et $\omega(\theta)$ complexes et régulières, et assujetties en outre : pour $\mu(\xi)$ à être nulle en dehors de l'intervalle $(0, \chi > 0)$ et à vérifier les relations $\mu(0) = (d\mu/d\xi)_0 = 0$; pour $\omega(\theta)$ à être bornée.

Il suffit alors de considérer le potentiel :

$$u(\mathrm{M}, t) = \int_{-\infty}^{\tau} \omega(\theta) \frac{\mu[c(t-\theta)-r]}{r} d\theta,$$

où $r = \mathrm{AM}$, et τ est la valeur (unique) de θ pour laquelle on a :

$$c(t-\tau) - r(\tau) = 0.$$

Si l'on cherche une interprétation physique de cette intégrale, on pourra considérer μ comme un signal émis, de façon renouvelée, par le point mobile A, et ω comme une propriété propagée par ce signal. On en a une confirmation en prenant par exemple pour ω la masse e de l'électron et pour $\mu(\xi)$ la fonction de Dirac : u est alors le potentiel de Liénard-Wiechert de l'électron en mouvement.

Les propriétés de ce potentiel u sont les suivantes :

1° Il vérifie l'équation $\Delta u - (1/c^2)(\partial^2 u/\partial t^2) = 0$.

2° $u(\mathrm{M}, t)$ est régulier à tout instant t dans tout l'espace sauf sur un arc Γ de la trajectoire défini par l'intervalle $[t-(\chi/c), t]$ de θ. Cet arc singulier est donc mobile avec la vitesse v sur la trajectoire C.

3° Si l'on désigne par f et s l'amplitude et la phase du potentiel $u = f e^{(2\pi i/h)s}$, la singularité existant sur Γ ne concerne que l'amplitude et ses dérivées premières qui deviennent infinies sur Γ; au contraire la phase et ses dérivées premières restent finies et continues au passage par Γ. Ces conclusions s'obtiennent en calculant les parties principales de u et de ses dérivées au voisinage de Γ, les valeurs de s et de ses dérivées s'obtenant par le rapport de ces parties principales.

4° Le même calcul permet de constater que, à un instant donné, on a, en

tout point de Γ

$$\vec{v} = k\,\overline{\text{grad}\, s}$$

s étant pris bien entendu au même instant t.

Il est possible de donner au coefficient k la valeur $-c^2/(\partial s/\partial t)$ en tête de la singularité, c'est-à-dire d'obéir en ce point à la formule du guidage de M. L. de Broglie, en particularisant un peu la fonction ω [si σ et ε sont les phases respectives de ω et μ, on devra avoir $d\sigma/dt = c[1-(v^2/c^2)](d\varepsilon/d\xi)_0$].

Ce dernier résultat n'est valable, dans le cas d'une trajectoire périodique, qu'à la condition que la période soit supérieure à χ/c.

5° Le comportement de u à l'infini est différent du comportement habituel des potentiels. En effet, à un instant donné, u tend vers zéro comme $1/R$, R étant la distance à un point fixe arbitraire; mais, d'une part il en est de même de dérivées premières de u (qui ne tendent pas vers zéro comme $1/R^2$), d'autre part la convergence vers zéro n'est pas uniforme par rapport à t.

On peut même préciser comment cette convergence dépend de t par le théorème suivant : *si l'on considère la moyenne* J *de la quantité* Ru *sur une sphère de centre* O *arbitraire et de rayon* R *très grand et qu'on fasse* $R = ct +$ const., *on a* $dJ/dt = 0$, *d/dt désignant comme d'habitude la dérivée totale par rapport à t.*

Les considérations qui précèdent restent encore valables lorsque la vitesse v sur la trajectoire peut atteindre la vitesse c, à condition qu'on impose à $\omega(\theta)$, en outre, de satisfaire à la convergence de l'intégrale $\int_{-\infty}^{+\infty} |\omega(\theta)|\,d\theta$.

On peut remplacer dans ce qui précède le point mobile A par une surface fermée mobile, et le potentiel ponctuel par un potentiel de surface. Du point de vue analytique les singularités proprement dites disparaissent; du point de vue physique subsiste une « quasi-singularité ». Il est à remarquer que, même dans ce cas, on ne peut développer la fonction $u(xyzt)$ en intégrale de la forme $\int_0^{\infty} \varphi(xyz,\, \nu)\, e^{i\nu t} d\nu$, du moins si l'on impose à φ d'être continue en ν; une telle intégrale tend en effet vers zéro avec $1/t$ de manière indépendante de xyz, alors que la fonction u ne tend vers zéro avec $1/t$ que si (xyz) ne décrit pas la trajectoire C.

Si, revenant au schéma ponctuel, on considère un ensemble de points A_n décrivant chacun une trajectoire particulière C_n, et les fonctions u_n correspondantes, on voit sans difficultés que la fonction $u = \Sigma u_n$ possède les propriétés énumérées de 1 à 5.

Un tel ensemble de singularités mobiles peut être raccordé à une solution régulière, ce que nous exposerons dans un travail ultérieur.

ACOUSTIQUE. — *Sur la vitesse de vibration de cordes filées sur boyau.* Note (*) de M. **Benjamin Bladier**, présentée par M. Jean Cabannes.

On a étudié la vitesse de la vibration mécanique d'une trentaine de cordes en boyau filées d'un trait de métal (ut_1 de violoncelle accordé sur 66 Hz). La corde d'une longueur utile de 704 mm entre chevalet (¹) et sillet, est excitée par un archet circulaire en ébonite de 600 mm de circonférence et de 12 mm d'épaisseur. Cet archet, très bien rectifié et colophané en permanence, attaque perpendiculairement la corde à 25 mm du chevalet. La vitesse de l'archet, environ 140 mm/s, et sa pression ont été réglées de manière à obtenir au milieu de la corde une amplitude de la vibration, correspondant à la nuance *fortissimo* obtenue sur l'instrument, soit 10 à 12 mm.

Pour obtenir la vitesse de déplacement d'une part, pour ne pas perturber le mode de vibration d'autre part, et enfin contrôler nos résultats d'expériences, nous avons utilisé deux méthodes différentes : l'une utilisant les variations de capacité, l'autre les courants induits dans la corde se déplaçant dans un champ magnétique. Les diagrammes de la vitesse, obtenus avec ces deux méthodes, sont semblables.

Si l'on enregistre l'élongation d'un point pris au milieu de la partie vibrante de la corde, on obtient le diagramme (*fig.* 1 A-B-C) qui confirme les travaux de Helmholtz (²), E. Charron (³) et H. Bouasse (⁴) qui signalent sur ces diagrammes de petites dentelures, peu apparentes sur notre propre tracé A-B-C.

Toutefois, le relevé de la vitesse de vibration, au même point *milieu* de la corde (*fig.* 1, α, α', β, β', γ, γ') permet, en augmentant la précision de l'analyse et en mettant en valeur les harmoniques supérieurs, de faire les remarques suivantes :

1° La répartition des vitesses n'est pas uniforme; les dentelures, ici très nettement mises en évidence, de la partie $\alpha'\beta$ ne sont pas identiques à celles de la partie $\beta'\gamma$; par suite, les parties AB et BC ne sont donc pas exactement des segments de droites, et AB n'est pas identique à BC.

2° La concavité tournée vers le bas, en A correspondant à $\alpha\alpha'$, n'est pas semblable à la concavité tournée vers le haut en B correspondant à $\beta\beta'$.

3° La corde, quel que soit le sens de mouvement de l'archet, se comporte

(*) Séance du 18 janvier 1954.

(¹) Pour conserver plus pur le mouvement de la corde, nous avons utilisé un chevalet en plomb massif de 9,6 kg. Si l'on remplace ce dernier par un véritable chevalet de violoncelle, les diagrammes obtenus restent sensiblement les mêmes. Les chevalets sont disposés sur un bloc de ciment et non sur une boîte de résonance.

(²) *Théorie physiologique de la musique*, V. Masson, 1868, p. 113.

(³) *Théorie de l'archet. Thèse*, Gauthier-Villars, 1916, p. 51.

(⁴) *Cordes et membranes*, Delagrave, 1926, p. 243.

d'une façon différente selon qu'elle est accrochée par l'archet (Ac, α', β, De) ou qu'elle se décroche (De, β', γ, Ac'). Si l'on inverse le sens de mouvement de l'archet, les phénomènes, vibration et vitesse en un point donné, subissent un

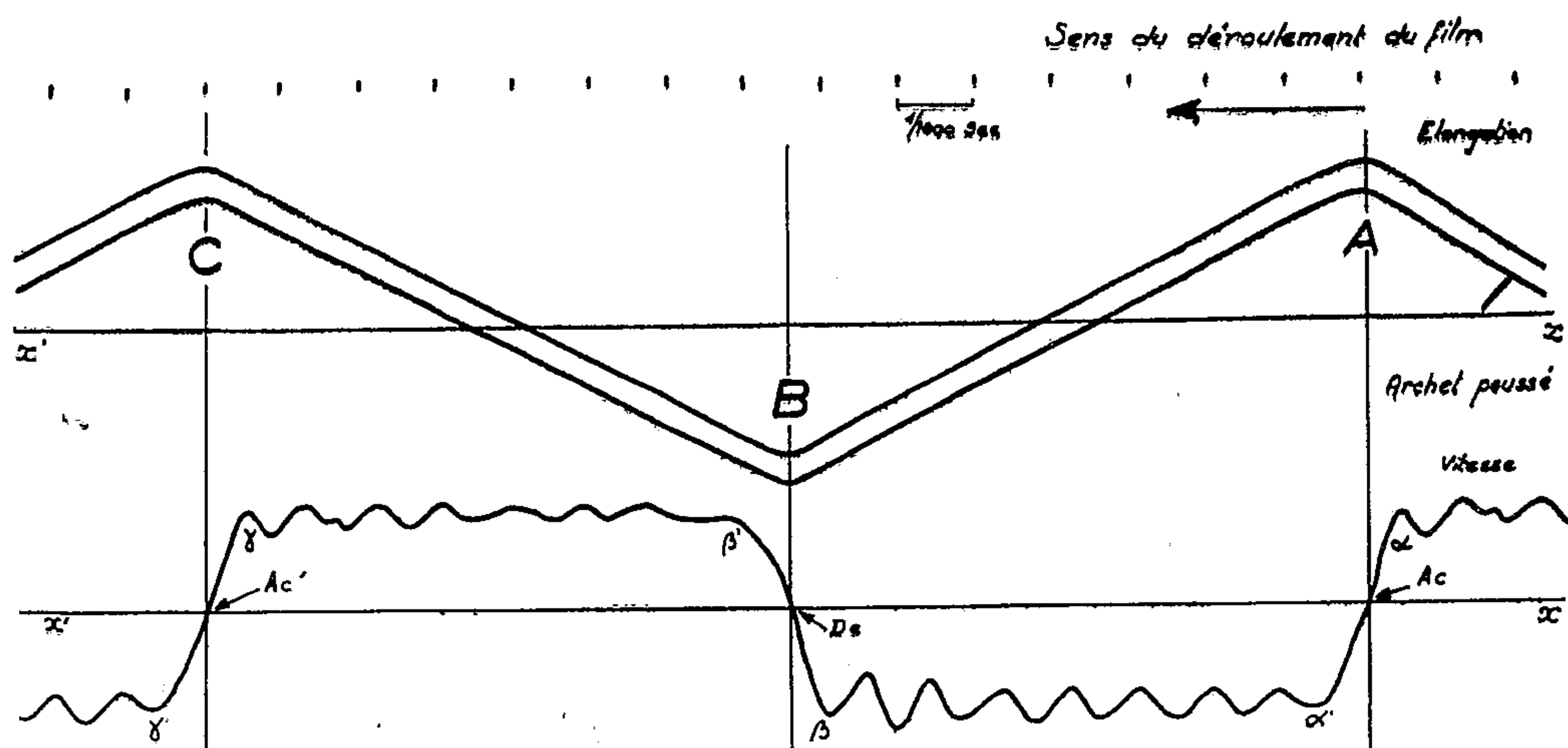


Fig. 1.

retournement de 180° autour de leur axe xx'; on note cependant de légères modifications sur le diagramme de la vitesse, mais toutes les remarques précédentes, relatives à archet poussé, restent valables pour archet tiré.

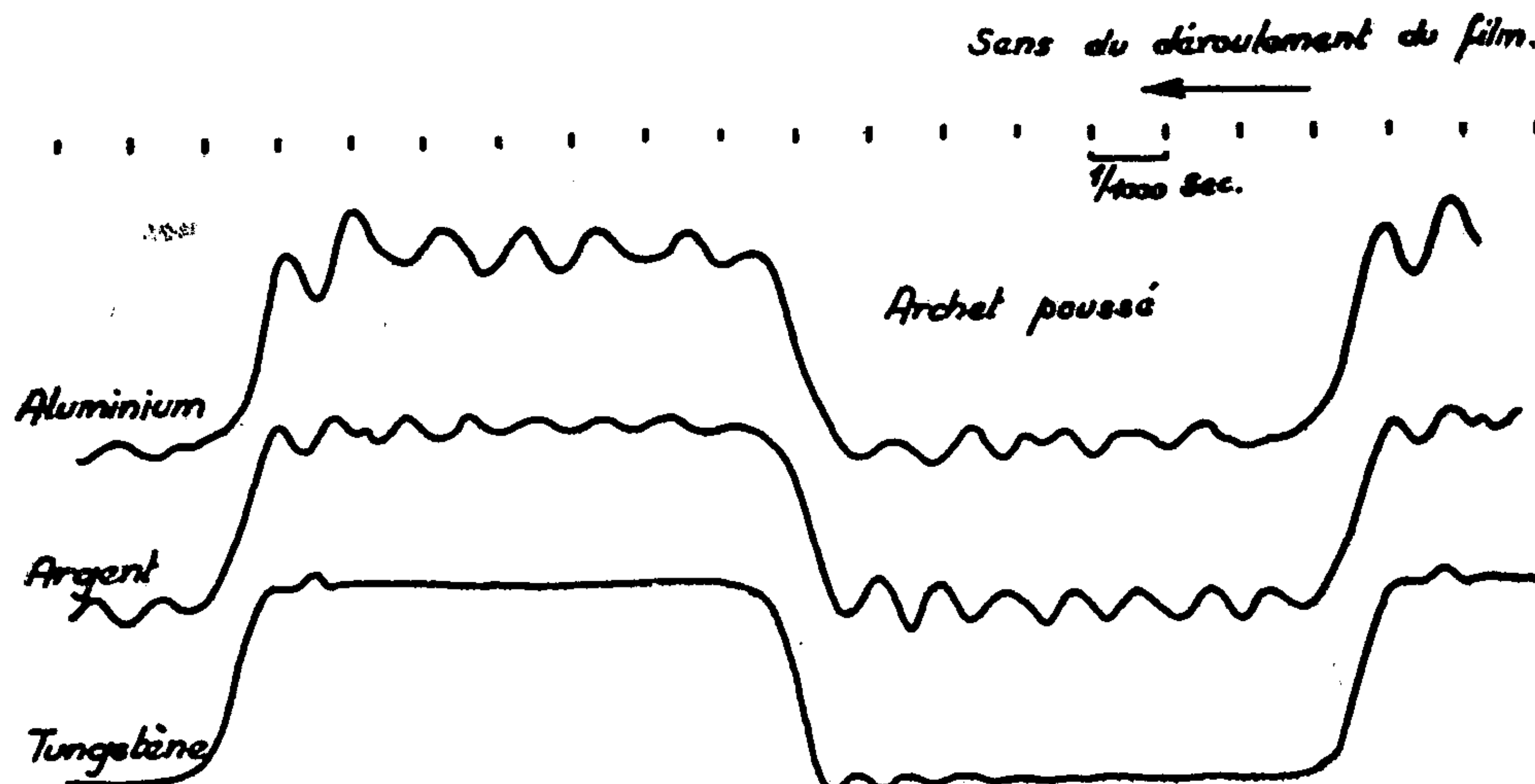


Fig. 2.

4° Entre autres paramètres et en première approximation, le nombre, la forme et l'amplitude des dentelures dépendent des caractéristiques physiques de la corde (âme, sous-filage, filage). Les diagrammes de la vitesse (*fig.* 2), sont relatifs à des cordes filées avec un trait d'aluminium, d'argent et de tungstène; elles pèsent respectivement 5, 11 et 22 g.

On remarque que l'amplitude des dentelures paraît d'autant plus grande que la densité du métal utilisé est plus petite. Inversement, leur nombre paraît d'autant plus grand que la densité du métal est plus grande.

5° On note une modification des dentelures lorsque l'on fait varier la distance entre le chevalet et l'archet.

6° Enfin, perpendiculairement au plan de vibration de la corde, on peut enregistrer une vibration bien qu'imperceptible à l'œil nu. La corde ne vibre donc pas dans un seul plan.

MAGNÉTISME. — *Détection de la résonance paramagnétique dans le verre irradié.* Note de MM. **Jean Combrisson** et **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Francis Perrin.

On sait ([1]) que l'étude de la résonance paramagnétique se ramène généralement à celle de l'absorption d'ondes de haute fréquence par des substances paramagnétiques soumises à des champs magnétiques continus.

Des montages plus ou moins complexes ont été décrits ([2]) par divers auteurs

Nous avons mis au point et utilisé un montage simple et très sensible déjà décrit par l'un de nous ([3])

La fréquence des ondes est voisine de 9 000 MHz. La méthode est une méthode de zéro (on utilise un té magique équilibré) Le détecteur est un simple détecteur à cristal

La grande sensibilité du montage est obtenue par l'emploi d'une cavité résonante à grand coefficient de surtension (mode TE_{011}) Un système de modulation à 50 périodes du champ magnétique continu permet d'observer directement à l'oscillographe les courbes de résonance

Application au verre irradié — Il a été constaté souvent que l'irradiation (aux rayons γ ou aux neutrons) de certains verres s'accompagne d'un brunissement de ces derniers

Nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de rechercher s'il n'y avait pas simultanément une modification des propriétés magnétiques

Le verre utilisé est normalement diamagnétique. La méthode de résonance qui permet de détecter les centres paramagnétiques dans un milieu diamagnétique apparaît donc comme la méthode de choix pour l'étude de ce problème.

Nous avons pu observer effectivement la courbe de résonance d'un échantillon de verre bruni par irradiation (10^{15} n/cm^2 en neutrons ther-

([1]) J. Uebersfeld et J. Combrisson, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 104.
([2]) J. Combrisson et J. Uebersfeld, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 724.
([3]) J. Uebersfeld, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 126.

miques, et rayons γ) à la pile atomique de Châtillon ([4]). Un échantillon identique non irradié ne donne aucun résultat. L'expérience de résonance effectuée deux mois après l'irradiation nous donne en quelque sorte un « paramagnétisme limite ».

L'intensité de la résonance est comparable (pour 1 g de verre irradié) à celle de quelques dixièmes de milligramme de diphénylpicrylhydrazil, toutes choses égales par ailleurs. La largeur de la courbe est d'environ 30 Oe (largeur à 3 db). Le facteur de Landé est voisin de 2.

La théorie du phénomène semble difficile à établir. Il peut s'agir soit de la libération d'atomes de métal alcalin, soit de la formation de centres paramagnétiques (trous d'électrons par arrachement par exemple), soit enfin de l'apparition de radicaux libres. Nous poursuivons nos recherches pour préciser la nature de ce phénomène.

En tous cas nous avons observé le fait fondamental suivant : un chauffage de quelques secondes à 150° environ fait disparaître simultanément la coloration brune et le paramagnétisme.

Les expériences précédentes nous autorisent à considérer la méthode de la résonance paramagnétique comme une méthode de dosage des rayonnements dans la matière solide ou les tissus.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Élimination de la vapeur d'eau à l'intérieur d'un spectrographe pour l'infrarouge lointain et spectre de l'alcool méthylique.* Note de M. **Armand Hadni**, présentée par M. Jean Cabannes.

Équipé d'une thermopile à fenêtre en ICs, le spectrographe enregistreur à réseau, que nous avons décrit précédemment ([1]), devait, en principe, nous permettre d'atteindre les grandes longueurs d'ondes jusqu'à 50 μ environ. En fait l'absorption de la vapeur d'eau, déjà gênante jusqu'à 30 μ (*fig.* 1, courbe *a*), devient de plus en plus intense au delà et rend pratiquement toute étude impossible. La figure 2, courbe *a*, montre que l'absorption coupe complètement le rayonnement sur des domaines s'étendant parfois sur plus de 1 μ.

Nous avons enfermé toute l'optique de l'appareil dans un caisson étanche en aluminium. Il est percé d'une ouverture par laquelle nous envoyons un courant continu d'air soigneusement desséché par barbotage dans SO_4H_2 et par passage dans trois tubes successifs, contenant respectivement de la ponce sulfurique, du P_2O_5 et du ClO_4Mg. L'air sec circule dans l'appareil et, par une ouverture diamétralement opposée à la première, pénètre dans un flacon

([4]) Commissariat à l'Énergie Atomique.

([1]) A. Hadni, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1761.

laveur à SO_4H_2 d'où il s'échappe dans l'atmosphère. Nous maintenons ainsi dans l'appareil une surpression constante de l'ordre de 1 mm de mercure. Le débit est de l'ordre de 1,5 l/mn. Les courbes *b* des figures 1 et 2 représentent les enregistrements obtenus après 60 h de desséchage. En supposant la loi de Beer applicable aux diverses bandes, on trouve que la concentration en vapeur

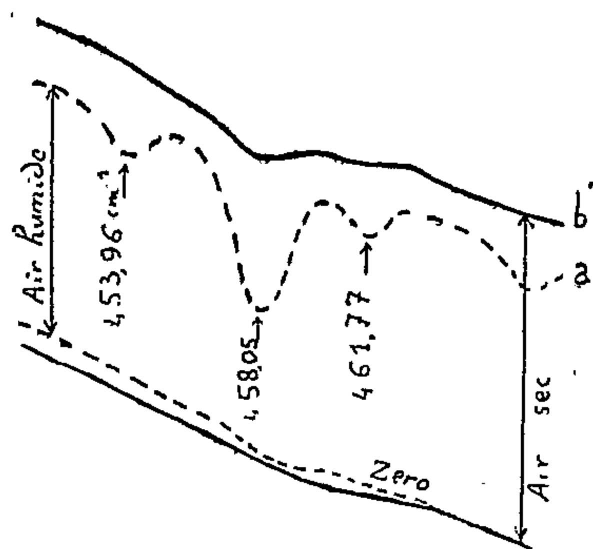


Fig. 1.

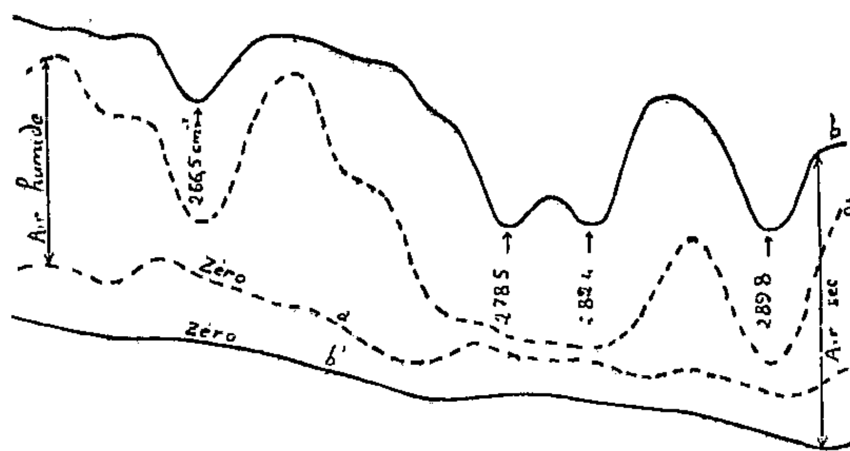


Fig. 2.

d'eau est alors divisée par environ 10. Sur la figure 1, correspondant à la région de 25 μ, les bandes disparaissent presque complètement. Sur la figure 2, correspondant à la région de 39 μ où l'absorption de la vapeur d'eau est considérable, les bandes persistent encore, mais elles sont beaucoup moins intenses. Les élongations sont multipliées par un facteur qui dépasse souvent 10 dans les régions d'absorption. Il y a alors assez d'énergie dans tout le spectre pour qu'on puisse interposer une cuve et faire des mesures de transmission.

On remarque, sur les deux figures, que l'on récupère de l'énergie non seulement dans les bandes d'absorption mais aussi dans les régions de transparence relative où le gain est encore de l'ordre de 15 %. Cela met en évidence une absorption générale venant se superposer aux bandes de la vapeur d'eau. Il est probable que, pour des trajets un peu supérieurs à celui de notre appareil (6 m), les fenêtres de transparence de l'atmosphère disparaîtraient complètement. En continuant à dessécher, les bandes d'absorption diminuent encore mais très lentement.

Dans ces conditions, nous avons étudié le spectre de CH_3OH de 20 à 43 μ. De l'air saturé de vapeur d'alcool et desséché par passage sur SO_4Cu anhydre est envoyé dans une cuve à fenêtres de polythène située dans le spectrographe. Nous avons ainsi obtenu le premier spectre de 20 à 26 μ. Pour le deuxième et surtout le dernier, il a fallu diluer la vapeur dans beaucoup d'air sec sinon l'absorption est totale de 30 à 43 μ. Le premier spectre avait déjà été étudié par Barker : l'accord est satisfaisant ([2]); les deux autres sont inédits. L'absorp-

([2]) A. Borden et E. F. Barker, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 553.

tion est considérable de 285,4 à 249 cm⁻¹ et il semble qu'elle atteigne son maximum en ce dernier point. C'est là sans doute qu'il faudrait situer l'oscillation de torsion du groupement OH. Ce nombre d'ondes et l'ensemble du spectre infrarouge observé pourraient servir à vérifier les données récentes de

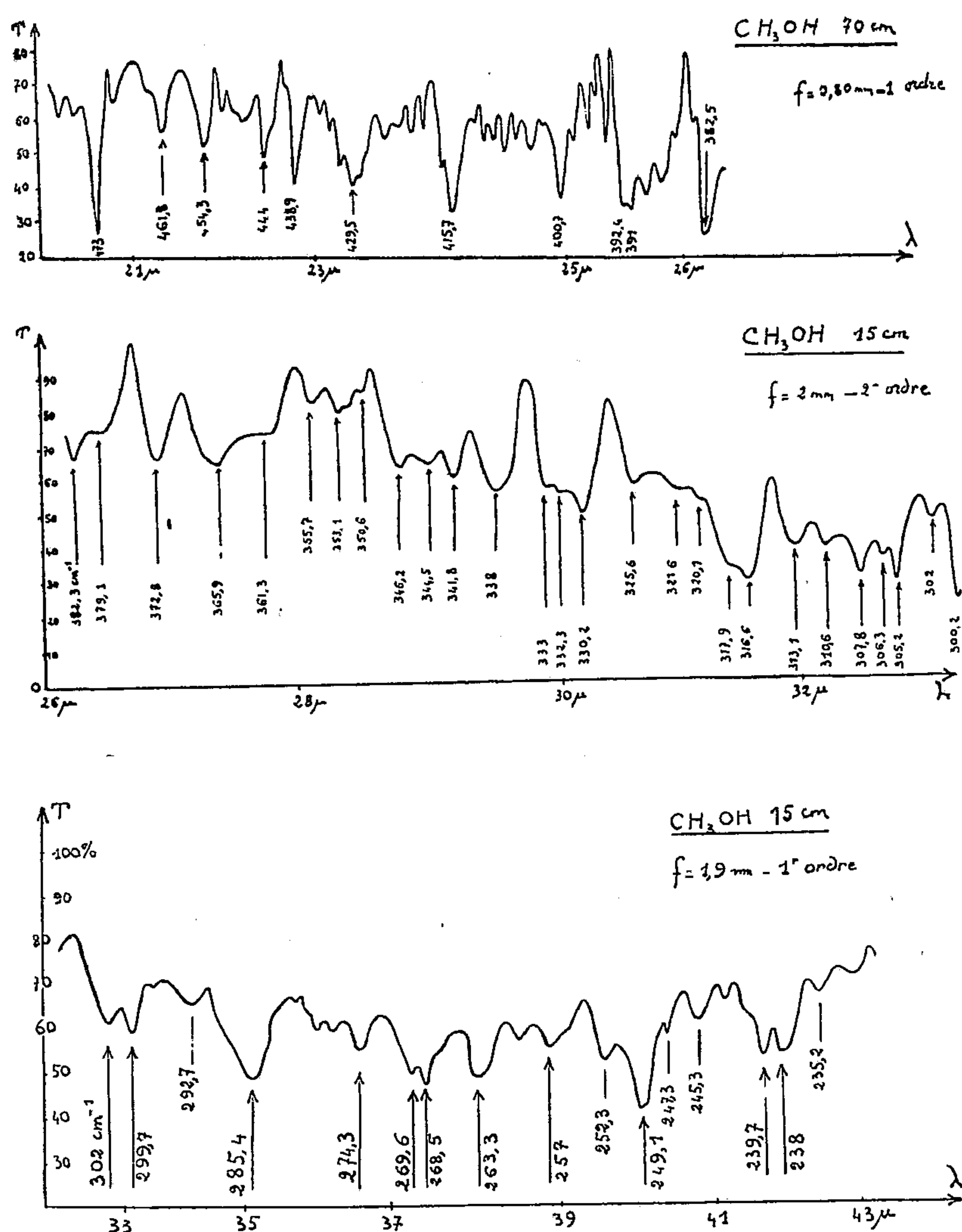


Fig. 3.

E. V. Ivash et D. M. Dennison (3) obtenues à partir du spectre ultra-hertzien, en particulier la valeur qu'ils attribuent à la barrière de potentiel empêchant la libre rotation ($H = 374,8$ cm⁻¹). Mais jusqu'à présent, les calculs semblent extrêmement pénibles.

---

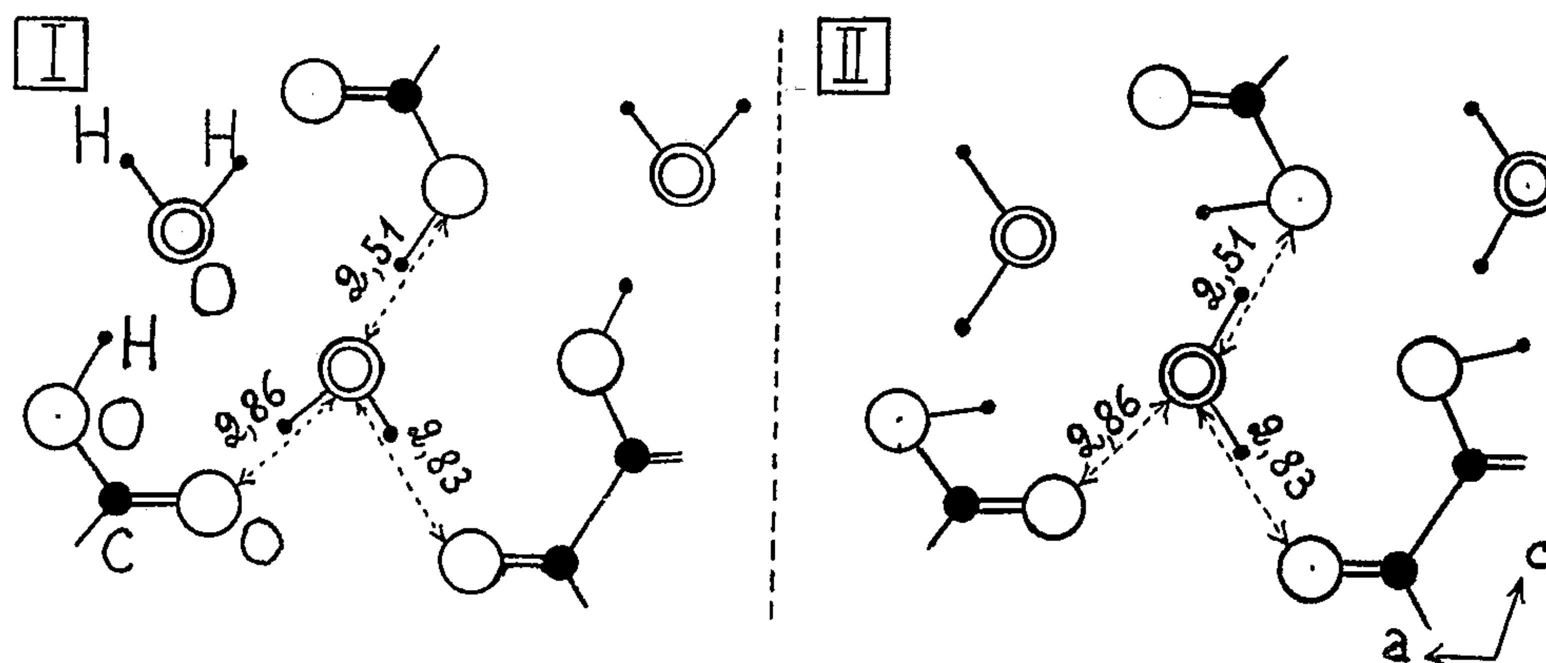
(3) *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1804.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectre Raman et orientation des molécules d'eau dans les cristaux d'acide oxalique dihydraté*. Note de Mlle **Annette Weil**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le spectre de Raman permet de choisir entre diverses hypothèses sur l'orientation de la molécule d'eau.

L'étude du spectre Raman d'un monocristal d'acide oxalique $C_2O_4H_2$, $2H_2O$ a montré que les raies suivantes ($\Delta\nu$ en cm^{-1}, type d'après Placzek) sont attribuables aux vibrations de valence ν_1 et ν_3 de H_2O, ν_4 du groupe OH acide, et à la vibration de déformation ν_2 de H_2O : 1635 (Ag + Bg); 3429 (Ag); 3440 (Bg); 3489 (Ag + Bg); 3507 (Bg).

La figure montre, en projection sur le plan b (010), les deux dispositions possibles de H_2O et de OH en admettant que les liaisons par hydrogène se font suivant les plus courtes distances déterminées par les rayons X, qui séparent les atomes d'oxygène ([1]), et en tenant compte de la localisation de la liaison C=O ([2]).



En supposant que les molécules d'eau sont peu déformées, on peut leur attribuer un tenseur de polarisabilité dérivé suivant la méthode proposée par Chapelle et Galy ([3]).

La structure I conduit à $\widehat{HOH} = 97°$ et aux coefficients de tenseur suivants : pour ν_1 : $\varepsilon_{uu} = 0,48$; $\varepsilon_{vv} = 0,56$; $\varepsilon_{ww} = 0,19$; et pour ν_3 : $\varepsilon_{uv} = 0,33$ ($\vec{u}$, étant la

([1]) R. Brill, C. Hermann et Cl. Peters, *Nature*, 27, 1939, p. 677; *Ann. Physik*, 42, 1942, 1943, p. 357.

([2]) L. Couture-Mathieu et L. Bardet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 931.

([3]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1653.

bissectrice intérieure de $\widehat{HOH}$, $\vec{v}$, la bissectrice extérieure et $\vec{w}$, la perpendiculaire à $\vec{u}$ et à $\vec{v}$).

La structure II conduit à $\widehat{HOH} = 120°$ et aux coefficients de tenseur suivants : pour ν_1 : $\varepsilon_{uu} = 0,36$; $\varepsilon_{vv} = 0,70$; $\varepsilon_{ww} = 0,19$; pour ν_3 : $\varepsilon_{uv} = 0,29$.

Dans les deux cas, pour ν_2 : $\varepsilon_{uu} = -\varepsilon_{vv}$; $\varepsilon_{ww} \simeq 0$; pour ν_4 : $\varepsilon_{uu} = \varepsilon_{vv} = b = 0,1$ et $\varepsilon_{ww} = a = 0,43$.

Le tableau suivant permet de comparer les intensités relatives des raies observées avec celles que donnent les tenseurs théoriques rapportés aux axes OX, OY, OZ de l'ellipsoïde des indices, OZ étant l'axe binaire.

Résultats théoriques.								Résultats expérimentaux.		
Hypothèse I.				Hypothèse II.				—		
ν_4	Ag	$\varepsilon^2_{YY} > \varepsilon^2_{XX} > \varepsilon^2_{ZZ} > \varepsilon^2_{XY}$	$15 > 6 > 1 > 0$	ν_1	Ag	$\varepsilon^2_{YY} > \varepsilon^2_{XX} > \varepsilon^2_{ZZ} > \varepsilon^2_{XY}$	$63 > 20 > 5 > 0$	3429 Ag	$\varepsilon^2_{XX} \simeq \varepsilon^2_{YY} > \varepsilon^2_{ZZ} > \varepsilon^2_{XY}$	$70 \simeq 68 > 27 > 14$
	Bg	$\varepsilon^2_{ZY} \simeq \varepsilon^2_{ZX}$	$0,7 \simeq 0,3$		Bg	$\varepsilon^2_{ZY} > \varepsilon^2_{ZX}$	$2 > 0,2$	3440 Bg	$\varepsilon^2_{ZY} \simeq \varepsilon^2_{ZX}$	$8 \simeq 7$
ν_1	Ag	$\varepsilon^2_{ZZ} \gg \varepsilon^2_{XX} \simeq \varepsilon^2_{YY} > \varepsilon^2_{XY}$	$126 \gg 35 \simeq 39 > 0,6$	ν_4	Ag	$\varepsilon^2_{XX} > \varepsilon^2_{ZZ} > \varepsilon^2_{YY} > \varepsilon^2_{XY}$	$24 > 2,9 > 1,8 > 0,16$	3489 Ag	$\varepsilon^2_{XX} > \varepsilon^2_{ZZ} > \varepsilon^2_{XY} > \varepsilon^2_{YY}$	$58 > 32 > 18 > 0$
	Bg	$\varepsilon^2_{ZX} > \varepsilon^2_{YZ}$	$15 > 2$		Bg	$\varepsilon^2_{ZX} \gg \varepsilon^2_{YZ}$	$1,6 \gg 0,016$	3489 Bg	$\varepsilon^2_{ZX} > \varepsilon^2_{YZ}$	$7 > 1$
ν_3	Ag	$\varepsilon^2_{XY} > \varepsilon^2_{YY} > \varepsilon^2_{XX} > \varepsilon^2_{ZZ}$	$11 > 3 > 1 > 0$	ν_3	Ag	tous les coefficients nuls		Ag	absente	
	Bg	$\varepsilon^2_{YZ} > \varepsilon^2_{ZX}$	$4,7 > 0,15$		Bg	$\varepsilon^2_{ZX} \gg \varepsilon^2_{YZ}$	$12 \gg 0$	3507 Bg	$\varepsilon^2_{ZX} \gg \varepsilon^2_{YZ}$	$16 \gg 0$
ν_2	Ag	$\varepsilon^2_{YY} > \varepsilon^2_{XX} > \varepsilon^2_{XY} > \varepsilon^2_{ZZ}$	$12,5 > 7,6 > 1,8 > 0,6$	ν_2	Ag	$\varepsilon^2_{XX} \simeq \varepsilon^2_{YY} \gg \varepsilon^2_{XY} > \varepsilon^2_{ZZ}$	$16 \simeq 14 \gg 0,28 > 0$	1635 Ag	$\varepsilon^2_{XX} \simeq \varepsilon^2_{YY} > \varepsilon^2_{ZZ} \simeq \varepsilon^2_{XY}$	moyens > très faibles
	Bg	$\varepsilon^2_{ZX} > \varepsilon^2_{YZ}$	$3,1 > 0,1$		Bg	$\varepsilon^2_{YZ} > \varepsilon^2_{ZX}$	$0,95 > 0,05$	1635 Bg	$\varepsilon^2_{YZ} \simeq \varepsilon^2_{ZX} \simeq 0$	

La structure I est celle de Itoh et de ses collaborateurs ([4]) obtenue par la méthode de résonance nucléaire. Mais on voit que seule l'hypothèse de la structure II conduit à des coefficients de tenseur compatibles avec l'expérience ([5]). On peut attribuer la vibration symétrique ν_1 de H_2O à l'ensemble 3 429(Ag) — 3 440(Bg) cm^{-1}, la vibration antisymétrique ν_3 à la raie 3 507 cm^{-1}(Bg). Ceci s'accorde avec l'attribution généralement faite à ν_3

([4]) J. Itoh, R. Kusaka, R. Kiriyama et S. Yabumoto, *J. Chem. Phys.*, *U. S. A.*, 21, n° 10, 1953, p. 1895.

([5]) Marignan (*Bull. Soc. Chim. Fr.*, M. 63, 1948, p. 351) avait proposé une disposition des atomes qui se rapproche du schéma II par l'orientation des molécules d'eau, mais il était parti d'un emplacement inexact pour la liaison C=O et d'un tenseur de polarisabilité erroné pour la molécule d'eau (J. Cabannes, L. Couture et J.-P. Mathieu, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. C 89).

de la fréquence la plus élevée. Dans cette hypothèse, on peut attribuer le doublet 3 489 cm^{-1}(Ag + Bg) à la vibration ν_4 de l'OH acide. Comme cet hydroxyle ne forme pas de liaison hydrogène avec O, il est très vraisemblable que le couplage dans le cristal ne donne pas lieu à une différence de fréquences appréciable.

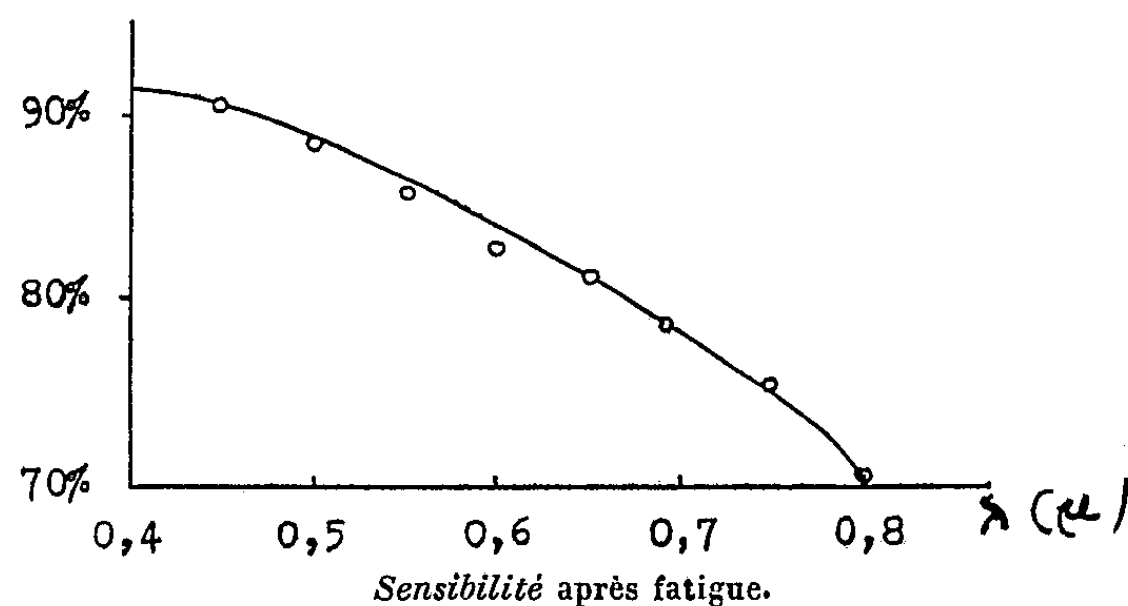
Au contraire, un des hydroxyles de H_2O forme une liaison hydrogène avec O, rendant la molécule d'eau très dissymétrique. Le couplage peut donner lieu à une différence de fréquences appréciable (11 cm^{-1}). Cette remarque est en faveur de la structure proposée.

Enfin, le doublet 1635 cm^{-1} (Ag + Bg) est attribuable à la vibration de déformation ν_2 de l'eau, pour laquelle seule la raie Ag a des coefficients importants.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Modifications de la courbe de réponse spectrale d'une photopile sous l'influence d'une fatigue lumineuse.* Note (*) de M. **Georges Blet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Au moyen d'un montage oscillographique, il est possible de relever en quelques secondes la courbe de réponse spectrale d'une photopile.

Nous avons fait cet enregistrement au temps $t = 0$, puis la cellule a été fatiguée par un éclairement monochromatique E_λ jusqu'à l'instant $t = 1$ h. A cet instant un second enregistrement a été pris. D'autres ont suivi de quart d'heure en quart d'heure.



Sensibilité après fatigue.

Les constatations suivantes ont été faites :

1° Toutes les ordonnées de la courbe de réponse sont diminuées par la fatigue sans qu'aucun phénomène particulier n'apparaisse au voisinage de la longueur d'onde λ de la lumière excitatrice.

(*) Séance du 25 janvier 1954.

2° Le phénomène de fatigue semble au premier abord indépendant de la longueur d'onde de la lumière excitatrice.

3° La fatigue est d'autant plus marquée que l'on envisage la réponse spectrale pour des longueurs d'onde plus grandes.

4° La récupération de l'état initial se fait lentement et dépend naturellement de l'énergie d'excitation reçue.

La courbe de fatigue spectrale est donnée sur la figure ci-dessous.

Les deux courbes obtenues avec des lumières excitatrices de longueurs d'onde $\lambda = 0,5461\ \mu$ et $\lambda = 0,4358\ \mu$ sont confondues à la précision des mesures.

Il semblerait donc que la fatigue soit indépendante de l'énergie individuelle de chaque photon, mais ne dépende que de l'énergie reçue, quelle que soit d'ailleurs la sensibilité de la surface pour la radiation incidente.

PHOSPHORESCENCE. — *Sur le modèle hydrogénoïde des pièges (modèle de Bethe).* Note de M. **Daniel Curie**, présentée par M. Jean Cabannes.

Discussion du modèle de Bethe décrivant les niveaux électroniques localisés dans un cristal : électron gravitant autour d'une charge $+\varepsilon$. Interprétation de la constante diélectrique « effective ». Expression de l'énergie d'ionisation optique et de l'énergie d'ionisation thermique.

1. Selon le modèle de Bethe (1), un électron localisé décrit dans un cristal une orbite de Bohr autour d'un ion positif interstitiel. On admet usuellement que l'électron se meut dans le champ $\varepsilon/K_e r^2$, K_e étant une constante diélectrique « effective » (2) intermédiaire entre les constantes diélectriques K en champs statiques et K_0 en haute fréquence. La première orbite a pour rayon $a = K_e a_0 (a_0 = 0,53\,\text{Å})$, et son énergie est donnée par l'expression de Bohr $-(R/K_e^2)$ $(R = 13,5\,\text{eV})$, valeur qu'on identifie à la profondeur du niveau au-dessous de la bande de conductibilité.

2. Cependant l'introduction de K_e au lieu de K n'est qu'une manière approchée de tenir compte de la polarisation du milieu cristallin due à l'électron gravitant. Le modèle hydrogénoïde a été repris de façon plus rigoureuse par Simpson, puis Lehovec, qui ont effectué des calculs de champ self consistent (3). J'ai cherché à interpréter leurs résultats en y introduisant la notion de constante diélectrique effective : j'ai constaté qu'il convenait de

(1) H. A. Bethe, *R. L. Report*, 43-12, 1942. *Voir* pour l'application aux pièges, D. Curie *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 924.

(2) N. F. Mott et R. W. Gurney, *Electronic processes in ionic crystals*, Oxford 1950, p. 12, 83, 85, 162 et 166.

(3) J. H. Simpson, *Proc. Roy. Soc.*, A 197, 1949, p. 269; K. Lehovec, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 253.

préciser cette notion, mais ceci fait l'on peut retrouver des résultats très voisins de ceux fournis par la méthode du champ self-consistent, par une méthode moins rigoureuse mais plus intuitive.

Je pars, comme Simpson, de l'expression établie par Mott ([2]) du champ à la distance r de l'ion positif, compte tenu de la polarisation du milieu provoquée par l'électron sur son orbite

$$E(r) = \frac{\varepsilon}{K r^2}[1 - p(r)] + \frac{\varepsilon}{K_0 r^2} p(r),$$

$$p(r) = \int_0^r \psi^* \psi \, d\tau,$$

Le calcul, fait pour ψ hydrogénoïde

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}$$

donne un champ $E(r)$ qui n'est pas dans tout l'espace de la forme $\varepsilon / K_e r^2$ admise dans le modèle usuel (§ 1). Je définis cependant une constante diélectrique effective en posant *dans la région traversée par l'orbite*

$$E(a) = \frac{\varepsilon}{K_e a^2}$$

Ceci fournit K_e

(1) $$\frac{1}{K_e} = \frac{1}{K_0} - \left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right) 5 e^{-2}.$$

L'équivalent (intuitif mais non rigoureux) de la méthode du champ self-consistent consiste à choisir

(2) $$a = K_e a_0.$$

Ce résultat diffère de celui de Simpson et Lehovec, qui s'interprète en posant dans (2)

(3) $$\frac{1}{K_e} = \frac{1}{K_0} - \left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right) \frac{11}{16}$$

mais la différence entre (1) et (3) est inférieure aux erreurs expérimentales sur K et K_0

$$5 e^{-2} = 0{,}677, \qquad \frac{11}{16} = 0{,}687.$$

3. Le champ $E(r)$ n'étant pas coulombien, l'énergie du niveau :

$$-W = \int \psi^* H \psi \, d\tau$$

(où H est l'hamiltonien de l'électron dans le potentiel d'où dérive ce champ) n'est pas donnée par la formule de Bohr comme dans le paragraphe 1. Une

expression simple approchée, valable à 2 pour cent près dans SiC et ZnS, est :

$$W = \frac{R}{K_e K_0}$$

W est *l'énergie d'ionisation optique du niveau.*

Cependant l'on trouve que l'expression de Bohr

$$E = \frac{R}{K_e^2}$$

est *l'énergie d'ionisation thermique*. Le rapport W/E est $K_e/K_0 > 1$. [Selon le raisonnement approché de Mott et Gurney (2), ce même rapport serait K/K_0.]

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *La corrélation angulaire des particules α et des électrons de conversion dans la désintégration du radium.* Note de M. **Radha Raman Roy** et Mlle **Marie-Louise Goes**, transmise par M. Émile Henriot.

Une étude de la corrélation angulaire des directions d'émission de la particule α et de l'électron de conversion peut permettre de déterminer le moment angulaire des états nucléaires impliqués. Une telle étude a été faite (1) dans le cas de la désintégration α de l'ionium, et nous avons conclu que le moment angulaire du premier état excité du ^{226}Ra est 2.

Dans l'expérience actuelle, nous avons étendu l'étude à la désintégration du ^{226}Ra.

Nous avons utilisé un appareil photographique vertical pour photographier les traces des particules α et des électrons dans la chambre à diffusion. L'angle φ mesuré est donc la projection sur un plan de l'angle θ dans l'espace, retrouvé à l'aide de la relation

$$\cos\theta = \cos\alpha\cos\beta\cos\varphi + \sin\alpha\sin\beta,$$

où α et β sont les angles déterminés respectivement par la particule α et le plan, et par l'électron et le plan. La valeur de α et de β se déduit aisément des mesures du parcours projeté.

Dans les figures 1 et 2 nous avons tracé la distribution angulaire des 522 corrélations α-électrons de conversion de 188 keV et des 241 corrélations α-électrons de conversion de 663 keV observées.

Le nombre de corrélations observées a été multiplié par le facteur de poids approprié.

La distribution théorique de M. E. Rose, L. C. Biedenharn et G. B. Arfken (2)

---

(1) R. R. Roy et M.-L. Goes, *Nature*, 172, 1953, p. 360.

(2) *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 5.

a pour expression générale :

$$W_{\alpha-e}(\theta)=\sum_{\nu=0}^{\nu m} b_\nu(c)b_\nu(\alpha)A_\nu(\gamma-\gamma)P_\nu(\cos\theta) \qquad \text{où} \qquad \sum_{\nu=0}^{\nu m} A_\nu(\gamma-\gamma)P_\nu(\cos\theta)$$

est la distribution angulaire $\gamma-\gamma$, calculée par S. P. Lloyd (³) et par L. C. Biedenharn et M. E. Rose (⁴) pour des transitions γ de polarités différentes, et où les b_ν sont des coefficients calculés par Rose, Biedenharn et Arfken (²) pour la conversion K.

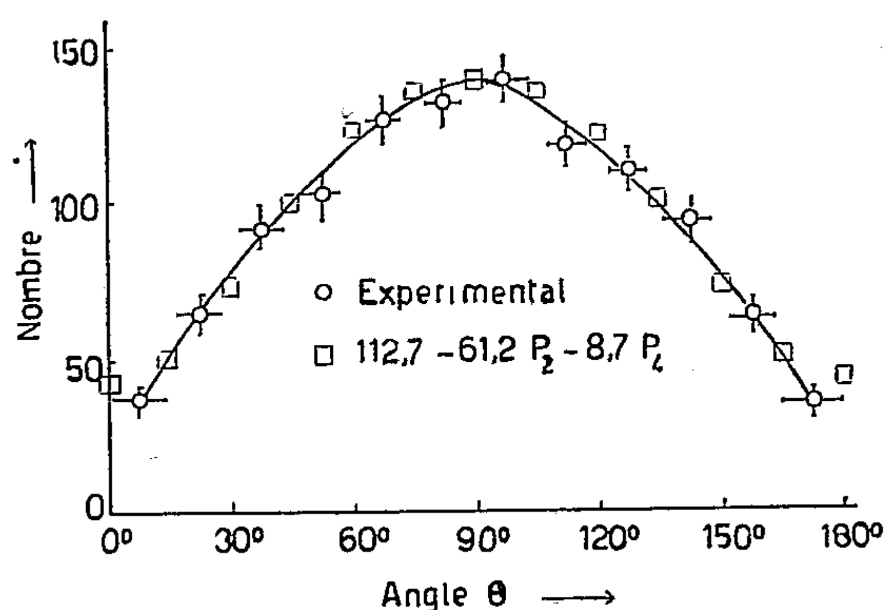


Fig 1

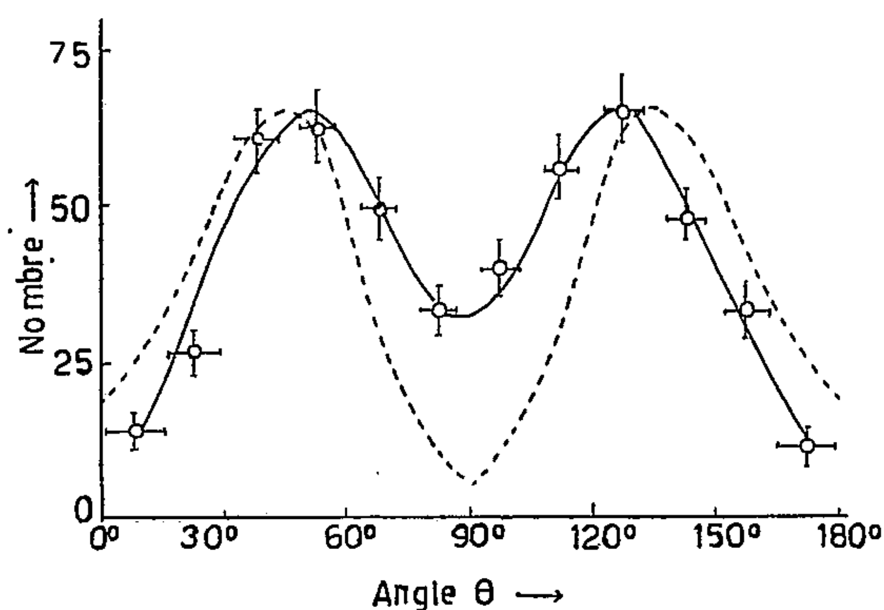


Fig. 2

Nous avons, par cette théorie, calculé la distribution angulaire des corrélations α-électron de conversion K de la raie γ de 663 keV en supposant que le moment angulaire du deuxième état excité du ^{222}Rn est 4 ou 2, et la parité paire. L'accord avec les résultats expérimentaux n'est bon qu'avec la valeur de 2.

Nous avons tracé cette distribution théorique (moment angulaire 2)

$$W_{\alpha-e}=38(1+0,78P_2-1,28P_4)$$

ainsi que le résultat expérimental dans la figure 2.

En ce qui concerne le premier état excité (188 keV) la validité de la formule théorique devient douteuse pour une énergie de transition aussi faible. Mais nous avons indiqué déjà dans notre note précédente que le moment angulaire du premier état excité est 2, d'après la valeur du coefficient de conversion. En admettant ceci, nous pouvons exprimer la distribution expérimentale par une expression de la forme

$$112,7-61,2P_2-8,7P_4.$$

(³) *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 716.
(⁴) *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 79.

Nous pouvons conclure finalement, que le moment angulaire est 2 pour le premier ainsi que pour le deuxième état excité du ^{222}Rn.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique de la formation du sulfure de carbone.* Note (*) de MM. **Henri Guérin** et **Jean Adam-Gironne**, présentée par M. Paul Lebeau.

On montre qu'entre 770 et 900° et pour des pressions de vapeur de soufre variables la vitesse de formation du sulfure de carbone à partir de soufre et de charbon de sucre peut être représentée par une expression de la forme $Kp/1 + K'p$ dans laquelle p est la pression partielle de la vapeur de soufre et K et K' sont des paramètres dont on a calculé la valeur dans le domaine de températures considéré.

La réactivité d'un combustible pouvant être définie comme la vitesse à laquelle il réagit avec une phase déterminée, dans des conditions bien précisées, on a cherché à expliquer les phénomènes de réactivité en étudiant la cinétique des réactions de gazéification par l'oxygène, par l'anhydride carbonique et par la vapeur d'eau sur des échantillons de graphite, de charbons de sucre ou même de charbons de bois ou de cokes.

Aucune recherche de ce genre n'ayant été entreprise jusqu'ici dans le cas de l'action du soufre sur les combustibles, nous avons complété nos recherches sur la sulforéactivité (1) par une étude de la cinétique de la formation du sulfure de carbone au cours de laquelle nous avons utilisé l'appareil et le mode opératoire décrits précédemment (2).

Désirant utiliser un produit plus pur que le charbon de bois, pour diminuer l'importance des phénomènes de catalyse, mais aussi plus réactif que le graphite avec lequel il eût été très difficile, dans le cas de la sulforéactivité, de réaliser des conditions expérimentales permettant d'obtenir une précision acceptable, nous avons choisi le charbon de sucre comme variété de carbone. Nous avons opéré sur un échantillon dégazé pendant une heure dans le vide à 1100°, ayant pour composition C : 98,4 %, H_2 : 0,60 %, O_2 : 0,75 %, cendres : 0,25 % et dont la surface spécifique, déterminée par adsorption d'azote (sur du 20-40), atteignait 30 m^2/g.

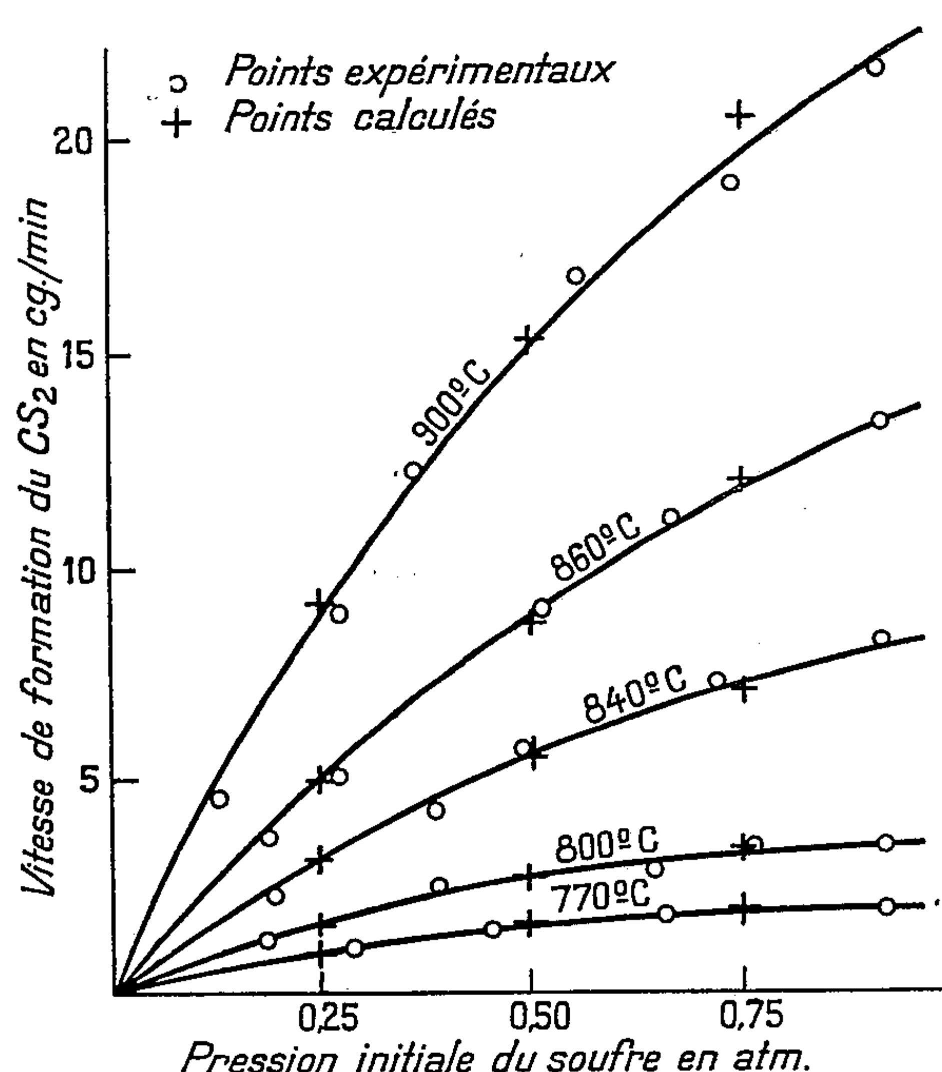
Notre but étant d'étudier les variations de la vitesse de formation du sulfure carbone dans un certain domaine de températures et de pressions, nous avons, par des séries d'essais préliminaires, examiné dans ce domaine les variations de la sulforéactivité du charbon de sucre lors de sa consommation et montré que l'accroissement très net de sulforéactivité constaté était indépendant des conditions dans lesquelles s'opérait la réaction.

(*) Séance du 25 janvier 1954.

(1) H. Guérin et J. Adam-Gironne, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 302-303; J. Adam-Gironne, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 446-447 et 1954, en cours de publication.

(2) H. Guérin et J. Adam-Gironne, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1241.

Ayant tracé la courbe représentant les valeurs relatives de la vitesse de formation du sulfure de carbone en fonction du degré d'usure du charbon, il nous était alors possible de ramener les valeurs des vitesses de réaction trouvées dans des essais correspondants à des états de consommation différents du charbon, à celles qui seraient obtenues avec un échantillon fictif dont la sulforéactivité resterait constante. Nous avons choisi comme état de référence de sulforéactivité du charbon celui correspondant à une usure de 10 %.



Des séries d'essais conduits à différentes températures et sous diverses pressions initiales de soufre ont fourni les résultats traduits par les courbes de la figure 1, qui montrent qu'à un accroissement donné de la pression correspond une augmentation de la vitesse de réaction d'autant plus faible que la pression de soufre est plus élevée, ce phénomène étant d'autant plus net que la température est plus basse.

Des courbes semblables ont été obtenues par divers auteurs (³) qui, étudiant la carboxyréactivité ou l'hydroréactivité, ont constaté que leurs résultats concernant la variation de la vitesse de réaction en fonction des pressions partielles du gaz réagissant (p_1) et du produit de la réaction (p_2) sont bien

(³) GADSBY, LONG, SLEIGHTHOLM et SYKES, *Proc. Roy. Soc.*, séries A, **193**, 1948, p. 357; H. F. JOHNSTONE, C. Y. CHEN et D. S. SCOTT, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1952, p. 1564; F. J. LONG et K. W. SYKES, *Proc. Roy. Soc.*, séries A, **193**, 1948, p. 377.

représentés par une expression de la forme

$$\text{(1)} \qquad \frac{K_1 p_1}{1 + K_2 p_2 + K_3 p_1},$$

où K_1, K_2 et K_3 sont trois paramètres variant avec la température et déterminés expérimentalement.

Utilisant une méthode originale de calcul, exposée par ailleurs, nous avons pu montrer que dans le cas présent K_2 était toujours nul tandis que K_1 et K_3 prenaient les valeurs indiquées dans le tableau.

Températures.	770°.	800°.	840°.	860°.	900°.
K_1 (mole/mn^{-1}.atm^{-1}/g^{-1})...	$7,20.10^{-5}$	$11,7.10^{-5}$	$20,7.10^{-5}$	$32,1.10^{-5}$	$59,2.10^{-5}$
K_3 (atm^{-1})...............	12	10	6,5	5,5	6,0

On voit sur la figure 1 que les valeurs de la vitesse de réaction calculées à l'aide de la formule (1) et des paramètres ainsi trouvés, sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure des α-glycols à chaîne droite*. Note (*) de MM. **Joseph Wiemann**, **Jean-Jacques Trillat** et Mme **Suzanne Barbezat**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude des films formés par des glycols stéréochimiquement purs permet de préciser la disposition des molécules et des atomes même dans ces films.

L'obtention par synthèse d'α-glycols symétriques et racémiques, et leur séparation, en particulier par chromatographie, à conduit à des isomères purs, qui présentent les caractéristiques suivantes (1) :

	Hexanediol-3.4 méso.	Heptanediol-3.4 méso.	Octanediol-4.5 méso.	Octanediol-4.5 racémique.
Point de fusion....	88°	97°	121-121°,5	28-28°,7
Équidistance (Å)...	8,75	10,38	11,55	10,70

Or, l'étude des films formés par les glycols à longue chaîne a montré à l'un de nous que l'on observe quelquefois deux valeurs pour la grande équidistance dans les couches superficielles formées par ces corps (2); il avait émis l'hypothèse que chaque équidistance pouvait être due à l'une des formes inactives ou racémiques des glycols.

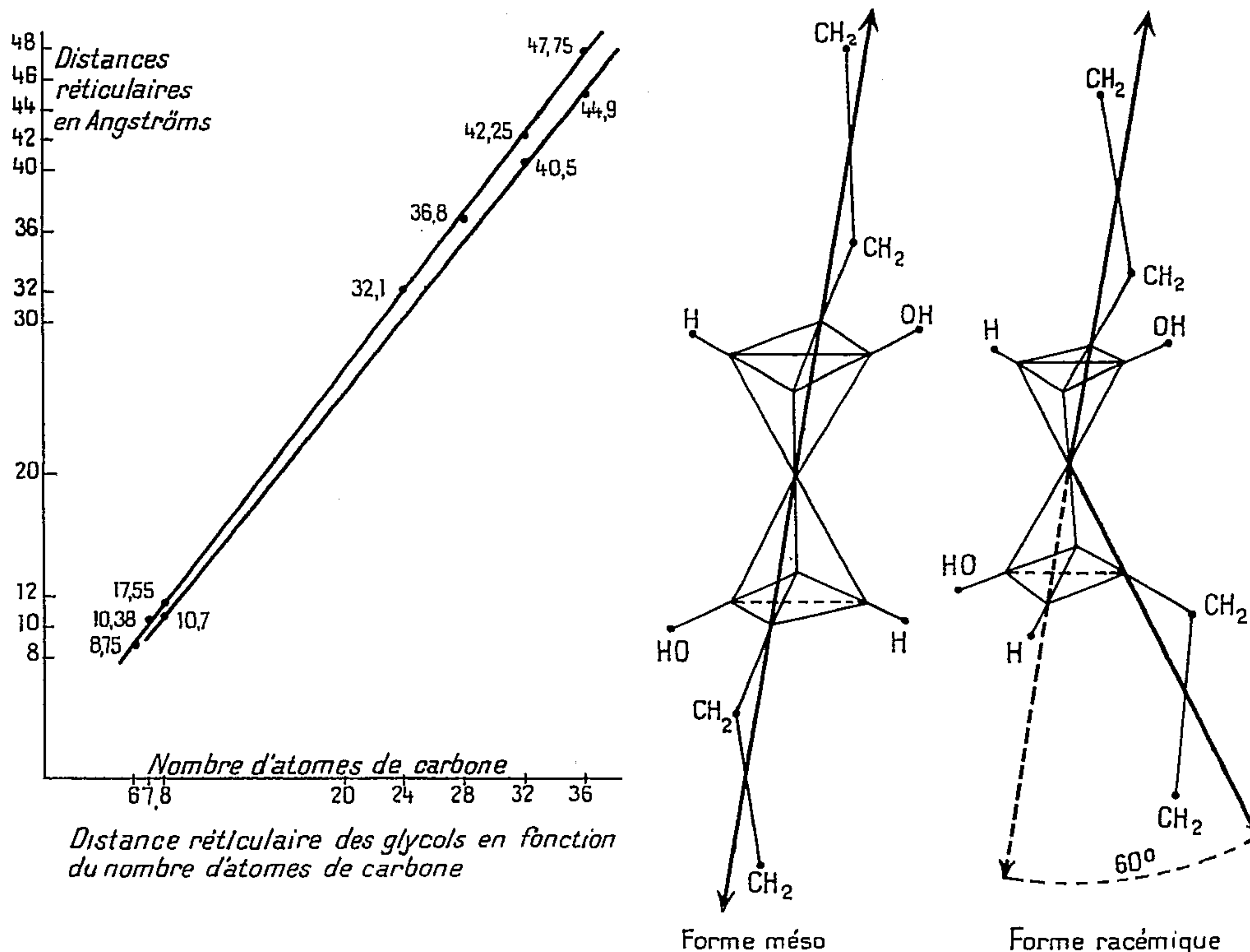
(*) Séance du 25 janvier 1954.

(1) Ce travail, avec l'aide technique de Mlle Le Thi Thuan sera publié dans un autre recueil.

(2) J.-J. Trillat, S. Barbezat, F. Bouquet et G. Paquot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 16, 1949, p. 745.

Cette hypothèse a pu être entièrement vérifiée par l'étude des formes pures des glycols mentionnés; les résultats sont traduits sur le graphique ci-dessous.

On peut en conclure que les glycols ayant un nombre pair ou impair d'atomes de carbone, mais de structure méso s'orientent normalement au support par fusion ou évaporation d'une solution alcoolique sur une lame de verre. Dans les mêmes conditions, les glycols racémiques sont inclinés par rapport à la normale au support d'un angle de l'ordre de 16 à 17°.



Distance réticulaire des glycols en fonction du nombre d'atomes de carbone

Ce résultat peut être mis en relation avec la structure stéréochimique même de ces glycols. On sait que dans la configuration la plus stable, les groupements polaires de même signe tendent à se placer le plus loin possible; dans le cas du dérivé méso, si les groupements hydroxylés à forte polarité sont opposés, les chaînes carbonées se trouvent aussi opposées, donc elles pourront s'orienter normalement au support.

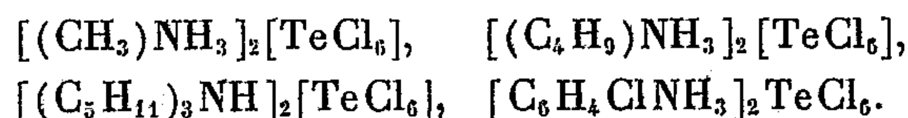
Au contraire, pour le dérivé racémique, l'opposition des groupements hydroxylés entraîne une position des chaînes telle qu'elles feront un angle de l'ordre de 60° entre elles, et c'est sans doute par inclinaison d'une fraction de cet angle sur la normale au support que se groupent les molécules des films successifs.

En résumé, l'étude ci-dessus donne des précisions à la fois sur la structure des films et sur celle même des glycols.

CHIMIE MINÉRALE. — *Dosage volumétrique de bases organiques par une solution titrée de tétrabromure de tellure.* Note de MM. **Pierre Dupuy** et **Maurice Nortz**, transmise par M. Paul Pascal.

Cette méthode permet un dosage volumétrique rapide de l'azote des bases organiques, même en présence de substances susceptibles de perturber un dosage acidimétrique classique.

Le tétrachlorure de tellure s'unit avec de nombreux chlorures de bases organiques pour donner des complexes tels que les composés suivants (¹) :



$[(CH_3)NH_3]_2[TeCl_6]$, $[(C_4H_9)NH_3]_2[TeCl_6]$,
$[(C_5H_{11})_3NH]_2[TeCl_6]$, $[C_6H_4ClNH_3]_2TeCl_6$.

Nous avons pu étudier les complexes formés avec le tétrachlorure de tellure et des bases hétérocycliques azotées R—N, qui donnent des corps bien cristallisés de formule générale $(R—NH)_2\,TeCl_6$.

Ces composés sont stables dans des solutions aqueuses de pH 4,5. Les complexes obtenus sont plus ou moins solubles dans les solutions mères et celles-ci sont jaunes comme celles de tétrachlorure de tellure. Aucune variation de coloration ne peut être observée et un dosage est impossible dans ces conditions.

En solution éthérée, le tétrachlorure de tellure donne avec les bases organiques un précipité blanc gélatineux difficile à séparer et facilement hydrolysable à l'air répondant à la formule $TeCl_4\,(R—N)_2$. Le dosage n'est pas possible étant donné les faibles colorations observées.

Le tétrabromure de tellure, par contre, qui a des propriétés analogues, donne des solutions d'un jaune orangé intense permettant de suivre beaucoup plus facilement la formation du complexe par suite de la décoloration du milieu. D'autre part, il est soluble dans l'acide acétique et principalement dans un mélange acide acétique-éthanol. Dans ce solvant, le complexe formé est assez soluble ce qui permet d'apprécier la fin du virage avec un indicateur convenablement choisi.

La solution N/10 utilisée contient 22,36 g de tétrabromure de tellure par litre, et correspond à 1,4 mg d'azote par centimètre cube. Nous la préparons de la façon suivante : 9 g de bioxyde de tellure sont mis en suspension dans un mélange de 250 cm^3 d'éthanol anhydre et de 650 cm^3 d'acide acétique cristallisable et l'on ajoute en une seule fois, 58,5 cm^3 d'acide bromhydrique de densité 1,38. On laisse réagir quelques heures et l'on filtre l'excès de bioxyde de tellure sur un verre fritté G 4. De cette

(¹) Gutbier et Flury, *Z. Anorg. Chem.*, 86, 1914, p. 169.

façon, on évite d'avoir un excès de Br H qui perturberait le dosage. Puis on complète au litre avec de l'acide acétique. Cette liqueur est ensuite titrée exactement avec une solution de référence préparée en dissolvant un poids connu d'aniline dans de l'acide acétique. On fait couler goutte à goutte cette dernière dans une prise d'essai de 10 cm³ de la liqueur N/10 de tétrabromure de tellure jusqu'à décoloration. On peut observer plus facilement la fin de la réaction par addition de quelques gouttes d'indicateur. Nous utilisons à cet effet des solutions alcooliques concentrées de bromure de cobalt ou de chlorure de cuivre. Ces dernières présentent le double avantage de ne pas modifier la coloration due au tétrabromure de tellure et de laisser apparaître au moment du virage une coloration allant du rose violacé au violet pour le sel de cobalt et bleue pour le sel de cuivre. L'indicateur doit être choisi en fonction de l'amine, car il donne avec elle une coloration.

En employant ce procédé nous avons contrôlé la reproductibilité de cette méthode avec un certain nombre de bases en solution dans l'acide acétique. Nous résumons dans le tableau ci-dessous les résultats observés :

	N% calculé.	N% trouvé.
Diéthylamine (1)	19,17	19,10
« (2)	19,17	19,07
Aniline (1)	15,05	15,02
« (2)	15,05	15,01
Naphtylamine	9,79	9,76
Pyridine	17,72	17,54
Picoline	15,05	15,01
Lutidine	13,08	13,26
Pipéridine	16,47	16,59

La précision est donc généralement supérieure à 1 %.

Les pourcentages d'azote calculé ont été vérifiés sur chacun de ces produits par des méthodes de dosages classiques.

Cette méthode est utilisable en présence d'acides gras, d'alcools, etc. Nous étudions la possibilité de l'étendre à d'autres composés azotés tels que la pipérazine, l'hexaméthylène tétramine, les acides aminés.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Étude de la combustion de traces de* CO, *susceptibles d'engendrer une convection vive au contact de parois chaudes.* Note (*) de MM. **Marcel Véron** et **Jean Dumortier**, présentée par M. Paul Pascal.

On essaie de préciser les températures d'inflammation et le processus de combustion de traces de CO en présence de O_2, pour des flux gazeux circulant au contact de diverses parois à température variable.

(*) Séance du 18 janvier 1954.

Comme nous l'avons déjà signalé, certaines anomalies de surchauffe dans les générateurs de vapeur, et certaines détériorations constatées sur le bord d'ailettes de turbines à gaz sont dues au réallumage de traces de CO contenues dans les fumées.

De telles combustions engendrent en effet une élévation locale de température et (surtout) un accroissement du gradient normal de température favorisant les échanges calorifiques, car le coefficient de convection s'accroît alors d'un terme *vif* important.

Nous avons entrepris une série de mesures tendant à dégager l'influence que la température des parois, leur nature et le temps de contact peuvent avoir sur l'allumage et la combustion d'un mélange de gaz contenant une faible teneur de CO en présence de O_2.

Dans un tube de silice ou de verre (2×50 cm) bourré ou non de tournures d'acier, on fait passer un flux gazeux obtenu par mélange d'air, de CO et de CO_2, avec 0,8 à 1,5 % de CO.

Ce tube est chauffé progressivement dans un four électrique Chevenard à programme de température, réglé de façon à réaliser une montée en température linéaire. Les gaz sont mis en mouvement au moyen de vases de Mariotte emplis d'huile de vaseline fluide ayant une tension de vapeur négligeable à la température ambiante.

En série sur le four est monté un analyseur infrarouge double O.N.E.R.A. 80, spécialement mis au point pour cette série d'expériences. Ses indications enregistrées par un potentiomètre MECI à deux directions permettent à tout moment de suivre les variations de la teneur en CO et de la teneur en CO_2, concomitantes aux variations de la température dans le four.

Les diverses conditions opératoires où l'on s'est placé sont précisées dans le tableau, et les résultats sont représentés sur la figure.

Métal	Acier doux.		E. M. 10.		Sans métal.
Essais	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.
Débit gazeux à 20° C (cm³/mn)	20	17	18	17	15
Gradient de température (°C/mn) (*)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Teneur en CO (%)	1,5	1,05	1,28	0,9	0,8

(*) Afin d'éliminer les erreurs systématiques éventuelles dues à l'« inertie » pourtant très faible du montage, chaque essai comporte une montée en température suivie d'un refroidissement.

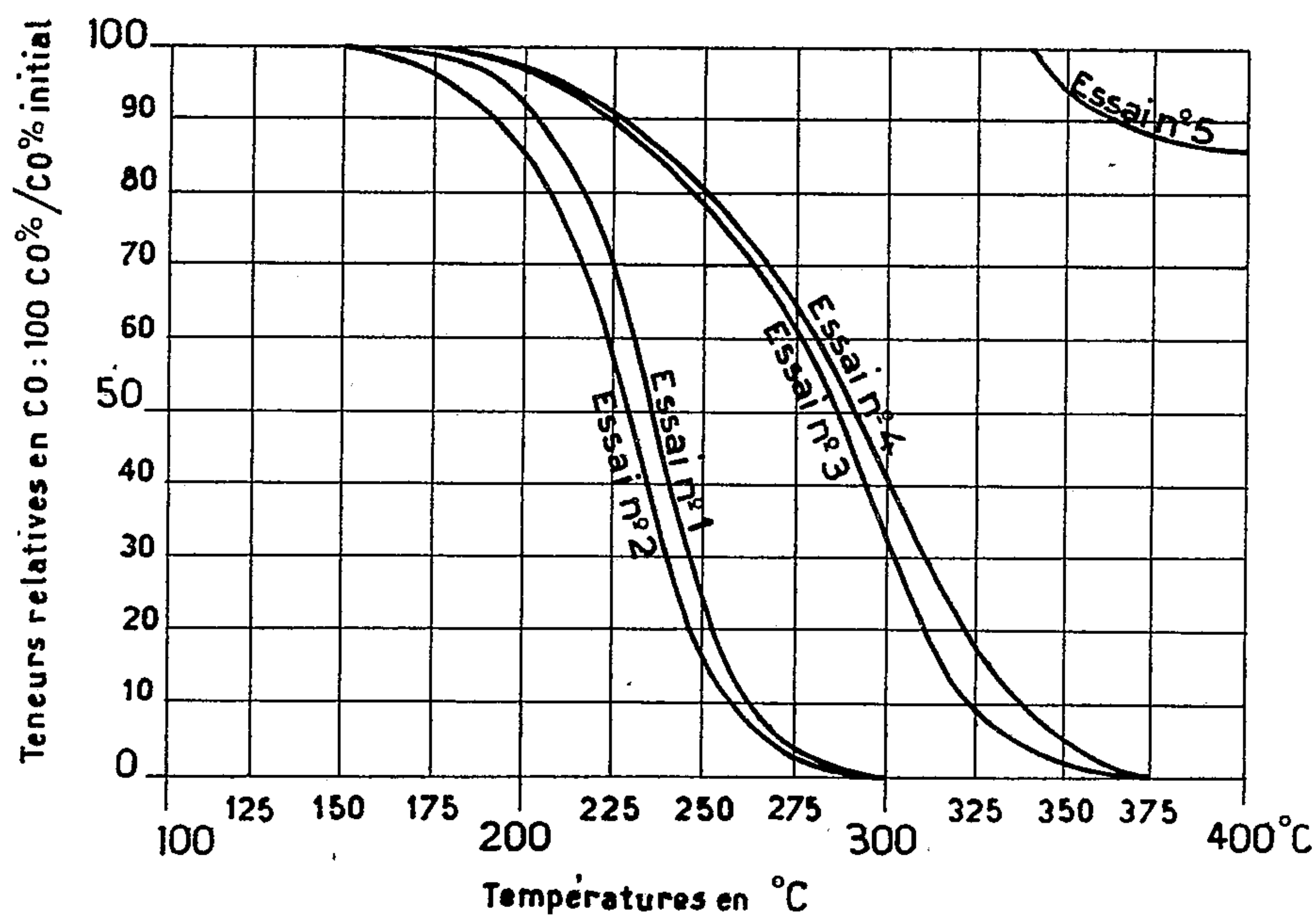
On s'arrange pour que le gradient soit identique (au signe près) dans les deux cas, et on interpole entre les résultats, d'ailleurs très voisins, obtenus à la montée et à la descente en température.

Il apparaît que, dans ces conditions :

1° La teneur en CO évolue essentiellement avec la température atteinte (que l'on a donc portée en abscisses sur la figure).

2° La teneur initiale en CO a peu ou n'a pas d'influence sur les températures de début et de fin de combustion, non plus que sur l'évolution relative de cette teneur au contact des parois en fonction de la température (ce qui a permis de porter CO/CO initial comme ordonnée unique sur la figure).

3° Dans le tube de silice et en l'absence de métal, le CO s'enflamme aux environs de 340° C; la combustion n'est jamais complète, la moitié de la teneur initiale subsistant à 585° C (essai n° 5).



4° Dans le même tube garni de métal déjà utilisé plusieurs fois, le CO commence à brûler aux environs de 150° C avec l'acier doux, et de 170° C avec l'E. M. 10 (*figure*); la combustion est terminée respectivement aux environs de 300 et de 375° C seulement.

Ces températures sont couramment dépassées par les parois dans les chaudières, surchauffeurs et turbines à gaz.

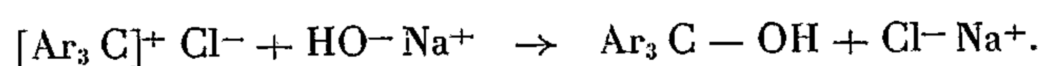
5° La combustion du CO débute à une température d'autant plus basse que le métal est moins propre (ses propriétés de surface ayant été modifiées par les essais précédents). Avec un métal propre, la combustion commence à 240° C pour l'acier doux et à 245° C pour l'E. M. 10.

6° L'aire offerte par le métal, le temps de contact, la vitesse de circulation des gaz et leur teneur en vapeur d'eau ont aussi une action, que nous comptons chiffrer au cours de la deuxième partie de ce travail. Ces actions ont engendré le léger décollement des courbes représentant respectivement les essais n°s 1 et 2 et les essais n°s 3 et 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des substituants sur la basicité du p.p'-tétraméthyldiaminotriphénylcarbinol.* Note (*) de MM. **Michel Gillois** et **Paul Rumpf**, présentée par M. Jean Cabannes.

Par une étude spectrophotométrique dans une série de mélanges tampon, on a déterminé la basicité du carbinol du vert malachite et de ses produits de substitution sur le noyau non diméthylaminé (NO_2, Br, Cl, CH_3, $O-CH_3$ en *o*-, *m*- ou *p*-). La stabilité de colorants orthosubstitués vis-à-vis des acides et des alcalis a été vérifiée; les conditions en ont été précisées.

Les fabricants de matières colorantes ont observé depuis longtemps que l'introduction de substituants tels que Cl, Br ou SO_3H, dans la molécule du vert malachite en ortho par rapport au carbone central, augmentait la résistance à la décoloration par les alcalis. Ce fait est assez paradoxal, car ces substituants renforcent l'acidité des acides carboxyliques et diminuent réciproquement la basicité des amines; par analogie, on pouvait s'attendre à ce qu'ils facilitent la décoloration des dérivés du triphénylcarbinol par des bases, provoquant l'hydrolyse du sel coloré en carbinol incolore :



$$[Ar_3C]^+ Cl^- + HO^- Na^+ \rightarrow Ar_3C - OH + Cl^- Na^+.$$

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant de compléter les résultats concernant la basicité du vert malachite, déjà obtenus par divers auteurs (1), (2), en envisageant l'influence de la nature et de la position de substituants sur le noyau non diméthylaminé. Nous avons entrepris dans ce but une étude cinétique approfondie de la décoloration réversible de ces composés, ce qui exigeait en premier lieu un examen comparatif des équilibres d'ionisation à une même température (23°).

La solubilité des colorants considérés est beaucoup trop faible pour se prêter à des mesures électrométriques; mais des recherches antérieures ayant mis en évidence dans cette série un parallélisme entre la transformation du carbinol en sel ionisé et l'apparition d'une absorption dans le visible (3), nous avons pu mesurer les basicités par la méthode spectrophotométrique, en appliquant aux bandes situées entre 6 200 et 6 350 Å la technique récemment utilisée dans l'ultraviolet pour déterminer avec précision la basicité d'une série d'amines aromatiques (4).

(*) Séance du 25 janvier 1954.

(1) P. Cohen Henriquez, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 52, 1933, p. 991-1000.

(2) P. Rumpf et M. Gillois, *Bull. Soc. chim.*, 1954, p. 118.

(3) P. Rumpf, *Ann. Chim.*, [11], 3, 1935, p. 327-442.

(4) M. Gillois et P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 112-118.

Substituant.	λ_{max} (Å).	$\log \varepsilon_{max}$.	pK_1.	pK_2.	Substituant.	λ_{max} (Å).	$\log \varepsilon_{max}$.	pK_1.	pK_2.
(Vert malachite).	6200	4,66	2,40	6,84	*o*-Br..........	6275	4,74	0,94	8,30
o-NO_2.........	6350	4,76	0,80	8,55	*m*-Br..........	6250	4,61	3,03	6,23
m-NO_2........	6300	4,60	3,32	5,84	*p*-Br..........	6255	4,63	2,81	6,38
p-NO_2.........	6340	4,59	3,70	5,50	*o*-O-CH_3.......	6310	4,69	2,08	7,15
o-Cl...........	6280	4,73	1,25	8,00	*m*-O-CH_3......	6300	4,66	2,25	6,95
o-CH_3.........	6300	4,65	2,60	6,63	*p*-O-CH_3......	6325	4,68	2,10	7,18

pK_1, pH correspondant à la demi-décoloration en milieu acide;
pK_2, pH correspondant à la demi-décoloration en milieu alcalin $= -\log K_2$;
K_2, constante d'hydrolyse du sel en carbinol.

Au maximum d'absorption, ces colorants présentent un coefficient d'extinction moléculaire (ε_{max}) très élevé (*voir* tableau). Il a donc été possible d'obtenir des densités optiques suffisantes ($> 0,1$) malgré la très faible solubilité, en utilisant les cuves de 1 à 9 cm du spectrophotomètre Beckman. On doit, dans chaque tampon, vérifier la validité de la loi de Beer; car même à la dilution M/200 000, certains carbinols précipitent partiellement, ce qui impose pour les mesures l'emploi de solutions plus diluées.

Selon le mécanisme envisagé dans nos travaux antérieurs (2), (3), ces composés sont également décolorés en milieu acide. Les résultats du tableau ci-dessus montrent que, conformément à l'interprétation proposée, la demi-décoloration a lieu à un pH qui, pour les divers substituants, subit des déplacements, en sens inverse, sensiblement égaux à ceux du pH de demi-décoloration par les alcalis. En raison de cette double décoloration, l'absorption du produit intégralement ionisé (ε_m) peut être obtenue seulement par extrapolation (2). Il est intéressant de constater que ε_m augmente régulièrement avec la basicité des carbinols correspondant aux sels colorés.

Conformément aux observations empiriques déjà signalées, en *ortho* les substituants réputés acidifiants augmentent la basicité, alors qu'un méthyle la diminue. Ces résultats inattendus paraissent indiquer que l'influence de la conjugaison des substituants est dans ce cas, sinon inexistante, tout au moins masquée par des effets intenses de champs électrostatiques et de solvatation.

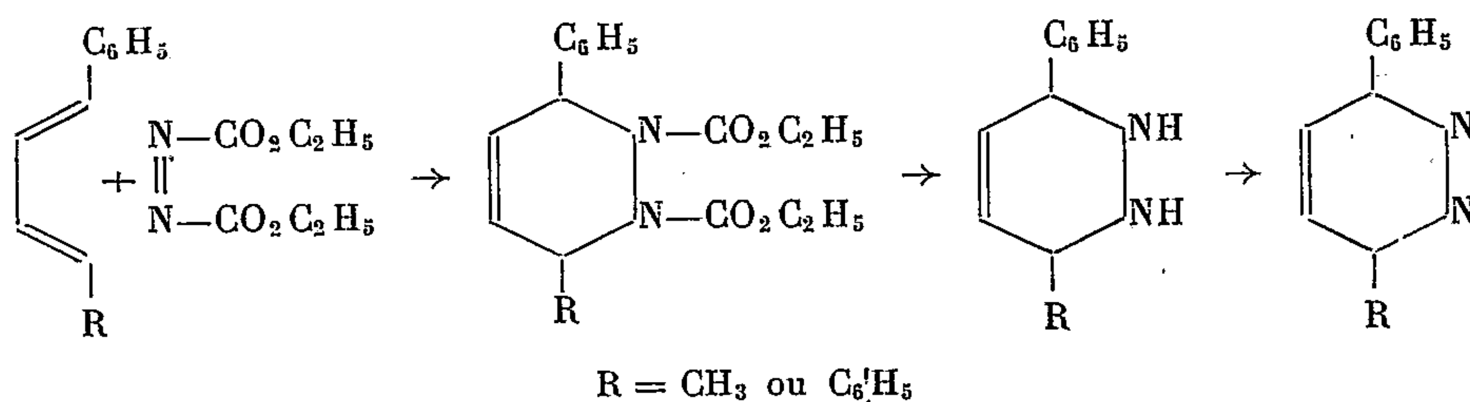
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de la 3-méthyl 6-phénylpyridazine et de la 3.6-diphénylpyridazine par synthèse diénique.* Note (*) de MM. **Jacques Levisalles** et **Pierre Baranger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le brome a été utilisé pour aromatiser les produits de décarboxylation des adducts du 1-méthyl 4-phénylbutadiène et du 1.4-diphénylbutadiène avec l'azodicarboxylate d'éthyle.

(*) Séance du 25 janvier 1954.

Les pyridazines 3.6-disubstituées sont habituellement préparées par action d'une dicétone-1.4 sur l'hydrazine. C'est ainsi que Paal et Denks (1) ont préparé la 3-méthyl 6-phénylpyridazine en faisant réagir la phénacylacétone et que Paal et Schulze (2) ont préparé la 3.6-diphénylpyridazine en faisant réagir le dibenzoyléthylène sur l'hydrate d'hydrazine.

Dans la présente Note, nous indiquons une méthode de préparation de ces deux corps, par déshydrogénation des 1.2.3.6-tétrahydropyridazines correspondantes, qui peuvent elles-mêmes être obtenues par addition diénique de l'azodicarboxylate d'éthyle sur le 1-méthyl 4-phénylbutadiène et sur le 1.4-diphénylbutadiène (3), (4).



R = CH_3 ou C_6H_5

Nous avons tenté de déshydrogéner ces deux bases par le nickel de Raney et par le sélénium, mais aucune de ces méthodes ne nous a donné satisfaction. Par contre le brome nous a permis de réussir ces aromatisations avec des rendements acceptables. Nous nous proposons d'étendre cette méthode de préparation des pyridazines à d'autres corps de la série.

Partie expérimentale. — *1.2-dicarbéthoxy 3-méthyl 6-phényl 1.2.3.6-tétrahydropyridazine.* — A 21,5 g de diène dans 50 cm³ de benzène bouillant, on ajoute 26,0 g d'azodicarboxylate et chauffe 16 h à reflux. On chasse le solvant sous vide, reprend par un peu de cyclohexane et amorce la cristallisation; on on obtient 44,1 g (93 %) d'un corps blanc qui, recristallisé du mélange éther-pentane, fond à 75-76°. $C_{17}H_{22}O_4N_2$; calculé %, C 64,13; H 6,97; trouvé %, C 64,20; H 6,87.

3-méthyl 6-phényl 1.2.3.6-tétrahydropyridazine. — 15,9 g (1/20e de mole) d'adduct et 15 g de potasse sont dissous dans 60 cm³ d'alcool et l'on porte à l'ébullition pendant une heure et demie; on ajoute alors 250 cm³ d'eau, acidifie par 35 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et précipite la base par 70 cm³ d'ammoniaque concentrée; on extrait la suspension alcaline de la base par

---

(1) *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 33, 1900, p. 3800.
(2) *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 36, 1903, p. 492.
(3) O. Diels et K. Alder, *Ann.*, 450, 1926, p. 237.
(4) P. Baranger, J. Levisalles et M. Vuidart, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1365.

trois fois 100 cm³ de chloroforme, sèche sur sulfate de sodium et chasse le solvant. On ajoute un peu de pentane et laisse cristalliser; on essore et on recristallise dans le cyclohexane. Poids : 3,45 g (40 %); aiguilles blanches : F 90°. 3.5-dinitrobenzoate : aiguilles jaunes (alcool) : F 116-117°, $C_{18}H_{18}O_6N_4$; calculé %, C 55,95; H 4,70; trouvé %, C 56,16; H 4,75.

3-*méthyl* 6-*phénylpyridazine*. — 1,740 g (1/100ᵉ de mole) de tétrahydropyridazine et 4 cm³ de pyridine sont dissous dans 10 cm³ de tétrachlorure de carbone; on ajoute peu à peu cette solution, en refroidissant et en agitant à une solution de 3,2 g de brome dans 20 cm³ de tétrachlorure, puis on fait bouillir à reflux pendant 10 mn; on refroidit, lave avec une solution de soude, sèche sur carbonate de potassium, chasse le solvant et la pyridine, reprend par du cyclohexane bouillant en présence de noir animal, filtre, concentre et laisse cristalliser à la glacière. Poids : 0,555 g (33 %). F 103°. Ce point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec un échantillon du même corps préparé selon Paal et Denks (1) qui indiquent F 104-105°, $C_{11}H_{10}N_2$; calculé %, C 77,62; H 5,92; trouvé %, C 77,96; H 5,80.

1.2-*dicarbéthoxy* 3.-6 *diphényl* 1.2.3.6.-*tétrahydropyridazine*. — On chauffe au bain-marie jusqu'à décoloration et prise en masse, un mélange équimoléculaire de diène (20,6 g), et d'azodicarboxylate (17,4 g), et reprend par un peu de pentane. Après filtration, on obtient 36,5 g (96 %) d'un produit fondant, après recristallisation de l'acétonitrile, à 132°. $C_{22}H_{24}O_4N_2$ calculé %, C 69,45; H 6,36; N 7,36; trouvé % C 69,62; H 6,42; N 7,41.

3.6-*diphényl* 1.2.3.6 *tétrahydropyridazine*. — 19 g d'adduct et 15 g de potasse sont dissous dans 50 cm³ d'alcool et l'on porte à ébullition pendant une heure et demie; on ajoute alors 50 cm³ d'eau, puis 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré; on précipite la base par 120 cm³ d'ammôniaque concentrée, filtre, sèche sous vide et recristallise de l'acétate d'éthyle. Poids : 6,0 g (50 %). F 155-6° [Diels et Alder (3) : F 157°]. $C_{16}H_{16}N_2$, calculé %, C 81,32; H 6,83; N 11,86; trouvé %, C 81,26; H 6,91; N 11,85.

3.6-*diphénylpyridazine*. — 1,18 g (1/200ᵉ de mole) de tétrahydropyridazine sont dissous dans 10 cm³ d'acide acétique bouillant; on ajoute avec précautions 0,515 cm³ (1,6 g, 1/100ᵉ de mole) de brome dans 12 cm³ d'acide acétique, fait bouillir dix minutes et verse dans une solution de 5 g de potasse dans 100 cm³ d'eau; on filtre, lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther, sèche sur porcelaine poreuse et recristallise du xylène. On obtient 0,62 g (54 %) d'un produit fondant à 225° sur bloc Maquenne et ne présentant pas de dépression du point de fusion en mélange avec un échantillon préparé selon Paal et Schulze (2), qui indiquent 221-222°. $C_{16}H_{12}N_2$, calculé %, C 82,73; H 5,21; N 12,06; trouvé % C 82,69; H 5,26; N 12,17.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Manifestations de l'effet stérique dans l'absorption des dérivés du phénanthrène*. I. *Étude de quelques dérivés 9-substitués*. Note (*) de Mme **Ordibehechte Ghaznavi**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude spectrographique quantitative de quelques dérivés 9-substitués du phénanthrène a mis en évidence certains effets stériques analogues à ceux observés dans la série α-naphtalénique.

On sait que l'introduction d'un groupement non saturé ou d'une fonction sur un noyau aromatique modifie l'absorption de ce dernier d'une façon parfois très considérable par suite du « couplage » qui s'établit entre les deux chromophores.

Mme Ramart-Lucas a montré que, dans certains cas, cette interaction pouvait être atténuée, ou même complètement supprimée, par l'accumulation de radicaux alcoyles au voisinage de la fonction. Ainsi par exemple, dans la série benzénique les dérivés azotés (oximes, semicarbazones...) de l'acétophénone et de ses homologues à chaîne alcoyle non ramifiée sont beaucoup plus absorbants que les mêmes dérivés de l'ω, ω, ω-triméthylacétophénone dont les spectres correspondent sensiblement à la superposition des spectres « limites » du noyau et de la fonction. Ce phénomène a été observé depuis dans d'autres séries aromatiques, en particulier dans les groupes du naphtalène et l'anthracène, et même pour certaines substances hétérocycliques telles que la pyridine et le thiophène.

Les dérivés phénanthréniques n'ayant pas encore été étudiés de ce point de vue, il m'a paru intéressant d'entreprendre des recherches sur le comportement spectral du phénanthrène et de déterminer l'influence de différents substituants selon leur nature et leur position sur le noyau. Ces recherches ont porté sur les dérivés substitués en 9, en 3 et en 2 et ont permis de constater de curieuses différences dans les propriétés optiques des divers isomères.

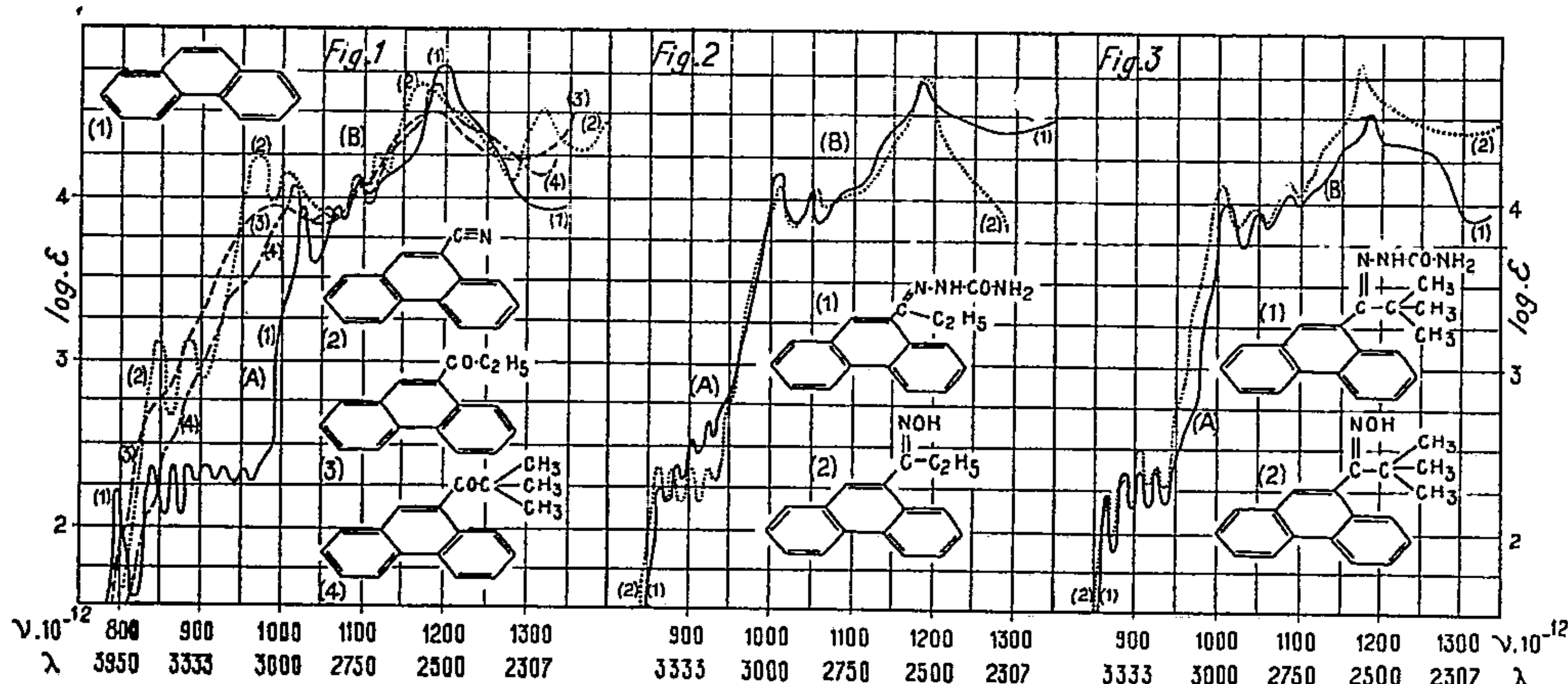
Dans la présente Note, j'exposerai brièvement l'essentiel des observations faites sur les dérivés 9-substitués.

Le spectre du phénanthrène (*fig.* 1, courbe I) est formé par deux groupes de bandes qui se différencient nettement. Le premier de ces groupes, soit (A), qui se trouve situé dans la région des plus grandes longueurs d'onde est constitué par sept bandes fines. Le second groupe, soit (B), d'intensité beaucoup plus élevée, comprend quatre bandes.

L'introduction des substituants sur le carbone 9 provoque des changements d'absorption analogues à ceux observés dans les autres séries aro-

(*) Séance du 25 janvier 1954.

matiques. Ainsi, tandis que les groupements alcoyles et les halogènes n'ont qu'une faible action, les radicaux non saturés tels que —C ≡ N ou —CO—R donnent lieu à des couplages plus ou moins énergiques qui se traduisent par une élévation considérable de l'intensité d'absorption dans la région (A), par un déplacement notable des bandes vers les plus grandes longueurs d'onde et par une diminution plus ou moins accusée de la structure fine.



Dans la courbe d'absorption du 9-cyanophénanthrène (*fig.* 1, courbe 2) on retrouve encore, bien que fortement déplacées, certaines bandes propres au phénanthrène et en particulier toutes celles du groupe (B).

Par contre, les spectres des 9-acylphénanthrènes à radical alcoyle primaire, tels que le 9-propionylphénanthrène (*fig.* 1, courbe 3) ne contiennent plus aucune des bandes fines qui caractérisent l'hydrocarbure dont ils dérivent. Le couplage énergique qui s'exerce dans leurs molécules entre le noyau et le groupe cétonique peut être partiellement relâché par l'effet stérique provoqué par l'introduction d'une chaîne ramifiée au voisinage immédiat de la fonction.

En effet, la courbe d'absorption du 9-pivalylphénanthrène (*fig.* 1, courbe 4) présente dans la région des plus hautes fréquences un certain nombre de bandes qui correspondent à celles du groupe (B) du spectre phénanthrénique.

Enfin, si l'on passe des cétones à leurs dérivés azotés, oximes ou semicarbazones, on n'observe plus aucune influence mutuelle entre le noyau et la fonction =C=N— et cela *indépendamment du degré de ramification du radical alcoyle qui se trouve à son voisinage.* Les oximes et les semicarbazones du 9-acétyl ou 9-propionylphénanthrène sont « transparentes » tout comme celles du 9-pivalylphénanthrène et les spectres de toutes ces substances sont très proches de celui du phénanthrène (*fig.* 2 et 3).

Ainsi les 9-acylphénanthrènes à radical aliphatique primaire se diffé-

renciemt de l'acétophénone et de ses homologues linéaires par le fait qu'ils donnent des oximes et des semicarbazones « transparentes ». Dans la série benzénique, le découplage entre le noyau et le reste de la molécule n'a lieu qu'en présence d'un radical fortement ramifié au voisinage de la fonction : seuls les dérivés des trialcoylacétophénones sont « transparents ».

Ce comportement particulier des dérivés 9-substitués du phénanthrène les rapproche beaucoup des dérivés α-naphtaléniques correspondants et permet de conclure à une structure électronique analogue des atomes de carbone intéressés.

GÉOLOGIE. — *Sur l'origine et la date de mise en place des nappes supérieures dans le Tell algérien au Sud du Djurdjura.* Note de M. **André Caire**, présentée par M. Paul Fallot.

Après une phase de plissement et de surrection de l'Atlas tellien, qui débute à l'Éocène supérieur et se prolonge au début de l'Oligocène, la mise en place des nappes de glissement a pu commencer à l'Oligocène terminal, mais s'est effectuée en grand partie au Miocène inférieur.

Les unités supérieures (B et C) de la zone sub-bibanique (1) proviennent de régions situées au Nord de la chaîne des Biban (2).

L'unité B est formée de lames à matériel crétacé et éocène. Dans la région de Mansourah (1), elle contient presque exclusivement du Sénonien qui se présente parfois (région d'Harraza) sous un faciès de marnes grises à lentilles calcaires jaunes, caractéristique de la zone II de L. Glangeaud (3). Il revêt ailleurs un faciès de marnes schisteuses rougeâtres, représenté dans la zone des écailles intermédiaires (I de L. Glangeaud), et dans l'allochtone de la région de Tablat (zone II). Près d'El Achir, l'unité B contient des calcaires cénomaniens à faciès Biban (4). Plus à l'Est, dans la zone Medjana-Paul Doumer (4), elle comprend de l'Eocène inférieur et moyen très différent des sédiments de même âge représentés dans l'unité A (1). On peut donc admettre que le matériel de l'unité B provient en majeure partie des zones I et II, actuellement situées sous la nappe du flysch au Sud du Djurdjura; et peut-être, pour une moindre part, de l'anticlinorium des Biban.

L'unité C comprend, en dehors du Medjanien (Priabonien à Stampien), du Sénonien schisteux rougeâtre (région d'Erbea par exemple) qui a été confondu avec des niveaux priaboniens, mais ressemble à certains faciès de la zone II. Le poudingue de base du Priabonien contient des éléments provenant du Jurassique de la chaîne calcaire, et du Trias gypsosalin. Ce dernier est inconnu dans les zones I*a*-I*c*, mais nous savons (Dame, Glangeaud) qu'il est monté dans la zone II, dès le Sénonien, et peut-être même avant cette époque. Le Medjanien s'est donc déposé dans la zone II ou dans la zone du flysch (I*d*) comme en témoignerait le mimétisme de faciès entre ce flysch et certains niveaux du Medjanien d'Harraza. Le Trias formant coussinet à la base des massifs medjaniens proviendrait des zones I*d*, I et II.

(1) A. Caire, *Bull. Soc. géol. fr.*, (6), 1, 1951, p. 721-734.
(2) A. Caire, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1428.
(3) *Bull. Soc. géol. fr.*,(4), 26, 1926, p. 46-60.
(4) S. N. Repal, *XIXe Congrès géol. intern.*, Mon. Rég. (1), n° 20, 1952.

Nous savons que, dans le Tell méridional, les unités B et C se sont mises en place entre un Miocène I et un Miocène II ([5]), le glissement de l'unité A ayant commencé localement dans le Miocène I. L'unité C s'est décollée après le Stampien et avant le Miocène II, c'est-à-dire à la fin de l'Oligocène ou au début du Miocène. De plus, l'unité C, associée à l'unité B, et comprenant elle aussi du Sénonien de la zone II, est recouverte en transgression, au Djebel bou Zid, par du Miocène inférieur marin (J. Savornin). Elle était donc recouverte par la mer au Miocène I. Or on ne connaît aucun dépôt d'âge miocène sur le méridien du Dj. bou Zid, entre la chaîne des Biban et la zone littorale I*a*, alors qu'un tel dépôt a pu se produire dans la partie de la zone II actuellement recouverte par la zone I. En outre, la majeure partie ou la totalité de l'unité B provient des zones I et II. Celles-ci sont extrêmement réduites ou inexistantes au Sud du Djurdjura. Elles seraient donc recouvertes dans cette région par l'avancée de la zone I. Par ailleurs, les unités B et C n'ont guère pu stationner, pendant l'Oligocène supérieur et le Miocène I, sur l'étroite bande comprise entre la chaîne des Biban et le front méridional de la nappe du flysch. Elles occupaient donc, au début de cette période, une position plus septentrionale. On est ainsi conduit à proposer, dans la région étudiée, l'hypothèse d'un déplacement en masse de la zone I (nappe du flysch comprise) à l'Oligocène terminal ou à l'orée du Miocène (avant le Miocène II).

Les faits connus dans le Djurdjura ne s'opposent pas à cette interprétation. Qu'il existe ou non un contact anormal entre le Nummulitique supérieur et le flysch albo-sénonien étudiés par J. Flandrin au Sud du Djurdjura, l'Oligocène participe aux dernières dislocations de cette chaîne, dans laquelle le Miocène anténappe est inconnu.

On peut donc concevoir l'évolution suivante :

Au Nummulitique supérieur : soulèvement et déversement vers le Sud de la zone I, avec écaillage de la chaîne calcaire et de la bordure Nord de la zone II (écailles intermédiaires de L. Glangeaud). Si l'on considère le tonnage mis en jeu, c'est bien la phase paroxysmale reconnue par L. Glangeaud ([3]).

Au début du Miocène et peut-être à l'Oligocène terminal : ultime déplacement vers le Sud (charriage ou glissement) de la zone I. Écaillage et plissement importants au Sud de la zone I. Compression de la nappe du flysch. Refoulement du Medjanien qui entraîne la couverture plastique des écailles intermédiaires et de la zone II, décollée au niveau des lentilles de Trias mises en place dès le Crétacé. Glissement des nappes ainsi libérées, qui s'étalent vers le Sud, jusqu'à la bordure méridionale du Tell. Recouvrement de la zone II par la zone I au Sud du Djurdjura. Dans cette

([5]) A. Caire et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1735.

région, les lambeaux situés sur l'anticlinorium des Biban ont été soulevés et érodés au cours de déformations plio-quaternaires.

Si cette reconstitution est exacte, la répartition des faciès de l'Éocène inférieur et moyen permet de situer dans la sous-zone du flysch et peut-être dans la sous-zone I, le « seuil lutétien » de M. Flandrin. Avant les mouvements tangentiels, ces sous-zones devaient être assez larges et séparer nettement les zones I et II, qui montrent des évolutions très dissemblables au Crétacé et au Nummulitique.

Si l'on tient compte des résultats concordants obtenus par la S. N. Repal, MM. Mattauer, Polvèche et David dans le Tell algérien méridional, on peut proposer d'étendre les conclusions précédentes à une grande partie du Tell algérien. Cette évolution est d'ailleurs comparable à celle du Maroc et présente des analogies avec celle de la Tunisie septentrionale.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la véritable nature de certaines laves de la série volcanique du Précambrien III de Tiouine (Région de Ouarzazate, Sud marocain).* Note de MM. **Jean Bouladon** et **Georges Jouravsky**, présentée par M. Paul Fallot.

Certaines « laves » massives, rhyolitiques ou dacitiques, du Précambrien III de Tiouine, sont en réalité des *ignimbrites*, roches qui n'ont été rencontrées jusqu'ici que dans des séries volcaniques récentes. Les caractères en sont demeurés partiellement visibles, malgré l'ancienneté de la formation. L'extension des roches de ce type dans le Précambrien III du Sud marocain est probable.

La série volcanique du Précambrien III de Tiouine, qui renferme, dans sa partie supérieure, des gisements de manganèse stratiformes [1], comporte, dans sa partie inférieure, une suite de bancs peu puissants (quelques dizaines de mètres au maximum) de roches compactes et dures, séparés par des couches de tufs friables. Ces roches, affleurant sur plusieurs kilomètres, ont l'aspect de laves; leurs « phénocristaux », qui atteignent 2 mm, se détachent sur un fond vitreux rouge, violet, ou gris. Elles ont été considérées, jusqu'ici, comme des coulées de laves rhyolitiques ou dacitiques. Cependant, plusieurs particularités de leur structure microscopique, précisées récemment sur de nombreux échantillons, ont permis de reconnaître leur nature pyroclastique.

1. La pâte renferme des débris de verre de formes variées : en croissant de lune, en faucille, ou filiformes. L. V. Pirsson [2], qui a défini cette structure sous le nom de *vitroclastique*, l'a considérée comme résultant d'un dépôt de fragments d'enveloppes de bulles vitreuses, détachées du magma par l'explosion de gaz et brisées par suite de chocs mutuels.

(1) J. Bouladon et G. Jouravsky, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, 87, 1952, p. 55.

(2) *Amer. J. Sc.*, 40, 1915, p. 191-211.

2. La recristallisation de la pâte peut s'effectuer de deux façons. Parfois les débris de verre recristallisent individuellement en fibres siliceuses et feldspathiques, rangées perpendiculairement à leur bordure ou rayonnantes à partir de quelques points épars sur celle-ci. Mais, le plus souvent, la pâte a recristallisé uniformément, en agrégats felsitiques, ou en sphérolites englobant plusieurs fragments.

3. Les « phénocristaux » de feldspaths, souvent très abondants, sont en grande majorité brisés et parfois émoussés; ceux de quartz le sont moins souvent et ceux de biotite ne sont généralement que tordus.

4. Il se développe parfois dans la pâte une pseudo-fluidalité secondaire, avec aplatissement et orientation des fragments de verre, en particulier autour des débris cristallins.

5. La roche peut renfermer des lentilles de quelques millimètres, allongées suivant cette pseudo-fluidalité, et constituées d'un verre dont la recristallisation et la teinte diffèrent de celle de la pâte qui l'englobe.

6. Enfin, la nature bréchique de la roche est soulignée par la présence de fragments volcaniques variés.

Parmi ces particularités microscopiques, les unes (structure vitroclastique, débris cristallins, nature bréchique), sont caractéristiques des dépôts pyroclastiques en général. Les autres permettent de préciser qu'il s'agit d'*ignimbrites*, terme créé par P. Marshall (3) pour désigner des dépôts de nuées ardentes d'un type particulier. Ces roches, étudiées par lui en Nouvelle-Zélande, et déjà observées par C. N. Fenner (4) au cours de l'éruption de Katmai (Alaska) ne comprennent — contrairement aux dépôts grossièrement bréchiques des nuées péléennes — que de menus fragments de laves et de cristaux noyés dans une masse de débris et de poussière de verre, l'ensemble ayant été incandescent et visqueux au moment du dépôt.

On observe de plus, dans les ignimbrites étudiées ailleurs (*tufi pipernoïdi* de Campanie, *welded tuffs* de Californie et d'Idaho, *ignimbrites* d'Arménie, etc.), des caractères microscopiques identiques à ceux rencontrés à Tiouine : présence de lentilles aplaties de verre, développement d'une pseudo-fluidalité secondaire superposée à la structure vitroclastique, phénomènes de recristallisation particuliers.

On peut mieux expliquer la formation des roches dures et compactes de Tiouine par la soudure d'éléments encore visqueux que par la consolidation d'une roche formée de particules déjà refroidies; ces dernières, par contre, ont pu former les couches de tufs friables qui séparent les bancs d'ignimbrites.

(3) *Royal Soc. New Zealand Tr.*, 64, 1935, p. 323-366.
(4) *Nat. Geogr. Soc.*, *Techn. Papers*, *Katmai ser*, nº 1, 1923, 74 p.

Les pseudo-laves de Tiouine sont, à notre connaissance, les seules ignimbrites signalées jusqu'à présent dans les formations précambriennes.

Nous avons observé des roches analogues à Tachdamt (région de Bou Azzer), et à Tiouit (Jebel Sarhro), respectivement à 50 km au Sud-Est et à 150 km à l'Est de Tiouine, ce qui laisse supposer une vaste extension géographique des ignimbrites, dans les formations volcaniques du Précambrien III du Sud marocain.

GRAVIMÉTRIE. — *Sur l'équilibre isostatique.* Note de M. **Jean Lagrula**, présentée par M. Pierre Lejay.

L'interprétation des résultats gravimétriques est généralement fondée sur la notion d'équilibre isostatique, dont l'essentiel n'est plus mis en doute. Cependant on observe actuellement une tendance à ne voir dans cet équilibre qu'une loi assez vague, comportant de nombreuses exceptions; conformément à ce point de vue, les zones caractérisées par les anomalies isostatiques importantes sont considérées comme étant en « déséquilibre ».

Or le réajustement qui fait suite à la dernière fusion glaciaire s'effectue à une vitesse énorme par rapport à celles des évolutions géologiques. D'autre part une anomalie, calculée au moyen d'un schéma rudimentaire, peut représenter soit un déséquilibre, soit une inexactitude du schéma. Très souvent des valeurs positives ou négatives correspondent à des densités superficielles supérieures ou inférieures à la moyenne adoptée : elles sont compatibles avec l'équilibre et des corrections « géologiques » seraient de nature à les faire disparaître.

Il semble possible d'interpréter les résultats gravimétriques en suivant un processus strictement conforme au principe de l'isostasie : une fois les anomalies calculées dans un système, on examine leur corrélation avec la structure, et l'on cherche à l'améliorer en retouchant le schéma. Si, même avec le « meilleur schéma », il subsiste des anomalies importantes inexplicables par les données géologiques (l'indétermination de ces dernières ne permet pas de prendre en considération des anomalies de quelques milligals), avant de penser à un déséquilibre, on peut envisager des inexactitudes du schéma, compatibles avec l'équilibre, mais situées à une profondeur dépassant celle des sondages ou extrapolations géologiques : par exemple une bande d'anomalies négatives longeant un littoral à quelques dizaines de kilomètres au large correspondrait à la sédimentation (qui dépose des matériaux légers) et non à un épaississement sialique [1] contraire à l'équi-

[1] W. Heiskanen, *The gravity anomalies on the japanese islands...* (*fig.* 3 : *the earth's crust according to* Schwinner), 1945.

libre; une sédimentation à niveau constant ne ferait que compenser un amincissement sialique (provoqué par des forces de traction horizontale ?); les anomalies des deltas, assez fortes algébriquement malgré la faible densité superficielle, deviennent négatives si l'on adopte pour les calculs de faibles valeurs de l'épaisseur littorale T de l'écorce; l'incompatibilité [2] de l'existence de fosses océaniques profondes avec l'équilibre conforme au schéma d'Airy peut être levée grâce à la « couche intermédiaire » des séismologues dont il faudra bien tenir compte un jour en gravimétrie.

Une région particulièrement instructive est celle du littoral algérien. Appelons a_{20} et a_{60} les anomalies (Airy) pour T = 20 et T = 60 km. La valeur de $a_{20} - a_{60}$, à peu près nulle le long du rivage, passe par un maximum de 25 mgal environ à une cinquantaine de kilomètres à l'intérieur des terres et par un minimum de — 25 mgal environ à la même distance au large. Les profils Nord-Sud sont très sensibles à la valeur de T. Mais, avant d'exploiter cette circonstance, il importe d'assurer l'homogénéité des réseaux gravimétriques terrestre et maritime. Ce dernier a donné lieu à de très importantes recherches [3]; mais les valeurs de g qui ont été antérieurement adoptées doivent être diminuées de 10 mgal environ pour des raisons d'étalonnage et de 10 mgal environ pour éliminer l'effet Browne. Une troisième diminution risque, si l'on adopte un T petit, d'atténuer encore le caractère positif [3] des anomalies, surtout pour une longue bande étroite parallèle au littoral [2].

Notre choix pour la valeur de T n'est pas arrêté, mais elle devra vraisemblablement être nettement diminuée; peut-être sera-t-elle inférieure à celle (30 km) de Coster [4]. Une fois déterminé, le « meilleur schéma d'Airy » pourra être transformé en un autre schéma représentant encore mieux le mode réel de l'équilibre isostatique (respectant ce dernier et plus conforme aux structures connues).

Mais que dire des anomalies négatives énormes (— 100 à — 200 mgal) observées principalement sur des hauts-fonds dans des fosses profondes (Indonésie, Antilles, etc.).

1° Là encore le choix d'une faible valeur de T peut être envisagé. Considérons par exemple une zone océanique étendue où la profondeur s'écarte peu de sa valeur favorite 5 km (deuxième maximum de fréquence de la courbe hypsographique). Les résultats n'y dépendent guère de la valeur de T. Mais sur l'axe d'un haut-fond allongé, de cote nulle, large de 60 km, émergeant de cette zone, les anomalies Airy calculées

---

(2) S. Lagrula, *Étude gravimétrique de l'Algérie*, Tunisie, 1951.

(3) Mémoires de B. Hofman et Van Bemmelen, *Géologie en Mijnbouw*, août 1952.

(4) H. P. Coster, *The gravity field of the Western and central Mediterranean. Thèse*, 1945.

pour T = 20 km seraient inférieures de 160 mgal à celles qui correspondent à T = 60 km. Et rien n'oblige à considérer 20 km comme un minimum pour T.

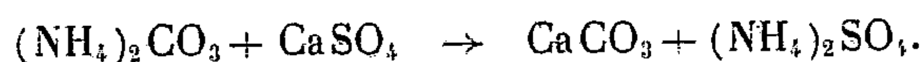
2° La correction « géologique » souvent mal déterminée sur terre, l'est encore plus mal pour le fond des mers.

Conclusion. — Le recours au « déséquilibre » comme explication des anomalies isostatiques ne s'impose pas dans l'état actuel de notre documentation. Il convient de rechercher le schéma fournissant la meilleure image de l'équilibre réel.

OCEANOGRAPHIE. — *Sur la précipitation expérimentale de la calcite dans les vases de la baie de Villefranche-sur-Mer.* Note de Mlle **Claude Lalou**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans une publication sur la corrosion à la mer, R. Legendre (1) a signalé que dans les boursouflures que l'on remarque sur les tôles métalliques immergées dans l'eau de mer se trouvaient des dépôts de carbonates de calcium associés à une flore bactérienne très riche et à une forte odeur nauséabonde d'hydrogène sulfuré.

Ce problème de la précipitation du $CaCO_3$ dans la mer avait déjà été soulevé par de nombreux auteurs qui, dans l'ensemble, se sont tenus à deux explications possibles : 1° Murray et Irvine (2), Nadson (3), Drew (4), Kellerman et Smith (5), Molish (6), Smith (7), Kalantarian et Petrossian (8) lient cette précipitation du carbonate de calcium au cycle des bactéries dénitrifiantes selon la formule



$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 \rightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

Drew attribuait cette précipitation à une bactérie spécifique qu'il nommait *Pseudomonas calcis.*

2° D'autres auteurs dont Legendre et Nadson (9) lient cette précipitation au cycle du soufre par suite du fort dégagement d'hydrogène sulfuré que l'on trouve toujours dans les boues calcaires.

---

(1) *Revue scientifique*, 15 avril 1938.

(2) *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 17, 1889, p. 79-109.

(3) *Botan. Centrabl.*, 96, 1904, p. 591-593.

(4) *J. Mar. Biol. Assoc.*, 9, 1911, p. 142-155; *Papers from Tortugas Lab. Carnegie Inst.*, Washington, 5, 1911, p. 7-45.

(5) *J. Wash. Acad. Sci.*, 4, 1914, p. 400-402.

(6) *Centralbl. F. Bakt.*, II, Abt, 33, 1925, p. 55-62.

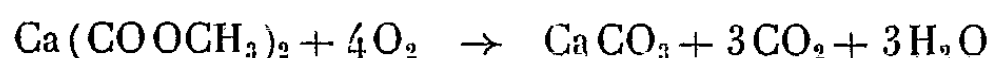
(7) *Dept. Mar. Biol., Carnegie Inst.*, Washington, 23, 1926, p. 67-72.

(8) *Centrabl. f. Bakt.*, II, Abt, 85, 1932, p. 431-436.

(9) *Arch. f. Hydrobiol.*, 19, 1928, p. 154-164.

Lipmann [10] niant l'existence d'une bactérie spécifique de la précipitation du carbonate de calcium, indique deux possibilités d'action : précipitation aux abords de la matière vivante en décomposition et libération de $(NH_4)_2CO_3$ qui donnera $CaCO_3$ à partir de $CaSO_4$ ou bien simplement précipitation par changement de pression de CO_2.

Berkerley [11] l'attribue à l'oxydation des sels organiques de calcium selon la formule



$$Ca(COOCH_3)_2 + 4O_2 \rightarrow CaCO_3 + 3CO_2 + 3H_2O$$

tandis qu'un certain nombre d'autres auteurs le lient à des variations de pH.

Au cours d'expériences sur les sulfobactéries faites au Laboratoire de Géologie sous-marine de la Sorbonne sous la direction de J. Bourcart, et à la station zoologique de Villefranche-sur-Mer, j'ai pu mettre en évidence les phénomènes suivants qui me font penser que la précipitation du carbonate de calcium est liée au cycle du soufre :

Lorsqu'on conserve des vases en « cultures aquarium » afin d'étudier le phénomène dans son ensemble et non pas d'isoler les espèces, on constate :

1° Qu'une vase noire du fond de la baie de Villefranche, laissée à la lumière du jour en eau courante, subit peu de changements si ce n'est une légère diminution du contenu en sulfures accompagnée d'un éclaircissement très net de sa teinte, mettant en évidence des phénomènes d'oxydation; une vase identique laissée en eau stagnante subit approximativement la même évolution.

2° Que si à un aquarium identique on ajoute de la matière organique assimilable, en l'occurence du glucose, à un taux de 0,5 g de glucose pour 100 cm^3 d'eau de mer, on obtient au bout du troisième jour de culture, la formation d'un *voile* en surface qui devient de plus en plus cohérent et cassant et qui se montre formé à peu près exclusivement de petits cristaux très bien cristallisés, ceux-ci aux rayons X, ont donné un très beau diagramme de calcite pure. Au bout d'une semaine, toute trace d'oxygène a disparu dans l'eau de mer, un fort dégagement d'hydrogène sulfuré prend place et la teneur en sulfates diminue jusqu'à s'annuler complètement au bout de 26 jours; ce dernier phénomène est accompagné d'une chute brusque de la teneur en H_2S de l'eau et d'un arrêt de la formation du voile de $CaCO_3$.

3° La même expérience a été faite avec addition de sulfate de calcium à l'eau de mer; on retrouve les mêmes phénomènes de façon plus intense, mais avec un retard de trois jours dans l'épuisement des sulfates et de l'arrêt de la formation du voile ainsi que de la chute brusque de la teneur en H_2S dissous dans l'eau.

Des expériences parallèles ont été faites sous couche d'huile de vaseline, sans

---

(10) *Dept. Mar. Biol. Carnegie Inst.*, Washington, 26, 1924, p. 231-248.

(11) *Trans. Roy. Soc. Canada*, 3e série, section 5, 13, 1919, p. 15-43.

addition de glucose d'une part et avec addition de la même quantité de glucose que précédemment. Dans le premier cas, on n'arrive pas à un épuisement de l'oxygène dissous dans l'eau alors que dans l'autre cas on obtient une très forte concentration en H_2S. La formation du voile dans ce cas n'est pas apparente, mais il semble que la vase elle même devient de plus en plus riche en $CaCO_3$, il se forme, sur les bords de l'aquarium, un dépôt noir disparaissant aux acides avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

La quantité de $CaCO_3$ formée a pu être mesurée approximativement, on arrive en un mois à en obtenir environ 2 g pour un aquarium contenant environ 1 kg de vase noire et 3 l d'eau de mer, ce chiffre étant inférieur à la réalité car une partie de ce voile retombe au fond de l'aquarium et enrichit la vase.

Des expériences analogues ont été faites avec une vase beige récoltée par 50 m de fond dans le chenal de la baie de Villefranche, peu riche en sulfures à l'origine; elles nous ont donné un résultat positif avec semble-t-il au départ une migration du fer dans le voile de $CaCO_3$, ce voile en effet, après dissolution dans l'acide chlorhydrique donne une réaction positive au sulfocyanure de potassium.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Proposition d'une unité pour exprimer la concentration en auxines d'un tissu végétal.* Note de M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Henri Devaux.

L'emploi du test *Avena*, pour doser les auxines, a entraîné les premiers chercheurs à proposer des unités qui expriment, en fonction de la courbure de la coléoptile, leur concentration. On a préconisé ainsi la *Wuchsstoff Avena-Einheit* (WAE) (1), l'*Avena-Einheit* (AE) (2), l'*Unit* (U) et la *Plant-Unit* (PU) (3), (4), *le degré de courbure total* (T. D. C.) (5) etc. Nous avons relevé (6) les inconvénients que présentent ces unités : *a.* elles ne tiennent pas compte du phénomène d'inhibition; *b.* elles sont liées aux techniques des Laboratoires qui les ont proposées ; *c.* elles n'ont pas de signification biologique [1 mg d'hétéroauxine correspond à $2,5.10^7$ AE, c'est-à-dire à un angle de 25000000 degrés (!)]. Nous avons cherché une unité physiologique et pratiquée dans quelques travaux antérieurs (7) à cette Note qui, pour la

(1) P. Boysen-Jensen, *Biochem. Z.*, 239, 1931, p. 243.

(2) F. Kögl, A.-J. Haagen-Smit et H. Erxleben, *Hoope Seyl. Z.*, 214, 1933, p. 241.

(3) F. W. Went, *Proc. k. Akad. Wetensch.*, 32, 1929, p. 35; *Bot. Rev.*, 1, 1935, p. 162.

(4) H. E. Dolk et K. V. Thimann, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 18, 1932, p. 30.

(5) G. S. Avery, H. B. Greigton et B. Shalucha, *Amer. J. Bot.*, 28, 1941, p. 198.

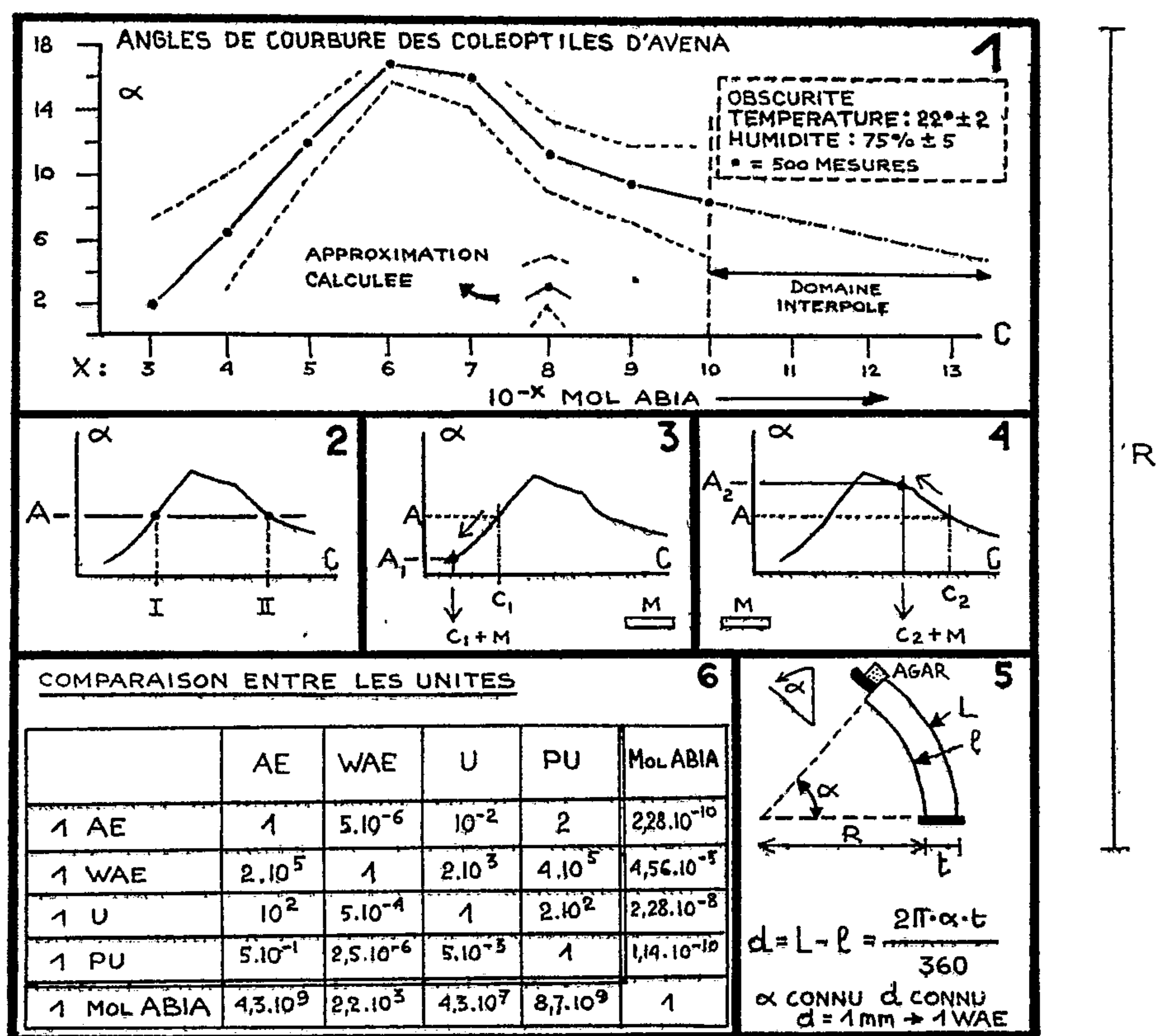
(6) P. E. Pilet, *Mém. Soc. vaud. Sc., nat.*, 10, 1951, p. 137; *Phyton*, 4, 1953, p. 247.

(7) P. E. Pilet, *Bull. Soc. bot. suisse*, 61, 1951, p. 410 et 471; *Experentia* VII/7, 1951, p. 262; *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, 65, 1952, p. 197; *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1352 et 1430; avec S. Meylan, *Bull. Soc. bot. suisse*, 63, 1953, p. 430.

première fois, en résume le principe. Signalons une méthode voisine ([8]) (*Équivalent d'HA*) qui ne permet toutefois qu'une comparaison limitée.

Nous diviserons notre technique en quatre temps (T).

T. 1 : *la coléoptile est étalonnée.* — Préparées selon nos méthodes habituelles, les coléoptiles décapitées reçoivent chacune un bloc d'agar contenant de l'HA en quantité connue exprimée en mol/l; au bout de 100 mn, on détermine l'angle de courbure (*fig.* 1).



	AE	WAE	U	PU	MOL ABIA
1 AE	1	5.10^{-6}	10^{-2}	2	$2{,}28.10^{-10}$
1 WAE	2.10^{5}	1	2.10^{3}	4.10^{5}	$4{,}56.10^{-5}$
1 U	10^{2}	5.10^{-4}	1	2.10^{2}	$2{,}28.10^{-8}$
1 PU	5.10^{-1}	$2{,}5.10^{-6}$	5.10^{-3}	1	$1{,}14.10^{-10}$
1 MOL ABIA	$4{,}3.10^{9}$	$2{,}2.10^{3}$	$4{,}3.10^{7}$	$8{,}7.10^{9}$	1

T. 2 : *dosage des auxines.* — On refait les mêmes opérations, mais cette fois avec des blocs contenant les auxines à doser et l'on mesure l'angle moyen A.

T. 3 : *emploi de la courbe.* — Reportons sur la courbe obtenue en T. 1, A qui correspond à deux valeurs I et II (*fig.* 2), traduites en mol ABIA (nom de la nouvelle unité : mol acide-β-indolylacétique). Laquelle de ces deux valeurs devons-nous adopter ?

T 4 : *traduction en mol ABIA.* — Un certain nombre de blocs auront été préparés avec une faible quantité d'HA($m = 10^{-10}$ mol/l) avant de recevoir les auxines à analyser. Ces blocs donnent un angle différent de A. Deux cas

([8]) J. VAN OVERBEEK et J. BONNER, *Proc. Nat. Acad. Sc. Washington*, 24, 1938, p. 260.

peuvent se présenter : *a*. l'angle est plus petit (*fig*. 3), nous étions en I car à la concentration C_1 (inhibition) s'est ajouté *m*HA; *b*. l'angle est plus grand (*fig*. 4), nous étions en II (C_2+m). La valeur de cet angle dicte le choix de la concentration (C_1 ou C_2) moyenne pour un bloc. S'il contient par exemple 10^{-7} mol ABIA, l'organe qui correspondait à 1 000 blocs, possédera 10^{-4} mol ABIA d'auxines. En concentrant les auxines dans l'agar (10 blocs au lieu de 1000 par organe), on trouvera qu'un bloc correspond environ à 10^{-5} mol ABIA (c'est-à-dire $1/10.10^{-4}$ ou 100.10^{-7}). Cette observation qui justifie l'emploi de toute la courbe d'étalonnement permet ainsi d'éviter les essais préliminaires exigés par la méthode de l'*équivalent* ([8]).

Quelle est la correspondance entre le mol ABIA et les autres unités? Deux méthodes peuvent être employées :

a. Expérimentalement : comparons le mol ABIA au WAE (technique proche de la nôtre); des blocs enrichis en HA donnent, après 100 mn un angle de 10°,3 (ou $2,5.10^{-5}$ mol ABIA) et après 180 mn un angle de 11°,8 (une relation, (*fig*. 5) entre l'angle et *d*, unité de Boysen-Jensen, nous permet de trouver *d*) *d* vaut alors 0,28 mm ou $2,8.10^{-1}$ WAE. On peut écrire :

$$2,8.10^{-1}\ \text{WAE} = 2,5.10^{-5}\ \text{mol ABIA} \quad \text{et} \quad 1\ \text{WAE} = 8,9.10^{-5}\ \text{mol ABIA},$$

valeur proche de celle que nous avons calculée (*voir b*), compte tenu des erreurs d'expérimentation et du fait que les blocs n'ont pas exactement la même dimension.

b. Par le calcul : sachant que 1 mg d'HA (PM 175) correspond à $2,5.10^{7}$ AE, on peut écrire :

$$10^{-6}\ \text{mol ABIA} = 10^{-6}.175\ \text{mg d'HA} = 2,5.10^{7}.10^{-6}.175\ \text{AE} = 4375\ \text{AE}$$

et par suite

$$1\ \text{AE} = 2,28.10^{-10}\ \text{mol ABIA} \quad \text{et} \quad 1\ \text{mol ABIA} = 4,3.10^{9}\ \text{AE},$$

valeur qui nous permet d'établir, connaissant les relations entre les autres unités ([9]), le tableau de correspondance (*fig*. 6).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Amas chromatiques, nucléole et synthèse protidique.* Note de M. **Maurice Hocquette**, présentée par M. Roger Heim.

Les noyaux quiescents des axes hypocotylés de courge et de haricot renferment normalement un nucléole volumineux souvent bourgeonnant et des amas chromatiques en nombre beaucoup plus élevé que celui qui correspondrait aux eu-chromocentres.

([9]) P. Boysen-Jensen, G. S. Avery et P. R. Burkholder, *Growth hormones in plants.* Mc Graw-Hill, New-York, 1936, p. 27.

Au cours du jeûne les amas se réduisent de taille et de nombre; ce dernier peut devenir nettement inférieur à la caractéristique diploïdique; le nucléole diminue de volume et l'on ne peut plus le distinguer des quelques granules qui persistent dans l'enkylème nucléaire. D'autre part, les amas perdent de leur chromaticité et le nucléole, lorsqu'on peut encore analyser sa structure, ne montre plus de colorable qu'une zone périphérique.

La régénération cellulaire après le jeûne est accompagnée d'une charge du noyau en amas chromatophiles de tailles diverses, certains volumineux, beaucoup plus nombreux qu'avant le jeûne; aucun ne présente de caractères permettant d'y reconnaître le nucléole.

Un nouveau jeûne amène une réduction de taille et de nombre des amas mais les phénomènes sont plus lents que pendant le premier jeûne.

Dans un noyau quiescent le nombre et la taille des amas chromatiques varient donc avec les conditions physiologiques et il s'établirait des états successifs d'équilibre qui s'opposeraient à la stabilité des noyaux interphasiques où les eu-chromocentres sont toujours constants de forme et de taille et où leur nombre est très voisin de $2n$.

Dans un noyau quiescent les eu-chromocentres n'ont donc pas plus d'autonomie que les autres amas chromatiques et le nucléole ne garde pas d'individualité. D'autre part, les amas chromatiques sont tous morphologiquement équivalents entre eux. Mais on peut leur reconnaître une triple origine : ce sont ou bien des eu-chromocentres, ou bien des bourgeons amphophiles détachés du nucléole ou bien de simples condensations de substance chromatique en des points quelconques de l'enchylème nucléaire. Leur nature est la même : concentrations d'acides désoxyribonucléiques au niveau desquelles se synthétise de l'acide ribonucléique; le nucléole lui-même renferme de l'acide désoxyribonucléique réparti surtout à sa surface.

La quantité d'acides désoxyribonucléiques restant, comme nous l'avons montré, constante dans un noyau quiescent — les amas chromatiques surnuméraires ne correspondant donc pas à une polyploïdie — quelles que soient les conditions physiologiques et les aspects nucléaires, la mise en évidence d'une synthèse d'acide ribonucléique pendant la régénération et d'une lyse de cet acide pendant le jeûne qui peut aller pour le nucléole jusqu'à une réaction Feulgen positive faible pour le centre et intense pour le liseré périphérique, l'existence constante d'acide désoxyribonucléique dans les zones de synthèse et la nécessité, semble-t-il, de sa condensation pour que la synthèse ait lieu, prouvent que la présence d'acide désoxyribonucléique est indispensable, et sous une forme granulaire, à la synthèse protidique qu'il dirige sans doute.

L'activité physiologique d'un noyau quiescent se traduit pour le nucléole

par sa richesse en acide ribonucléique et la multiplication des surfaces par bourgeonnement, par la présence d'acide désoxyribonucléique en quantité appréciable d'autant plus grande que la cellule est plus active. D'autre part, il est le siège des mêmes phénomènes de lyse et de synthèse protidique que les autres condensations chromatiques, et son acide désoxyribonucléique subit une déconcentration pendant le jeûne après la disparition de l'acide ribonucléique. On peut par conséquent envisager que le nucléole n'est pas un simple lieu d'accumulation de réserves de substances chromatiques en rapport direct avec la mitose mais une région de synthèse protidique au même titre que les eu-chromocentres et les autres amas chromatiques. Cette synthèse serait liée à la présence d'acides désoxyribonucléiques qui peuvent, comme ceux des eu-chromocentres, se disperser dans l'enchylème nucléaire.

Les acides désoxyribonucléiques peuvent donc se présenter dans un noyau quiescent, et sans qu'il y ait de variations quantitatives, à l'état dispersé et à l'état de granules plus ou moins volumineux (incl. nucléoles). C'est dans ce dernier état qu'ils participeraient à la synthèse de l'acide ribonucléique.

La notion de permanence du taux d'acides désoxyribonucléiques devrait remplacer maintenant celle d'autonomie et d'individualité des chromosomes dans le noyau quiescent. A ce point de vue on pourrait considérer toute une gradation, ce taux restant constant, dans les aspects morphologiques du noyau au repos, toute une gamme dans la catachromase : noyaux interphasiques à chromosomes encore presque distincts lorsqu'une prophase s'organise avant même que la télophase soit terminée, noyaux interphasiques à chromosomes moins distincts et pouvant n'être représentés que par des eu-chromocentres, noyaux quiescents à dispersion de la substance chromatique encore plus accentuée et jusqu'à la persistance de quelques granules seulement. La constance du nombre chromosomique serait la conséquence de la permanence du taux d'acides désoxyribonucléiques.

Le nucléole n'est pas un élément stable du noyau quiescent. Ses acides désoxyribonucléiques peuvent se disperser dans l'enchylème nucléaire et d'autre part il interviendrait dans la synthèse d'acide ribonucléique d'autant plus activement qu'il serait plus riche en acides désoxyribonucléiques. Son rôle ne doit donc pas être ramené à une simple participation de ses acides nucléiques mis en réserve à l'interphase à la constitution de régions chromatiques en prophase. La comparaison des noyaux quiescents et interphasiques montre que ce sont ces derniers qui renferment le moins d'acides désoxyribonucléiques dans leurs nucléoles.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude des cystolithes de* Ficus sycomorus. Note de M[lle] **Nicole Pireyre**, présentée par M. Raoul Combes.

Les cystolithes de *Ficus sycomorus* sont calcaires et silliceux et non uniquement silliceux comme le prétendait Kohl. Mais le calcaire, très instable, disparait rapidement dans les feuilles en inanition.

La plupart des cystolithes sont formés par des concrétions calcaires. Cependant, Kohn [1] signale des cystolithes uniquement siliceux chez les Combrétacées et chez *Ficus sycomorus* L. (Moracée). Dans une première Note, nous avons montré qu'il n'existe pas de cystolithes siliceux chez les Combrétacées, mais seulement des poils très particuliers dont l'évolution a été étudiée [2]. Le but de cette nouvelle Note est d'étudier le développement et la constitution des cystolithes de *Ficus sycomorus*.

Les feuilles des bourgeons de *Ficus sycomorus* sont protégées chacune par un capuchon stipulaire, caduc et conique, dans lequel on ne trouve jamais de cystolithes. Dans les très jeunes feuilles, encore incluses dans ce capuchon, quelques cellules épidermiques se distinguent de leurs voisines, par leur taille légèrement supérieure. Elles font saillie à l'extérieur et forment des poils courts (*fig.* 1) dont la membrane subit bientôt un épaississement terminal interne (*fig.* 2). Ce sont les futurs lithocystes. Chez les plus jeunes feuilles apparaît en effet, sur l'épaississement formé, une protubérance médiane ou non (*fig.* 3) qui pénètre à l'intérieur du lithocyste et constitue le pédicelle du futur cystolithe (*fig.* 4).

Contrairement à ce qu'on observe chez *Ficus elastica*, une même feuille adulte peut renfermer des cystolithes de différents âges : les uns jeunes et non calcifiés, les autres adultes formés d'un pédicelle et d'un corps globuleux volumineux (*fig.* 5 et 8).

1. Étude de la constitution des cystolithes. — *a. Action de* HCl *dilué.* — *Ficus sycomorus* est un arbre très rare en France et qui n'existe dans aucun des jardins botaniques auxquels nous nous sommes adressée. Les échantillons étudiés proviennent du Liban où il est par contre très fréquent. L'action de HCl a été étudiée dès réception des échantillons, c'est-à-dire deux jours après la cueillette. HCl provoque une forte effervescence chez les cystolithes adultes et laisse apparaître une trame tout à fait comparable à celle de *Ficus elastica* (*fig.* 10 et 11). Cependant la même expérience répétée quelques jours plus tard, provoque une effer-

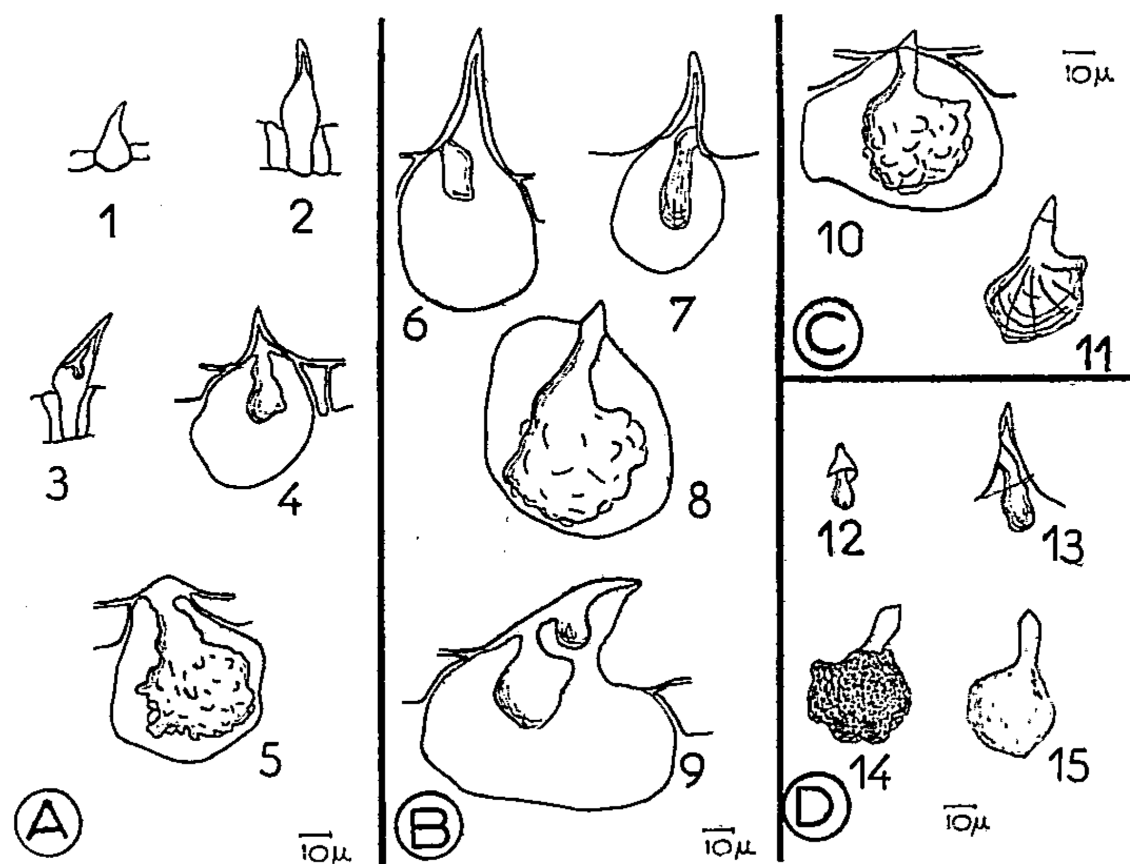
---

(1) *Anatomisch-physiologische Untersuchung de Kalksalze und Kieselsaüre in der Pflanze*, Marburg, 1889.

(2) N. Pireyre, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 742.

vescence moins forte, et même très souvent il n'y a plus aucune action avec HCl.

Il semble donc que les cystolithes de *Ficus sycomorus* sont calcaires et non uniquement siliceux. Mais leur calcaire très instable disparaît rapidement quand les feuilles sont en inanition. Cette instabilité du calcaire et la présence de cystolithes jeunes non encore pourvus de calcaire peuvent expliquer l'interprétation de Kohl.



A. — *Évolution des cystolithes :* 1, cellule épidermique transformée en poil; 2, poil ayant subi un premier épaississement terminal interne; 3 et 4, cystolithes jeunes; 5, cystolithe adulte.

B. — *Figures montrant des cystolithes à différents stades trouvés dans une même feuille :* 6 et 7, cystolithes jeunes; 8, cystolithe adulte; 9, cystolithe double.

C. — *Action de* HCl *sur les cystolithes adultes :* 10, cystolithe adulte avant la décalcification; 11, même cystolithe après la décalcification.

D. — *Microincinération des cystolithes à différents stades :* 12 et 13, cystolithes jeunes; 14, cystolithe adulte; 15, même cystolithe après décalcification; il est alors réduit à un fin voile silicaté.

b. Microincinération. — Les cystolithes ne sont jamais biréfringents. Le calcaire s'y trouve donc sous forme amorphe. Le jeune poil, qui donnera le lithocyste, est d'abord biréfringent car il est constitué de cellulose. Mais il perd cette biréfringence à mesure que sa membrane s'imprègne de silice.

c. Étude de la trame. — L'acide phosphorique iodé, le rouge Congo et le rouge de ruthénium montrent que la trame possède des composés pecto-cellulosiques. Ces composés sont difficilement visibles dans le pédicelle qui ne se colore que très faiblement, probablement à cause de sa forte imprégnation de silice.

2. Conclusion. — Contrairement à ce qui est indiqué par Kohl, les cystolithes de *Ficus sycomorus* ne sont pas constitués par de la silice

pure mais par un mélange de calcaire amorphe et de silice comme ceux de *Ficus elastica.* Ils se forment dans des poils à membrane siliceuse, poils qui régressent à mesure que les cystolithes grossissent. La vitesse d'évolution n'est pas la même pour tous les cystolithes d'une même feuille, comme c'est le cas chez *Ficus elastica,* aussi y trouve-t-on des stades différents les uns des autres. Le pédicelle est constitué par des composés pecto-cellulosiques fortement imprégnés de silice. La trame également pecto-cellulosique est incrustée d'un fin voile silicaté. Elle est recouverte de calcaire, amorphe et instable, qui disparaît lorsque les feuilles sont en inanition.

MYCOLOGIE. — *Sur le comportement des haplontes de plusieurs basidiomycètes dans les phénomènes de diploïdisation.* Note de Mme **Paule Terra**, présentée par M. Roger Heim.

L'auteur a étudié les phénomènes de diploïdisation chez vingt espèces d'Homobasidiés, et a observé un parallélisme entre la *diploïdisation simple* et le *phénomène de Buller* dans le comportement des haplontes : un haplonte qui ne se laisse pas diploïdiser par un autre haplonte compatible ne se laisse pas davantage diploïdiser par le diplonte compatible.

En culture pure, la diploïdisation du mycélium primaire d'un Basidiomycète peut se réaliser soit sous l'action d'un autre mycélium primaire compatible avec lui, soit sous l'action d'un mycélium secondaire. Ce second mode de formation découvert par A. H. R. Buller (1) dans *Coprinus radiatus* Fr. a été retrouvé dans d'autres espèces du genre *Coprinus* par différents auteurs. De plus, M. Noble (2) l'a signalé chez *Typhula Trifolii,* et H. P. Papazian (3) chez *Schizophyllum commune* Fr. Mais, seul, A. Quintanilha (4), s'adressant à des races géographiques interfertiles, put faire l'analyse génétique de la descendance des fructifications obtenues sur le mycélium diploïdisé de *Coprinus radiatus* Fr., et démontrer que l'on retrouvait dans le mycélium diploïdisé un des noyaux du mycélium secondaire diploïdisant.

Récemment, utilisant la même méthode que Quintanilha, nous avons prouvé la possibilité de la diploïdisation d'un mycélium primaire par un mycélium secondaire (*phénomène de Buller*) chez *Cytidia flocculenta* Fr., *Leucoporus brumalis* Pers. et *Schizophyllum commune* Fr. Mais nous n'avons pu faire cette étude génétique pour un certain nombre d'autres espèces,

(1) *Researches on Fungi,* 4, 1931, p. 187.
(2) *Ann. Bot.,* 2e série, 1, 1937, p. 67-98.
(3) *Bot. Gaz.,* 112, 1950.
(4) *Bol. Soc. Broteriana,* 2e série, 13, 1938-1939, p. 425-486.

soit parce que celles-ci ne fructifiaient pas en culture pure, soit parce que nous ne possédions pas pour chacune deux souches interfertiles.

Les confrontations entre haplontes compatibles et entre haplontes et diplontes ont été faites sur des disques gélosés en boîtes de Pétri.

Pour chaque espèce nous avons étudié le comportement d'un représentant au moins de chaque groupe de polarité.

Dans certaines confrontations de deux haplontes compatibles, les anses d'anastomose n'apparaissent que sur l'un des myméliums primaires, toujours le même. C'est ce phénomène que Brodie a étudié chez *Cyathus stercoreus* (5) et auquel il a donné le nom de *diploïdisation unilatérale*. D'après nos observations l'haplonte qui n'acquiert pas de boucles en présence d'un haplonte compatible n'en acquiert pas davantage en présence du diplonte compatible. Nous avons rencontré ces myméliums particuliers chez *Lentinellus ursinus* (Fr.) où quatre monospermes sur sept ne se laissent pas diploïdiser, chez *Mycena flavoalba* (Fr.) et *Stereum Chailletii* (Pers.).

Mais, souvent, comme l'a remarqué Brodie chez *Cyathus stercoreus*, certains haplontes n'ont pas un comportement franchement unilatéral : leur culture présente des boucles, mais beaucoup plus tardivement que les autres monospermes de la même espèce. Ainsi chez *Stereum purpureum* (Pers.), si, sous l'action d'un haplonte ou du diplonte compatibles, quatre monospermes sont diploïdisés rapidement, deux ne le sont que lentement. De même chez *Marasmius rotula* Scop., *Marasmius androsaceus* (L.), *Mycena hæmatopus* (Pers.), *Mycena amicta* (Fr.), *Poria mucida* (Pers.) sensu Bourdot, *Irpex fuscoviolaceus* Fr., certains myméliums primaires sont diploïdisés beaucoup plus lentement que d'autres.

Enfin, chez une souche de *Leucoporus brumalis* (Pers.), nous avons rencontré six monospermes qui se laissent diploïdiser rapidement, trois lentement, et deux pas du tout; chez *Crinipellis stipitarius* (Fr.), sur les quatre haplontes expérimentés, deux sont rapidement transformés en mymélium secondaire, un n'acquiert des boucles que tardivement, l'autre se comporte unilatéralement.

Dans d'autres cas, tous les myméliums primaires étudiés ont présenté des anses d'anastomose à la périphérie de leur culture. Il en est ainsi pour 19 haplontes d'une autre souche de *Leucoporus brumalis* (Pers.), pour huit de *Clitocybe lituus* (Fr.), espèce tétrapolaire selon R. Kühner (inédit), pour les six monospermes d'une souche de *Cytidia flocculenta* Fr., pour quatre de *Marasmius scorodonius* Fr., et pour les deux haplontes considérés de chacune des trois espèces bipolaires suivantes : *Polyporus*

(5) H. J. Brodie, *Ann. J. Bot.*, 35, 1948, p. 312-320.

marginatus Fr., *Coriolus hirsutus* (Wulf.), et *Peniophora setigera* (D. C.).

Dans toutes les confrontations que nous avons effectuées nous avons observé un parallélisme parfait entre le comportement d'un haplonte donné vis-à-vis d'un haplonte compatible et son comportement en présence du diplonte compatible.

Nous avons aussi tenté de diploïdiser les mycéliums primaires de quelques espèces par le diplonte incompatible. Aucune diploïdisation « illégitime » ne s'est produite chez *Leucoporus brumalis* (Pers.), *Clitocybe lituus* (Fr.), *Stereum purpureum* (Pers.) et chez une souche de *Schizophyllum commune* Fr. Par contre des anses d'anastomose sont apparues dans certaines confrontations chez une autre souche de *Schizophyllum commune* et chez une de *Cytidia flocculenta* Fr.

Enfin, nous venons de constater que des haplontes européens non luminescents de *Panus stipticus* (Bull.) se transforment en diplonte luminescent en présence d'un mycélium secondaire luminescent d'origine américaine. Nous pensons qu'ici aussi il y a eu diploïdisation du mycélium primaire par le mycélium secondaire.

En effet, nous ne croyons pas à la possibilité d'une invasion par le diplonte du territoire déjà occupé par l'haplonte, car chez les monospermes à comportement unilatéral et dans les cas très nombreux où les haplontes n'ont pas été diploïdisés par des diplontes incompatibles, nous n'avons jamais observé une telle invasion.

PHYSIQUE VÉGÉTALE. — *Sur l'ouverture des stomates d'*Aponogeton distachyus *L. dans les solutions acides par imbibition protoplasmique.* Note de M. **Igor Mouravieff**, présentée par M. Roger Heim.

Les stomates isolés d'*A. d.*, contrairement à ce qu'on pouvait supposer, s'ouvrent dans les solutions acides de pH 3,5 environ. On montre que l'absorption de l'eau, due à l'imbibition protoplasmique, peut se faire dans les solutions acides de mannitol contre les gradients de concentration. La « force » de rétention de l'eau par cette imbibition peut atteindre 5-6 atm.

Dans un Mémoire en cours de publication (1) nous montrons que, contrairement à ce qui a été décrit pour diverses espèces, les stomates d'*Aponogeton distachyus* L. s'ouvrent largement dans les solutions acides de pH 3,5 environ, pourvu que les solutions ne soient pas toxiques pour les cellules. Il a paru intéressant de déterminer la force d'aspiration de l'eau qui semble aussi se retrouver chez les stomates d'autres espèces.

Les coupes paradermales de feuilles d'*Aponogeton distachyus* ayant les stomates fermés, sont d'abord placées pendant 20 mn sur une solution de man-

(1) I. Mouravieff, *Ann. de l'Université de Lyon*, 1954 (*sous presse*).

nitol ([2]) à diverses concentrations; ensuite le diamètre des stomates isolés est mesuré. Une partie des coupes sont transférées *sur* une solution tampon phosphate acide de pH 3,5 (6 mM $KH_2PO_4 + N/10$ HCl) contenant la même concentration de mannitol. Les coupes témoins sont également placées *sur* une solution de mannitol contenant la même dose de KH_2PO_4, mais sans acide et dont le pH est 5,4. Les deux lots de coupes sont maintenus alors 4 h à l'obscurité à 26°C. A la fin de l'expérience *les mêmes* stomates isolés sont mesurés une seconde fois dans les deux lots de coupes. Les résultats sont comparés aux premières mesures (Tableau I).

TABLEAU I.

Comportement des stomates isolés dans des solutions de phosphate monopotassique, avec ou sans acide chlorhydrique, additionnées de mannitol à diverses concentrations.

Tampon phosphate pH (3,5).	Variations du diamètre des stomates après 4 h de séjour (%).	Solution de phosphate monopotassique (pH 5,4).	Variations du diamètre des stomates après 4 h de séjour (%).
Sans mannitol.........	+ 15	Sans mannitol	0
Avec 0,1 M mannitol...	+ 6	Avec 0,1 M mannitol	− 1
» 0,2 » ...	+ 5	» 0,2 »	− 3
» 0,3 » ...	+ 4	» 0,3 »	− 3
» 0,4 » ...	+ 4	» 0,4 »	− 3
» 0,5 » ...	Altérations des cellules stomatiques	» 0,5 »	Plasmolyse

On voit tout de suite que, pour toutes les concentrations ne provoquant pas d'altérations, les stomates s'élargissent légèrement dans les solutions avec l'acide, tandis que dans les solutions témoins sans acide, il y a au contraire un léger rétrécissement qui indique que la déshydratation par le mannitol continue à se produire encore après les 20 mn du traitement préliminaire. L'élargissement des stomates dans les solutions plus acides se fait donc contre l'osmose.

Malheureusement, le gradient de concentration correspondant à la force d'aspiration de l'eau dans les solutions acides avec mannitol n'a pas pu être déterminé par suite de la lésion des cellules dans les solutions concentrées de mannitol dans le tampon. Aussi avons-nous tenté de l'évaluer d'une autre manière au cours d'une seconde série d'expériences.

([2]) D'après Burström ce corps présente des avantages dans les mesures osmotiques d'une certaine durée, par suite de sa pénétration extrêmement faible. Toutefois, dans les expériences de courte durée nous avons utilisé aussi les solutions de glucose.

Les coupes sont également partagées en deux lots. Le lot témoin est maintenu 4 h à l'obscurité à 26° sur de l'eau bi-distillée contenant 6 mM de KH_2PO_4. Le second lot est maintenu 4 h dans les mêmes conditions sur la solution acide qui contient 6 mM de KH_2PO_4 et une quantité de HCl suffisante pour donner une solution de pH 3,5. Au bout de ce temps on mesure une seconde fois les mêmes stomates isolés, dans les deux lots, on place les coupes pendant 20 mn sur des solutions de glucose à diverses concentrations. On fait une troisième mesure de la largeur des stomates (Tableau II). Ici encore, les stomates maintenus sur la solution additionnée d'acide montrent, par rapport aux témoins, une nette augmentation de la résistance à la déshydratation par les solutions de glucose.

Tableau II.

Comportement des stomates dans les solutions de glucose après un séjour de 4 h sur les solutions de phosphate.

Solutions expérimentales.	Variations du diamètre des stomates après 4 h (%).	Concentration de la solution de glucose.	Diminution du diamètre des stomates (%).
Tampon phosphate (pH 3,5)	+15	0,20 M	−10,7
		0,25	−16,5
		0,30	−18,3
Solution de phosphate monopotassique (pH 5,4).	0	0,20	−3
		0,25	−6
		0,30	−7,6

Si l'on cherche parmi les concentrations du glucose dans ce tableau, celle qui, par l'action déshydratante, ramène le diamètre des stomates à la valeur qu'il avait avant l'expérience, on trouve que c'est la solution d'environ 0,22 M, correspondant à une pression osmotique de 6 atmosphères qui est la plus proche.

La « force » de rétention de l'eau des stomates ouverts dans la solution acide, se trouve donc de 6 atmosphères supérieure à celle des mêmes stomates au début de l'expérience et à celle des témoins.

L'absorption d'eau observée dans la solution tampon acide, par rapport aux témoins, ne nous paraît pas d'ordre osmotique parce que nous n'avons pu déceler d'hydrolyse de l'amidon et il nous semble impossible que la cellule ait pu absorber suffisamment de K pour élever sa valeur osmotique de 6 atmosphères.

D'ailleurs, dans les solutions ne contenant que de l'acide acétique très dilué, les stomates s'élargissent également.

CYTOLOGIE. — *Étude cytologique des segments internes des cellules visuelles de quelques Batraciens Anoures.* Note de Mlle **Nina Carasso**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Matériel et technique. — Notre étude a porté sur le segment interne des cellules visuelles de *Rana temporaria*, *R. esculenta* et *Alytes obstetricans*. Les résultats obtenus par colorations électives sur matériel fixé ont été vérifiés par des colorations vitales effectuées *in vitro* sur des rétines conservées dans le milieu suivant : liquide provenant de la centrifugation de broyat de têtards dans de la solution de Ringer, 1 vol; solution de Ringer, 3 vol.

Partie distale du segment interne. — On sait que dans la partie distale du segment interne se trouve une formation nommée ellipsoïde.

Levi (1914), chez la Salamandre, avait localisé dans l'ellipsoïde les mitochondries des cellules visuelles (1). Cette opinion a été récemment confirmée par les images obtenues en microscopie électronique par Sjöstrand, 1953 (2) et par les travaux d'Elfvin (1953) (3) sur les bâtonnets du Cobaye.

Nous avons obtenu des résultats analogues dans les cellules visuelles des Anoures précédemment cités : les colorations à la fuschine anilinée d'Altmann, à l'hématoxyline de Regaud ou de Heidenhain, et surtout la coloration de Benda au violet cristal après fixation au liquide de Benda ou au Flemming non acétifié nous ont révélé la présence de granules mitochondriaux dans l'ellipsoïde des cellules visuelles. De même les imprégnations argentiques suivant la technique de Galiano, sur matériel fixé au formol et coupé à congélation, et les colorations vitales *in vitro* au vert Janus B de Grübler.

Cependant, certaines différences peuvent être observées entre ellipsoïdes des cônes et des bâtonnets : 1° sur coupes fixées et colorées, les mitochondries des cônes ont des affinités tinctoriales beaucoup plus marquées que celles des bâtonnets et apparaissent souvent franchement colorées alors qu'aucune structure n'est visible, sur la même coupe, dans l'ellipsoïde des bâtonnets; 2° l'ellipsoïde des cônes contient, outre les mitochondries, une enclave lipidique arrondie située à un niveau variable. Autour de cette dernière se situent de gros granules très chromophiles,

(1) *Anat. Anz.*, 47, 1914, p. 192.
(2) *Nature*, 171, 1953, p. 30-31.
(3) *Exp. Cell Research*, 5, 2, 1953, p. 554-556.

visibles par les colorations de Mallory, de Dominici, etc. et qui semblent de constitution chimique un peu différente de celle des mitochondries dispersées dans l'ellipsoïde.

Ces différences traduisent sans doute le fait que les transformations chimiques auxquelles participent les mitochondries ne sont pas identiques dans les deux sortes de photorécepteurs. Les recherches histochimiques de Berger et Segal, 1949 ([4]), détectant des caroténoïdes dans l'ellipsoïde des cônes (et dans leur enclave lipidique), mais non dans celle des bâtonnets, appuient cette manière de voir.

Partie proximale du segment interne. — Dans le cytoplasme compris entre l'ellipsoïde et le noyau de la cellule visuelle s'étend une zone fortement basophile, située surtout contre le bord proximal de l'ellipsoïde. Le bleu de toluidine, dans la technique de Dominici, sur des préparations fixées au Bouin-Hollande ou au Helly, colore fortement cette région; de même la thionine dans la technique de Greenfield pour la mise en évidence des corps de Nissl. La zone basophile sous-ellipsoïdale est également colorée, dans des cellules conservées dans le milieu nutritif dont nous avons donné la composition, par le bleu brillant de crésyle (oxazine) et par l'azur de méthylène II (thiazine), le premier de ces colorants donnant les images les plus nettes.

Cette zone est mise en évidence d'une manière très constante, par les techniques indiquées ci-dessus, dans les cônes comme dans les bâtonnets. Son bord proximal épouse le contour distal de l'ellipsoïde. Son bord distal est irrégulier et se situe à un niveau variable du cytoplasme du segment interne; une traînée de substance basophile s'en détache souvent, qui traverse longitudinalement le cytoplasme jusqu'au noyau. La basophilie de cette zone et ses rapports topographiques avec le noyau suggèrent qu'elle pourrait représenter la substance de Nissl, dont l'existence, d'après certains auteurs ([5]), serait en rapport avec l'activité nucléolaire. Une étude au microscope électronique nous permettra sans doute, par comparaison avec d'autres travaux ([6]), de confirmer ou d'infirmer cette manière de voir.

Une autre hypothèse serait que le métabolisme de la substance basophile serait en relation avec celui du glycogène dans la cellule (*cf.* Bernhard, Gautier et Oberling, 1951) ([7]).

L'étude plus approfondie de ces diverses structures du segment interne des cellules visuelles et de leurs rapports réciproques est en cours.

([4]) *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 308-309.
([5]) M. L. Barr et E. G. Bertram, *J. Anat.*, 85, 2, 1951 p. 171-181.
([6]) F. Haguenau et W. Bernhard, *Exp. Cell Research*, 4, 2, 1953, p. 496-498.
([7]) *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 566-569.

NUTRITION. — *Effet de l'alcool éthylique sur la perte intestinale et sur la perte rénale d'azote au cours de l'inanition azotée.* Note de Mlle **Denise Hugot**, MM. **Jean Causeret** et **Michel Flanzy**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'alcool éthylique ne modifie pas la perte d'azote endogène intestinale. Par contre, son administration entraîne une élévation transitoire de la perte d'azote endogène rénale qui redevient, ensuite, très vite normale, même si l'administration d'alcool se poursuit. Il semble que cette élévation ne s'explique qu'en partie par un effet de « lavage » des déchets du catabolisme azoté présents dans le sang et dans les tissus.

Les recherches consacrées, jusqu'ici, à l'influence de l'alcool éthylique sur la perte azotée de l'organisme n'ont pas conduit à des résultats concordants.

D'après K. Miura (1) et A. Galamini (2), la substitution isodyname d'alcool à une partie des glucides de la ration se traduit, chez l'Homme et le Rat, par un bilan azoté moins favorable. D'autres expérimentateurs reconnaissent à l'alcool une action d'épargne sur les protides lorsque la ration est énergétiquement insuffisante (3). J. Mèlka (4) observe, chez l'Homme, que l'administration d'alcool, 15 heures après un repas pauvre en protéines, entraîne une élévation de la perte azotée urinaire ne dépassant pas celle que provoque l'administration de volumes d'eau identiques.

Nous avons repris l'étude du problème en suivant, *au cours du temps*, l'effet de l'alcool, du vin et de l'eau sur la perte azotée du Rat.

Durant 30 jours, 40 rats mâles de 200 à 300 g, répartis en 4 lots, reçoivent un régime ternaire à base d'*amidon* (50 %), de *saccharose* (32 %), d'*huile d'arachide* (12 %), de *mélange salin de Hubbel* (4 %), d'*agar-agar* (2 %) et de *vitamines*. Ce régime contient 40 mg d'azote pour 100 g.

Les études métaboliques commencent le sixième jour et comportent cinq périodes de cinq jours, au cours desquelles on détermine les ingesta et les excreta. A partir de la deuxième période, les boissons sont administrées à la dose quotidienne de 6 cm³ pour 100 g de poids corporel, en deux intubations :

lot I : pas de boisson (animaux témoins);

lot II : solution d'alcool éthylique de 10°;

lot III : vin rouge naturel de Treilles (Aude), de la récolte 1952, tirant 10,5°, et ramené à 10° par addition d'eau distillée;

lot IV : eau distillée.

L'azote fécal et l'azote urinaire sont déterminés par microkjeldahl.

---

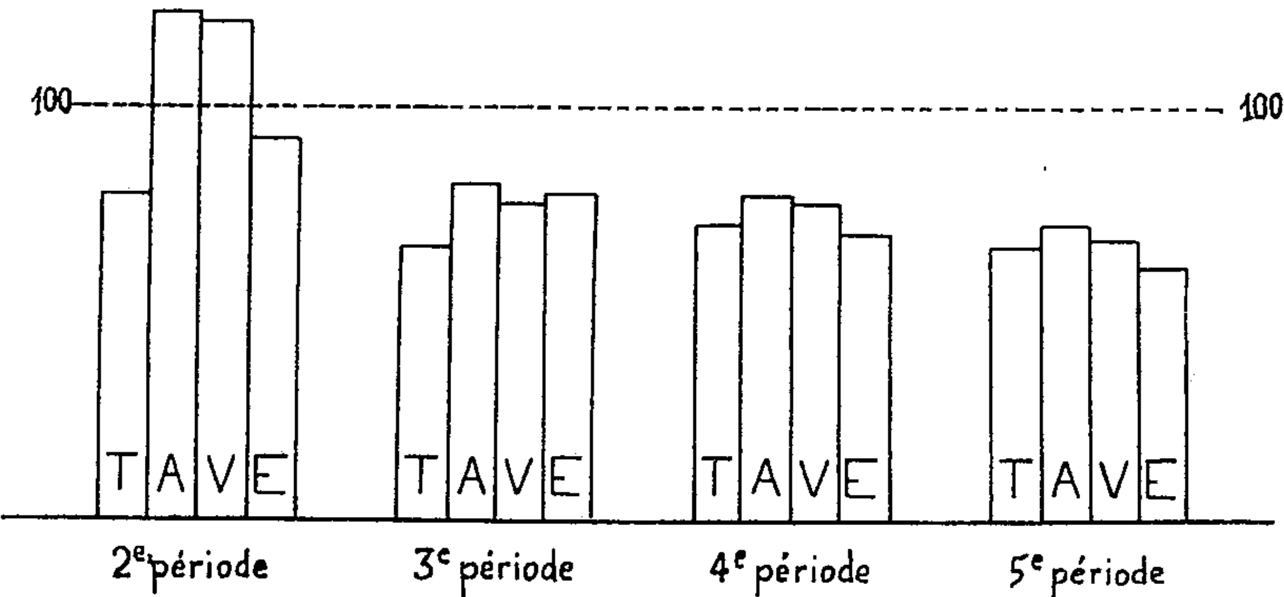
(1) *Ztschr. für Biol.*, 20, 1892, p. 137.

(2) *R. Ac. Naz. dei Lincei*, 7, 1928, p. 526.

(3) On trouvera une critique de leurs travaux dans E. F. Terroine et R. Bonnet, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 11, 1929, p. 1223.

(4) *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 518.

	N ingéré (mg/jour).	N fécal (mg/jour).	N urinaire (mg/jour).	N éliminé (mg/jour).	Balance azotée (mg/jour).
Lot I (témoins)					
1re période	4,48	15,28	43,51	58,79	−54,31
2e »	5,10	15,54	34,20	49,74	−44,64
3e »	4,54	14,64	28,77	43,41	−38,87
4e »	4,29	14,77	31,33	46,10	−41,81
5e »	4,40	13,07	28,93	42,00	−37,60
Lot II (alcool)					
1re période	5,17	15,91	44,23	60,14	−54,97
2e »	3,43	13,29	54,35	67,64	−64,21
3e »	4,36	13,88	36,08	49,96	−45,60
4e »	3,95	12,45	35,07	47,52	−43,67
5e »	3,62	12,89	32,09	44,98	−41,36
Lot III (vin)					
1re période	5,12	17,83	44,80	62,63	−57,51
2e »	2,91	16,92	54,18	71,10	−68,29
3e »	3,81	18,25	34,78	53,03	−49,22
4e »	4,05	16,19	34,69	50,88	−46,83
5e »	3,80	16,05	30,62	46,67	−42,87
Lot IV (eau)					
1re période	4,90	17,43	45,96	63,39	−58,49
2e »	5,27	17,52	42,16	59,68	−54,41
3e »	5,00	15,00	36,36	51,36	−46,36
4e »	4,80	14,83	32,10	46,93	−42,13
5e »	4,50	13,35	28,56	41,91	−37,41



Évolution de l'élimination azotée urinaire au cours du temps.
T = Témoins, A = Alcool, V = Vin, E = Eau.
L'élimination azotée urinaire de la première période (sans administration de boissons) a été posée conventionnellement égale à 100 pour chacun des quatre lots.

1° D'après le tableau, l'alcool éthylique (sous forme de dilution alcoolique ou de vin) ne modifie pas la perte intestinale d'azote endogène.

Par contre, il entraîne tout d'abord une nette élévation de la perte rénale d'azote endogène (1). Mais cette élévation est transitoire, elle disparaît pratiquement dans les quatrième et cinquième périodes (*voir* la figure).

2° Cette élévation transitoire de l'élimination azotée sous l'influence d'une dilution alcoolique ou du vin est supérieure à celle que provoque l'administration d'eau. Il ne semble donc pas qu'elle puisse s'expliquer par un simple phénomène physique de « lavage ».

GÉNÉTIQUE ÉVOLUTIVE. — *Conditions d'équilibre d'un couple d'allèles et supériorité des hétérozygotes*. Note de M. **Georges Teissier**, présentée par M. Louis Fage.

L'étude des populations expérimentales de Drosophiles montre que les valeurs sélectives des divers génotypes ne sont pas indépendantes de leurs fréquences. L'équilibre entre deux allèles n'implique pas que l'hétérozygote ait une valeur sélective supérieure à celle des deux homozygotes.

Les formules qui permettent de prévoir les variations qui s'observent, en une génération, dans les fréquences des différents allèles d'un même gène, font correspondre à chacun des génotypes présents dans la population une *valeur sélective* particulière, que mesure le nombre moyen de descendants laissés à la génération suivante par les représentants de ce génotype. Dans le cas le plus simple, Δp, variation de la fréquence de A d'une génération à la suivante, en l'absence de mutation et de sélection, est donnée par la relation :

$$\Delta p = pq\frac{(\sigma_1-\sigma_2)p+(\sigma_2-\sigma_3)q}{\sigma_1 p^2+2\sigma_2 pq+\sigma_3 q^2},$$

p étant la fréquence de A; q celle de a; σ_1, σ_2 et σ_3 les valeurs sélectives respectives de AA, Aa et aa, supposées les mêmes pour les deux sexes (1).

Il est bien établi que les σ peuvent varier très largement avec la nature et l'intensité des facteurs sélectifs auxquels est soumise la population considérée, et avec les conditions d'existence dans lesquelles elle se trouve placée. On sait aussi que ces paramètres dépendent de la nature des allèles par lesquels sont représentés d'autres gènes que ceux sur lesquels porte l'observation, mais on ignore, en revanche, presque complètement dans quelle mesure ils peuvent varier avec les fréquences des génotypes en présence. Faute d'information sur ce point essentiel, on admet qu'en général, l'évolution d'une population se fait à valeur sélective constante.

(1) Bien que le régime utilisé ne soit pas complètement privé d'azote, nous croyons pouvoir parler ici de la « perte azotée endogène », en raison de la faiblesse des quantités d'azote ingérées par rapport aux quantités éliminées.

(1) *Voir* par exemple : G. Teissier, *Revue Scientifique*, 82, 1944, p. 145-149.

Les conséquences de cette dernière hypothèse sont bien connues. Si elle est exacte et en l'absence de mutations, il ne peut exister d'équilibre stable entre A et *a*, pour des fréquences différentes de 0 et de 1, que si l'hétérozygote a une valeur sélective supérieure à celle de l'un et de l'autre des deux homozygotes. Cette conclusion est devenue classique et l'on tient souvent pour établi que le polymorphisme génétique, apparent ou caché des populations naturelles doit être expliqué essentiellement par la supériorité des hétérozygotes sur les homozygotes. Cette interprétation des faits serait probablement légitime, si les facteurs sélectifs, prédominants dans la nature, étaient toujours des facteurs physiques ou climatiques, dont l'action peut être indépendante de la densité de la population. Il n'en va pas nécessairement de même dans les cas fort nombreux où les équilibres sont conditionnés par les interactions des organismes, et, en particulier, lorsque la sélection est une conséquence de la concurrence pour la place et pour l'aliment. La confrontation de l'ensemble des résultats obtenus par une très longue étude des populations expérimentales de Drosophiles, montre en effet très clairement que leur évolution ne s'effectue pas à valeur sélective constante ([2]).

Pour trois des quatre gènes les plus soigneusement étudiés B, *e* et *se*, il n'a pas été possible de trouver un système de valeurs constantes pour σ_1, σ_2 et σ_3 qui puisse rendre compte de bout en bout de l'évolution d'une population mutante dans laquelle ont été introduites quelques Drosophiles de type sauvage. Qu'il s'agisse de B, qui finit toujours par disparaître totalement, de *se* ou de *e*, qui, après quelques dizaines de générations se stabilisent à un niveau sensiblement constant, les valeurs numériques des σ qui permettent d'ajuster la partie de la courbe correspondant aux fréquences les plus élevées du mutant, ne rendent que très imparfaitement compte de la fin de l'évolution de la population. L'ajustement fait pour les fréquences moyennes introduit des erreurs systématiques aux deux extrémités de la courbe, tout se passant comme si un même homozygote avait une valeur sélective plus élevée quand il est rare, que lorsqu'il est abondant.

Pour les populations renfermant le gène *vg*, dont la fréquence décroît à l'origine avec une extrême rapidité, un ajustement à σ constants de la plus grande partie de la courbe paraît possible, mais un test direct montre que la probabilité de survie des *vg.vg* est beaucoup plus grande quand la fréquence des œufs *vg.vg* est 0,25 que lorsqu'elle atteint 0,50.

Ces faits, que confirment indirectement les expériences de concurrence interspécifique faites sur différents insectes, ne permettent pas encore d'émettre une hypothèse sur la forme de la loi de variation des valeurs sélectives en fonction des fréquences des génotypes en présence. Mais l'équation donnée plus haut

([2]) Ph. L'Héritier et G. Teissier, *C. R. Soc. Biol.*, 117, 1934, p. 1049; 124, 1937, p. 880; G. Teissier, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 241 et 327; 224, 1947, p. 676 et 1788.

montre qu'il suffit de toute façon, pour qu'existent un ou plusieurs équilibres stables, que, pour $\sigma_1 \neq \sigma_2 \neq \sigma_3$, l'on ait $\sigma_2 > \sigma_3$, lorsque p est voisin de o et $\sigma_2 > \sigma_1$, lorsque p est voisin de 1; et que, pour $\sigma_2 = \sigma_1$ ou $\sigma_2 = \sigma_3$, l'on ait $\sigma_1 > \sigma_3$ pour p voisin de o et $\sigma_1 > \sigma_3$, pour p voisin de 1. Il suffit ainsi, pour que deux allèles puissent persister indéfiniment en présence l'un de l'autre, que l'hétérozygote ait une valeur sélective supérieure à celle de l'homozygote le plus abondant, condition qui peut être réalisée par des couples d'allèles pour lesquels l'hétérozygote est toujours intermédiaire entre les deux homozygotes; il suffit aussi pour un gène dominant, que la sélection favorise l'homozygote rare quel qu'il soit.

Ces résultats, essentiellement différents de ceux que l'on obtient en admettant la constance des valeurs sélectives, montrent qu'il est au moins imprudent de conclure de l'équilibre entre deux allèles à la supériorité de leur hétérozygote. Ils incitent à reprendre, sur de nouvelles bases, l'étude des conditions d'équilibre de plusieurs systèmes d'allèles.

BIOLOGIE. — *Influence de la rétention expérimentale de la soie sur la métamorphose de* Galleria mellonella (*L.*). Note (*) de M. **Paul Allegret**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les premiers essais de blocage du rejet de la soie réalisés chez *Galleria mellonella* (L.) (1) par cautérisation de la filière, nous ont montré qu'une étude systématique devait être entreprise, d'une part en fonction du moment où avait lieu ce blocage (la larve de *Galleria* tisse un important cocon avant la nymphose mais émet de la soie pendant toute sa vie larvaire) et d'autre part, en fonction de l'alimentation offerte aux larves (importantes variations quantitatives de l'émission de soie) (2).

Le blocage du rejet de soie a été réalisé dans tous ces essais par brûlure de la filière au moyen d'un électrocautère de très faible inertie thermique (fil de platine de 2/100 de millimètre sous 3 et 4,5 V) qui évite tout choc opératoire.

Nous ne donnerons ici que les résultats relatifs aux opérations effectuées au dernier âge larvaire.

Lorsque l'alimentation offerte aux larves à ce moment n'apporte pratiquement pas de protides (cire purifiée), la cautérisation peut être pratiquée dès le début du stade sans entraîner ni modification du comportement alimentaire ni changement dans l'évolution de la nymphose. Les témoins ne produisent d'ailleurs qu'une très faible quantité de soie et la rétention

(*) Séance du 25 janvier 1954.

(1) *Actes VIIe Congrès Seric. Intern.* Alès, 1948.

(2) *Comptes rendus* 233, 1951, p. 441.

ne se traduit chez les opérés que par quelques difficultés dans le rejet de l'exuvie nymphale et par une production plus abondante de méconium par le papillon.

Lorsque l'alimentation (cire d'abeille et pollen) comporte des substances azotées, la cautérisation de la filière, pratiquée au début du dernier stade, amène des modifications du comportement alimentaire. La larve opérée perd de l'appétit 36 ou 48 h après la cautérisation, au moment où les témoins émettent une importante quantité de soie, et des cas de cannibalisme sont observés chez les sujets groupés. La nymphose peut cependant se produire en temps normal.

Pour éviter toute modification du comportement nous n'avons bloqué que la soie correspondant à la construction du cocon en opérant les larves après la période d'alimentation. La rétention de soie effectuée à ce moment n'entrave pas la mue nymphale chez *Galleria* comme nous l'avons constaté lors des opérations homologues sur *Bombyx mori*. La presque totalité des sujets effectuent une mue nymphale, mais celle-ci est retardée (retard individuellement variable) et précédée d'un important rejet d'excrétas produits par les tubes de Malpighi. Ces excrétas très riches en urates apparaissent après le vidage du tube digestif trois jours après la cautérisation.

Les nymphes provenant de larves opérées poursuivent en général leur évolution mais les imagos sont souvent (40 à 60 % des sujets) incapables d'effectuer la mue imaginale et périssent à l'intérieur du tégument nymphal.

Des bilans azotés individuels (dosages de l'azote total des nymphes, de la soie et des excrétas) réalisés sur des sujets normaux et sur des opérés, ainsi que des dosages complémentaires sur les glandes séricigènes au moment de la cautérisation et trois jours plus tard, nous ont permis de préciser le rôle des glandes séricigènes et celui des tubes de Malpighi.

La cautérisation de la filière n'entrave pas immédiatement le fonctionnement des glandes séricigènes. Celles-ci continuent à accumuler de la soie, mais ne sont pas capables d'emmagasiner une quantité de sécrétion équivalente au cocon. Les tubes de Malpighi complètent quantitativement cette élimination en transformant en urates les substances qui auraient été rejetées sous forme de soie. Cette dégradation des acides aminés est plus lente que leur blocage sous forme de protéines complexes (soie). D'autre part les glandes séricigènes subissent une histolyse complète lors de l'évolution de la nymphe et libèrent alors dans le sang une importante quantité de soie. Cette masse protidique est transformée ici encore par les tubes de Malpighi et nous retrouvons son équivalent sous forme de méconium rejeté en supplément par les imagos.

Ainsi chez *Galleria*, les tubes de Malpighi remplacent les glandes séricigènes lorsque l'émission de soie n'est plus possible et ce rôle s'effectue

en deux temps : ils assurent d'abord à la larve un équilibre humoral compatible avec la mue nymphale et débarrassent ensuite la nymphe des protides excédentaires entreposés dans les glandes séricigènes. Une preuve supplémentaire du rôle joué par les tubes de Malpighi nous a été donnée par des expériences complémentaires réalisées par la technique des ligatures : une ligature tardive effectuée au niveau des tubes de Malpighi (abd. 5, Abd. 6) n'entrave pas l'apparition de la mue nymphale chez les témoins alors qu'elle entraîne la mort à l'état larvaire de tous les sujets à filière cautérisée.

Les glandes séricigènes et les tubes de Malpighi paraissent ainsi jouer des rôles complémentaires dans la régulation des facteurs protidiques du milieu humoral, régulation particulièrement importante et indispensable à l'approche de la nymphose.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'existence de deux catégories d'œufs dans la ponte globale du Phasme* (Clonopsis gallica *Charp.*). Note (*) de M. **André Voy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La ponte saisonnière de *Clonopsis gallica* Charp. hétérogène comporte 2 parties successives : 1°, une ponte estivale constituée d'œufs à développement court subissant une diapause prénatale et d'œufs à développement long soumis à deux diapauses, une première préblastodermique, une deuxième prénatale; 2°, une ponte automnale comportant uniquement des œufs de la deuxième catégorie.

Dans de précédentes recherches sur la biologie du *Clonopsis gallica* Charp. ([1]), j'avais déjà montré la grande variabilité du développement des œufs d'une même ponte et la nécessité de la rupture de la diapause pour qu'ils puissent éclore. L'étude systématique de la ponte globale de deux lots de femelles du même âge, issues d'une souche unique, au cours des années 1952 et 1953 m'a permis de préciser ces premiers résultats.

Ponte de 1952 (3 660 œufs provenant de 45 femelles). — Cette ponte a été divisée en trois lots de 1220 œufs comprenant chacun 231 œufs de juin, 560 de juillet, 264 d'août, 165 de septembre. Ces œufs, conservés dans une pièce à température variable (+ 32° C l'été à + 2° C l'hiver) depuis le jour de leur ponte jusqu'au début des expériences, ont subi du 5 au 18 janvier 1953 : le 1er lot, une température moyenne de — 7° C, le 2e, une température de + 2° C à + 18° C, le 3e, une température de + 23° C; ils ont été ramenés ensuite à la température de la pièce jusqu'à ce que les éclosions se produisent. Les œufs du 3e lot ont éclos au début de février, ceux du 2e au début de mars ceux du 1er au début d'avril. Les pour-cent d'éclosion

(*) Séance du 25 janvier 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1138.

ont été respectivement dans les trois lots, pour les œufs de juin (40 %, 36 %, 32 %), juillet (48 %, 48 %, 39 %), août (11 %, 2 %, 2 %), septembre (0 %, 0 %, 0 %); soit au total pour chacun des trois lots (31 %, 29 %, 24 %) provenant d'œufs à développement court (de 1re catégorie).

Le 3e lot a fourni une série supplémentaire faible d'éclosions automnales du 15 octobre au 30 novembre dont les pour-cent ont été respectivement pour les œufs de juin (9 %), juillet (6 %), août (18 %), septembre (5 %), soit 8 % du lot et au total pour les œufs de juin (41 %), juillet (47 %), août (18 %), septembre (5 %) et pour l'ensemble du lot (32 %). En définitive, les 3 660 œufs ont fourni 1159 éclosions (31 %) réparties sur la première année suivant la ponte.

De ces nombres on peut tirer les résultats suivants. Les variations thermiques vers le froid ou le chaud sont nécessaires au développement des œufs; ceux refroidis éclosent les derniers et en plus grand nombre; ceux réchauffés les premiers mais en plus petit nombre. Dans les trois lots, le pour-cent des éclosions printanières est maximum en juillet, faible en août, uniformément nul en septembre. Alors que les œufs refroidis ne donnent qu'une seule série d'éclosions printanières, les œufs réchauffés fournissent une 2e série automnale dont le maximum se situe en août (18 %). Il prouve que ces éclosions qui semblent tardives doivent être considérées, au contraire, comme des éclosions précoces d'œufs à développement long (de 2e catégorie). La chaleur a donc provoqué d'une part l'éclosion des œufs de la 1re catégorie, d'autre part la segmentation de ceux de la 2e catégorie, la séparation entre les deux catégories se trouve au début d'août.

Diapause. — Elle a été étudiée avec les pontes de 1953 et 1952 (reliquat).

Ponte de 1953 (4 072 œufs pondus par 50 femelles). — La ponte est maxima au cours de la 2e décade de juillet.

Le maximum des éclosions printanières correspond justement au maximum de la ponte; une relation entre les deux phénomènes paraît donc susceptible d'exister.

L'ouverture du chorion montre que les œufs de la 1re catégorie se développent aussitôt pondus et sans interruption pour donner un embryon complet au bout de quatre mois au maximum. Au 1er septembre 1953, cet embryon, entouré de son amnios, présente la tête appuyée contre l'opercule, le thorax contre le micropyle, l'abdomen recourbé sous le thorax et les appendices repliés entre ce dernier et l'abdomen. Dès maintenant, soumis à l'action du froid ou de la chaleur, il est susceptible d'éclore, sinon, il ne le fera qu'au printemps 1954. Il subit donc une diapause « prénatale » et la durée du développement embryonnaire « réel » est ainsi presque deux fois plus courte que celle du développement embryonnaire « apparent ». Ces œufs (de 1re catégorie) forment partiellement les lots quotidiens de ponte de la fin mai au début d'août. Ensuite, il n'y en a plus; la séparation entre

les deux catégories d'œufs se situe donc à ce moment-là. Les œufs à développement long (de 2e catégorie) formant le reste des pontes de mai, juin, juillet et la totalité de celles d'août, septembre et octobre, ne présentent au 1er décembre 1953 aucune trace de blastoderme; ils subissent donc une première diapause « préblastodermique ».

Ponte de 1952 (Reliquat : 69 %). — L'ouverture du chorion du reste des œufs de juin, juillet, et de la totalité de ceux d'août, septembre, montre que la plupart d'entre eux contiennent un embryon prêt d'éclore. Un certain nombre, traités par la chaleur, l'ont fait à l'automne dans un faible pourcentage. Ces œufs (de 2e catégorie) ont donc subi une 1re diapause « préblastodermique » et subissent en ce moment la 2e diapause « prénatale ». Ces 2 catégories d'œufs, dans les pontes de 1952 et 1953 se différencient très tôt; la 1re montre un chorion gris tacheté de blanc alors que la 2e présente au contraire un chorion brun foncé parsemé de taches noires.

En résumé. — L'éclosion des œufs du C. *gallica* ne se produit que si la diapause est rompue par les variations thermiques. Le froid allonge la durée apparente de la vie embryonnaire en donnant le pour-cent le plus élevé d'éclosions printanières, la chaleur le raccourcit au contraire en fournissant le pour-cent le plus faible, compensé par une 2e série moindre d'éclosions automnales. La ponte uniquement saisonnière, formée d'œufs capables de résister à des écarts de température de l'ordre de 40° C est hétérogène. Elle contient une portion estivale constituée d'environ 30 % d'œufs de la 1re catégorie (à diapause « prénatale » et 70 % d'œufs de la 2e catégorie (à diapauses « préblastodermique » et « prénatale »). La partie automnale contient seulement des œufs de la 2e catégorie. Une relation entre le rythme de la ponte et celui des éclosions printanières paraît susceptible d'exister.

BACTÉRIOLOGIE. — *Une espèce nouvelle de* Sporovibrio : Sp. ferroxydans (*n. sp*). Note de M. **Jacques Pochon** et Mlle **Huguette de Barjac**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Espèce nouvelle, autotrope, anaérobie stricte, réduisant les nitrates et oxydant le fer ferreux.

Au cours d'isolements de *Sporovibrio desulfuricans* à partir de la terre nous avons utilisé un milieu contenant à la fois de l'azote ammoniacal, de l'azote nitrique et un sel ferreux. Dans ces conditions l'association aux *Sporovibrio* de sulfatoréducteurs de bactéries réduisant les nitrates et oxydant le fer ferreux en hydrate ferrique, en anaérobiose, a été très fréquemment observée.

L'isolement de ces bactéries a été obtenu avec la technique générale

de séparation des anaérobies, à partir des cultures mixtes : milieu gélosé salin ammoniaco-nitrique, additionné de lactate de sodium (donateur d'hydrogène) et de sel ferreux, réparti en tubes profonds. A côté de colonies incolores, on en note de teinte allant du jaune au rouge brique; celles-ci sont prélevées et ensemencées sur milieu liquide (le même sans gélose).

Les souches pures obtenues présentent les caractères suivants :

Morphologie : Bâtonnets de 4 à 6 μ de long sur 1 μ de large, très fréquemment incurvés, mobiles, monotriches (cil le plus souvent polaire). Spores difficiles à mettre en évidence morphologiquement, rares, très petites. Les germes ne se colorent pas par la méthode de Gram.

Physiologie : Cultures thermorésistantes (résistent 20 mn à 75°; tuées en 10 mn à 90°). Anaérobies strictes.

La culture est nulle sur milieux usuels (bouillon...). Elle est possible sur milieux salins, l'azote étant fourni sous forme ammoniacale ou nitrique. NO_3 est réduit en NO_2 et, dans ce cas, en présence de fer ferreux, celui-ci est oxydé en hydrate ferrique. Divers donateurs d'hydrogène sont utilisables (lactate et pyruvate de sodium, glucose...). Les sulfates ne sont pas réduits. A noter que l'entretien des souches est difficile.

En raison de sa morphologie et de ses propriétés, nous proposons pour ce germe le nom de *Sporovibrio ferroxydans* (n. sp.) Un nouveau groupe est donc à créer dans le genre *Sporovibrio* où n'étaient connus que des réducteurs de sulfates.

De plus nous avons ainsi mis en évidence, dans le sol, une triple corrélation entre réduction de SO_4, de NO_3 et oxydation du fer en anaérobiose (celle-ci étant considérée comme l'apanage des ferrobactéries, et en aérobiose seulement).

D'autres germes du sol, aérobies facultatifs (en cours d'étude), associés aux *Sp. desulfuricans*, ont les même propriétés en anaérobiose.

Enfin des bactéries fréquentes dans le sol, comme *E. coli* et des anaérobies telluriques (telle *W. perfringens*, avec le galactose comme donateur d'hydrogène), réductrices de NO_3 en NO_2 sont également oxydantes du fer en anaérobiose. Le couplage de cette réduction et de l'oxydation du fer serait donc assez général.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 50 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 FÉVRIER 1954.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE, puis DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur ERNEST ESCLANGON, *Membre de la Section d'Astronomie*, par M. **JEAN CHAZY**.

L'Académie des Sciences a eu la douleur de perdre le 28 janvier dernier le Doyen de sa Section d'Astronomie, M. **ERNEST ESCLANGON**, qui fut Directeur de l'Observatoire de Paris, professeur d'Astronomie à la Faculté des Sciences, et qui est décédé à Eyrenville, en Dordogne, auprès de Bergerac, à l'âge de 77 ans.

Ernest Esclangon était né à Mison (Basses-Alpes), non loin de Sisteron, le 17 mars 1876; il fut élève au collège de Manosque, et alla en Mathématiques Spéciales au lycée de Nice, où il eut comme camarade notre Confrère M. Paul Montel. Il fut élève à l'École Normale supérieure en 1895, agrégé de Mathématiques en 1898 et, après quelques mois de service militaire, débuta dans la carrière astronomique en 1899 à l'Observatoire de Bordeaux, construit sur la rive droite de la Garonne, à Floirac.

A l'Observatoire de Floirac, il fit partie du Service méridien, puis en 1905 fut chargé du Service équatorial : son Directeur, qui était Correspondant de notre Académie, Georges Rayet, mourut en 1906 et fut remplacé par M. Luc Picart, aujourd'hui notre Confrère. Esclangon passa une Thèse de doctorat en 1904 sur les fonctions quasi-périodiques, c'est-à-dire les fonctions qui se présentent dans la théorie des perturbations et dans tous les problèmes où interviennent des causes périodiques dont les effets, par réaction mutuelle, ne sont pas simplement des effets additifs.

Parallèlement à ses travaux d'observatoire, il fut chargé à la Faculté des Sciences de Bordeaux, en 1902, du Cours de Mécanique rationnelle puis, comme maître de conférences et professeur-adjoint, d'un Cours de Calcul différentiel et de Géométrie infinitésimale. A l'Institut colonial

de Bordeaux, il fit une dizaine d'années des cours de Construction et de Climatologie.

Dans toutes les besognes quotidiennes de l'astronomie, Esclangon était ponctuel et précis, avec une tendance à la généralisation. De 1909 à 1911, il fit un travail sur l'intensité de la pesanteur à Paris et dans le Sud-Ouest de la France. Dans le but de réaliser un mouvement de rotation uniforme, même quand ce mouvement commande une puissante lunette astronomique, Esclangon a été conduit à formuler une théorie générale de la régulation des phénomènes et à cette conclusion : Un bon régulateur doit être en équilibre indifférent sous le régime normal, et instable par rapport aux écarts infiniment petits à ce régime.

En 1914, Esclangon fut attaché à la Commission d'Artillerie navale de Gâvres, près de Lorient, et étudia scientifiquement le problème du repérage par le son des canons ennemis : il fut le premier à indiquer, dans une Note communiquée au Service géographique de l'Armée le 22 septembre 1914, le principe de la méthode du repérage par le son et les moyens physiques de réaliser cette méthode. Il mit en évidence, si la vitesse du projectile est supérieure à la vitesse du son, les caractères qui séparent l'onde de choc et l'onde de bouche : la première, voisine de la surface d'un cône ayant pour sommet le projectile en mouvement et limitant à son intérieur un volume analogue au sillage d'un bateau, la seconde, qui se développe en sphères concentriques successives ayant pour centre la bouche du canon. Et en 1916 il fonda le repérage sur les enregistrements de l'onde de bouche : la méthode était débarrassée des graphiques représentant les ondes de choc des canons des différents calibres; elle était devenue simple, rapide, précise. En 1918, il fut appelé au Sous-Secrétariat de la défense sous-marine pour coordonner les études techniques et scientifiques de la guerre sous-marine. Après 15 années passées à l'Observatoire de Floirac, et quatre années de recherches tournées vers la guerre, Esclangon était considéré comme un savant aux idées claires, curieux de bien des choses étrangères à l'Astronomie, et comme un réalisateur efficace.

Le 15 janvier 1919, il était nommé Directeur de l'Observatoire de Strasbourg, et professeur d'Astronomie à la Faculté des Sciences. Malgré les besognes de la reconstitution et du rajeunissement de l'Observatoire, sa production scientifique ne se ralentit pas. Il publie l'ensemble des résultats qu'il avait obtenus dans le mouvement des projectiles et au sujet des ondes produites par ceux-ci. Il s'intéressait aux différentes conceptions de la notion de temps, et aux définitions du temps. Il fut de ceux qui, comme Paul Painlevé, accueillirent avec une certaine réserve la théorie de la Relativité, et qui en fait rendirent service à cette théorie, dont les partisans furent amenés à améliorer et consolider les bases.

Il étudia les zones de silence autour d'une explosion, la synchronisation électrique des pendules, la dissymétrie mécanique et optique de l'espace, et ses relations avec le mouvement absolu de la Terre, avec le phénomène des marées; il étudia encore le mouvement des projectiles d'artillerie autour de leurs centres de gravité, l'amélioration des observations méridiennes; il observa nombre d'éclipses de Soleil, et insista sur les difficultés d'une observation précise. Il avait réuni à l'Observatoire de Strasbourg une équipe d'astronomes et de chercheurs laborieux, dont l'un, notre Confrère M. André Danjon, fut son successeur à Strasbourg et à Paris.

En 1929, quand Henri Deslandres prit sa retraite, Esclangon fut nommé comme lui Directeur des deux Observatoires de Paris et de Meudon; il fut élu membre de notre section d'Astronomie le 25 novembre 1929, il fut nommé professeur d'Astronomie à la Sorbonne en 1930, et peu après membre du Bureau des Longitudes. Nous l'avons connu dans ces différentes qualités ou fonctions. Malgré la charge de l'administration des deux observatoires, il entreprit des recherches nouvelles. Lors de la découverte de la planète Pluton en 1930, il donna une méthode pour déterminer la position et l'orbite d'une planète inconnue, par trois observations. Une de ses réussites fut l'installation de l'horloge parlante de l'Observatoire de Paris, qui aujourd'hui sur 150 lignes donne l'heure au centième de seconde à 16 millions de Parisiens par an. Bien qu'il fût peu porté par nature à voyager hors de France, son autorité était grande dans les Congrès d'Astronomie et les Commissions internationales. Il avait participé aux Congrès de Leyde en 1928, de Cambridge (Massachusetts) en 1932. Au Congrès qui se tint à Paris en 1935, il fut élu pour trois ans Président de l'Union astronomique internationale et présida encore le Congrès de Stockholm en 1938. Il prit part pendant la dernière période à un grand nombre d'études et de discussions sur la construction et l'installation de l'Observatoire de Haute-Provence, auprès de Forcalquier, sous le ciel le plus pur de France, à 50 km de Mison.

On arrivait aux années 1938, 1939, aux menaces de guerre, puis à la guerre, puis à l'occupation allemande. A ce moment, privés presque de communications avec l'extérieur, le travail scientifique en France, le travail de nos séances continuaient comme au ralenti : Esclangon fut Président de l'Académie des sciences pendant l'année 1942. Il parvint à défendre le fonctionnement de l'Observatoire de Paris, mais malgré ses efforts l'ennemi enleva un astronome israélite en 1943, et d'autre part fit des constructions sur les deux terrasses de l'Observatoire de Meudon.

Depuis sa retraite en 1946, nous l'avons vu moins souvent à nos séances; il prolongeait ses séjours dans le domaine où il s'était installé auprès de Bergerac, et dans sa maison de Mison. Bien qu'ayant connu quelque chose du monde, il était resté attaché à son village natal et aux paysages

de son enfance. D'autre part, malgré sa curiosité, son affabilité de méditerranéen, une surdité croissante lui rendait les conversations difficiles. Il s'intéressa aux satellites artificiels, que certains astronomes songent à lancer autour de la Terre, aux conditions de la vie humaine sur ces satellites, et sur les trajectoires s'écartant de la Terre à une distance de l'ordre du rayon. Quand récemment les avions de plus en plus rapides « franchirent le mur du son », il intervint pour faire remarquer que l'expression est mal choisie, et que d'ailleurs ses travaux de la première guerre mondiale restent valables : dans la dernière publication que nous avons reçue de lui, il indique comment ces travaux peuvent s'appliquer à de nouvelles échelles de vitesses.

Lundi dernier la population du village de Mison a accompagné son cercueil de la maison natale au cimetière; dans la neige, les personnalités locales et régionales ont évoqué les travaux du savant et, devant des témoins qui ne pouvaient être trompés, les qualités et la simplicité de l'homme. L'Académie des sciences s'associe au deuil de ses compatriotes, et à la douleur de sa famille, de sa femme et de sa fille.

PHYSIOLOGIE. — *Thioprivation et charge en radicaux sulfhydriles et en mucopolysaccharides de la substance fondamentale du tissu conjonctif.* Note de MM. **Léon Binet**, **François Cottenot** et **Pierre Tanret**.

L'abondance de la substance fondamentale du conjonctif en mucopolysaccharides sulfatés (acide mucoïtine et chondroïtine-sulfurique) nous a incités à rechercher les modifications que la thioprivation pouvait apporter à la répartition de ces acides et des radicaux sulfhydriles dans cette substance.

On ne peut réaliser directement un régime thioprive. Nous avons donc utilisé un régime aussi pauvre que possible en acides aminés soufrés, et nous y avons ajouté une faible dose d'indol, les sulfhydriles disponibles sont ainsi utilisés aux fins de sulfo-conjugaison, et sont détournés de leur métabolisme normal, technique précédemment utilisée par L. Binet et G. Wellers [1].

En pratique, le régime de base est celui préconisé par White et Jackson [2] : caséine 6 g; saccharose 15 g; amidon de riz 50 g; saindoux 25 g; mélange salin d'Osborne et Mendel 4 g; cellulose 7 g/100 g de ration, levure de bière 0,4 g/100 g; huile de foie de morue 0,1 g/100 g.

La dose d'indol ajoutée est de 0,5 %.

---

(1) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 34, 1952, p. 115.

(2) *J. Biol. Chem.*, 111, 1935, p. 507.

Les animaux sont des rats blancs adultes, mâles de 150 g, issus de notre élevage standardisé.

Ils ont été divisés en trois lots : l'un de témoins soumis au régime normal, les deux autres mis au régime thioprive pendant 8 et 15 jours.

Chaque animal subit deux biopsies cutanées, la première avant la mise en expérience, la seconde, au dernier jour de régime.

Les fragments prélevés sous anesthésie générale sont immédiatement placés à — 15° C, à l'obscurité, sans aucun liquide fixateur, conditions indispensables pour éviter la disparition des radicaux sulfhydriles. Une coupe à congélation permet l'étude de ces radicaux, selon la technique de M. Chevremont et J. Frédéricq (3); le fragment restant est fixé au formol puis inclus à la paraffine. Les coupes seront colorées au bleu de toluidine pour caractériser les mucopolysaccharides acides.

Chez les animaux témoins, les sulfhydriles sont également répartis dans toute l'étendue de la substance fondamentale du derme. Le bleu de toluidine ne montre que la métachromasie normale des granulations des mastocytes, dont l'aspect est normal.

Après huit et, plus encore, après quinze jours de régime, les sulfhydriles ont disparu de la substance fondamentale. Le derme est le siège d'une métachromasie diffuse et franche. Les mastocytes sont triplés ou quadruplés de volume, leurs granulations débordent la cellule et diffusent le long des espaces interfibrillaires.

Toutes ces anomalies disparaissent en 6 à 8 jours après cessation du régime. Elles persistent après addition pendant 8 jours au régime de 1 % de sulfate de soude, elles disparaissent par addition de cystéine.

Il semble donc que la thioprivation entraîne une disparition rapide des sulfhydriles de la substance fondamentale et que la présence de ces radicaux soit indispensable à un métabolisme correct des mucopolysaccharides. Ils semblent en particulier nécessaires à l'utilisation périphérique du contenu des mastocytes.

THÉORIE DES SURFACES. — *Sur les surfaces dérivables relativement à une règle de multiplication hypercomplexe.* Note (*) de M. **Maurice Fréchet.**

S'appuyant sur les résultats analytiques de sa Note précédente (1), l'auteur définit les surfaces « dérivables relativement à une règle R » de multiplication hypercomplexe, puis les surfaces « dérivées de celles-ci relativement à R ». Il distingue parmi les surfaces dérivables, les surfaces « paraanalytiques » et, parmi ces dernières, les surfaces « exponentielles » (toujours relativement à R). Et il signale quelques unes des propriétés de ces familles de surfaces.

(3) *Arch. Biol.*, 54, 1943, p. 589.

(*) Séance du 1er février 1954.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1053.

Définitions. — Nous dirons qu'*une surface* S *est dérivable relativement à une règle de multiplication*

$$(\mathrm{R}) \qquad f_k . e_r = \sum_{k=1}^{3} a_{krh} f_h \qquad (k = 1, 2, 3;\ r = 1, 2),$$

si S *possède au moins une représentation paramétrique*

$$X = X(u, v), \quad Y = Y(u, v), \quad Z = Z(u, v)$$

telle que la fonction hypercomplexe

$$\Phi(w) = X(u, v) f_1 + Y(u, v) f_2 + Z(u, v) f_3$$

soit une fonction de la variable hypercomplexe

$$w = u e_1 + v e_2$$

dérivable relativement à R [1] sur le domaine D (fini ou infini) de définition de $\Phi(w)$ dans le plan des u, v.

La « dérivée de $\Phi(w)$ relativement à R », $\Phi'(w)$ définit elle-même une surface S'

$$X = L(u, v), \quad Y = M(u, v), \quad Z = N(u, v)$$

qui sera appelée *surface dérivée de* S *relativement à la règle* R. C'est là *une notion géométrique* que nous croyons *entièrement nouvelle* et qui nous semble intéressante.

THÉORÈME. — *Pour toute surface dérivable relativement à une règle* R, *on peut, par un choix de coordonnées convenable, ramener son équation à l'une des formes canoniques du tableau ci-après.*

TABLEAU I.

Équations des surfaces dérivables canoniques.

I. $Z = 0$ (plan);

II. $\begin{cases} \mathrm{II}_a, \mathrm{II}_b : F(X, Y) = 0 & \text{(cylindre)}; \\ \mathrm{II}_c : F(X, Y) = 0,\ F(X, Z) = 0 & \text{(courbe)}; \end{cases}$

III. $a(X) + b(Y) = c(Z)$ (a, b, c, non constants);

IV. $Z = \alpha(X)\beta(Y) + \gamma(X)$ [$\beta(Y)$ non constants, $\alpha(X) \not\equiv 0$];

V. $Z = \alpha(X)Y^2 + \beta(X)Y + \gamma(X)$ (lieu de paraboles à plans parallèles);

VI. $a(Z) = U(X, Y)$, avec $\dfrac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y^2} = 0$;

VII. $Z = K(X, Y)$.

Surfaces paraanalytiques. — En appelant ainsi une surface dont au moins une représentation paramétrique correspond à une fonction hypercomplexe dérivable *indéfiniment*, relativement à une même règle R, on vérifie facilement en

se reportant au tableau figurant dans notre dernière Note, que l'équation trop générale d'une surface du type VII devient, quand on assujettit la surface à être paraanalytique, du type assez particulier

$$aZ - bX = F(Y)$$

(puisque c'est l'équation d'un *cylindre*).

Pour certaines raisons (exposées dans un Mémoire ultérieur plus détaillé), nous appellerons surfaces *ordinaires* celles qui peuvent se ramener par un changement linéaire et biunivoque de coordonnées à l'une des formes canoniques de III à VI.

Théorème. — *Toutes les surfaces dérivables (ordinaires) relativement à une même règle* R *vérifient une même équation aux dérivées partielles du troisième ordre entre ses coordonnées, équation qui est linéaire par rapport aux dérivées du troisième ordre et polynomiale relativement aux dérivées d'ordre* 1 *et* 2.

Une même surface S dérivable relativement à une règle R, non seulement a, pour des axes donnés, une infinité de représentations paramétriques, mais une infinité de celles-ci correspondent à des fonctions $\Phi(w)$ dérivables relativement à R.

Théorème. — *Quand* S *n'est pas une surface cylindrique, on passe d'une de ces fonctions dérivables à une autre (donc d'une des représentations paramétriques de* S *correspondantes à une autre) par une transformation linéaire et biunivoque des variables de la forme* $w_1 = cw + w_{10}$, $(c \neq 0)$, c'est-à-dire

$$u_1 = a + cu, \qquad v_1 = b + cv.$$

(Quand S est cylindrique, d'autres formes de transformation sont possibles.)

A chacun des systèmes de valeurs de a, b, c, $(c \neq 0)$, correspond une fonction $\Psi(w_1)$, transformée de $\Phi(w)$ et, par suite, une surface dérivée S_1 de S. Il y a donc une *infinité de surfaces*, S_1 *dérivées d'une même surface dérivable* S *et ces surfaces* S_1 *sont* (quand S est non cylindrique), *les homothétiques* de l'une quelconque d'entre elles ([2]).

Surfaces exponentielles relativement à une règle R. — Nous appellerons ainsi toute surface *dérivable* relativement à R qui *coïncide avec l'une de ses surfaces dérivées* relativement à R.

On en obtient de très simples en assujettissant une fonction $\Phi(w)$ dérivable relativement à R à coïncider avec sa dérivée $\Phi'(w)$ relativement à R et en formant l'équation de la surface correspondant à $\Phi(w)$. Dans le tableau qui suit, on a d'abord indiqué pour chaque règle canonique à partir de III, l'équation la plus générale obtenue ainsi; la seconde équation n'est qu'*un exemple* choisi parmi les autres surfaces exponentielles obéissant à la même règle.

([2]) En considérant une translation comme une homothétie dégénérée.

TABLEAU II.

Equations de certaines surfaces « exponentielles » relativement aux règles canoniques.

I. $\begin{cases} I_a : X = 0, \quad Y = \alpha \quad \text{(droite)}; \\ I_b : X = Y = 0 \quad \text{(droite)}; \end{cases}$

II. $\begin{cases} II_a, II_b : \beta Y - \alpha X = 0 \quad \text{(plan)}; \\ II_c \quad : \dfrac{X}{\alpha} = \dfrac{Y}{\beta} = \dfrac{Z}{\gamma} \quad \text{(droite)}; \end{cases}$

III. $\begin{cases} \gamma XY = \alpha\beta Z \quad \text{(paraboloïde hyperbolique)}; \\ Z = KX^a Y^b \quad (a + b \neq 1); \end{cases}$

IV. $\begin{cases} Z = a e^{\frac{Y}{X}} \quad \text{(conoïde)}; \\ Z = X[\alpha \log Y + \beta X^r + \gamma] \quad (r \neq 0); \end{cases}$

V. $\begin{cases} Y^2\alpha^2 + \delta X^2 - 2\alpha^2 XZ = 0 \quad \text{(cône du second degré)}; \\ Z = \alpha(X)Y^2, \end{cases}$
[mais où $\alpha(X)$ *est* une fonction *convenablement choisie*, solution d'une certaine équation fonctionnelle].

VI. $\begin{cases} \beta^2 X^2 = \alpha^2(Y^2 + Z^2) \quad \text{(cône du second degré)}; \\ Z = (X^2 + Y^2)^q e^{r \operatorname{arctg}\frac{Y}{X}} \quad \left(q \neq \dfrac{1}{2}\right). \end{cases}$

VII. $\begin{cases} X = Y = 0 \quad \text{(droite)}; \\ X = a_1, \quad Y = a_2 \quad \text{(droite)}. \end{cases}$

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Application de la méthode des variables topographiques à l'étude des mouvements fluides non-permanents.* Note de M. **Dimitri Riabouchinsky.**

Rappel de quelques applications de la méthode des variables topographiques aux mouvements permanents des fluides compressibles ou incompressibles. Nouvelle extension de cette méthode à des mouvements non-permanents.

On désigne avec Maxwell les méthodes des variables d'Euler et de Lagrange respectivement comme méthodes « statistique » et « historique ». On peut convenir (¹) de nommer la méthode des variables φ, ψ, t ou φ, ψ_1, ψ_2, t, (φ étant le potentiel des vitesses, ψ la fonction de courant, ψ_1, ψ_2 les fonctions de courant dans l'espace et t le temps) méthode « paramétrique ». Cette nouvelle méthode permet de tracer directement les lignes de courant et de suivre leurs transformations les plus compliquées dans le temps.

Nous commencerons par établir les conditions auxquelles doivent satisfaire

(¹) D. Riabouchinsky, *Sur un problème d'Hydrodynamique* (Congrès International de Mathématiques, Zürich, 1932).

les fonctions $x=f_1(\varphi, \psi, t)$; $y=f_2(\varphi, \psi, t)$ pour qu'elles puissent définir des écoulements bidimensionnels irrotationnels *non-permanents* d'un fluide parfait incompressible. En posant $w=\varphi+i\psi$, on peut admettre, évidemment, que

$$z=x+iy=\Phi(a_1 w, a_2 w, \ldots, a_{n-1} w, a_n)=f_1(\varphi, \psi, t)+if_2(\varphi, \psi, t),$$

les coefficients a_k étant des fonctions du temps seul. Les composantes u, v de la vitesse q et les conditions d'incompressibilité et d'irrotationnalité sont définies par les équations

$$u=\mathrm{D}\frac{\partial x}{\partial\varphi}=\mathrm{D}\frac{\partial y}{\partial\psi},\qquad v=\mathrm{D}\frac{\partial y}{\partial\varphi}=-\mathrm{D}\frac{\partial x}{\partial\psi},\qquad \mathrm{D}=\left(\frac{\partial x}{\partial\varphi}\frac{\partial y}{\partial\psi}-\frac{\partial x}{\partial\psi}\frac{\partial y}{\partial\varphi}\right)^{-1}=q^2;$$

$$\frac{\partial u}{\partial\varphi}+\frac{\partial v}{\partial\psi}=0,\qquad \frac{\partial u}{\partial\psi}-\frac{\partial v}{\partial\varphi}=0.$$

Nous considérerons maintenant le cas des jets gazeux tridimensionnels, subsoniques, soniques ou supersoniques, presque linéaires, *non permanents*, en complétant les équations paramétriques des écoulements correspondant *dermanents*, que nous avons démontrées antérieurement (²) et dont nous conservons les notations.

En posant

$$w_\nu=\varphi_1+\varkappa a(a_{1\nu}\psi'_1+a_{2\nu}\psi'_2),\qquad \overline{w}_\nu=\varphi_1-\varkappa a(a_{1\nu}\psi'_1+a_{2\nu}\psi'_2),$$

où $a_{1\nu}=\cos\beta_\nu$, $a_{2\nu}=\sin\beta_\nu$, on peut écrire

$$x_1=\varphi_1-\alpha\sum_\nu\sum_\mu \mathrm{A}_{\nu\mu}[\mathrm{F}_\nu(w_\nu)+\mathrm{F}_\nu(\overline{w}_\nu)],$$

$$y_1=\psi'_1+\alpha\varkappa a\sum_\nu\sum_\mu \mathrm{A}_{\nu\mu}a_{1\nu}[\mathrm{F}_\nu(w_\nu)-\mathrm{F}_\nu(\overline{w}_\nu)],$$

$$z_1=\psi'_2-\alpha\varkappa a\sum_\nu\sum_\mu \mathrm{A}_{\nu\mu}a_{2\nu}[\mathrm{F}_\nu(w_\nu)-\mathrm{F}_\nu(\overline{w}_1)].$$

Les fonctions F_ν sont des fonctions arbitraires de w et $\overline{w}_1$ des constantes β et des fonctions du temps seul $\mathrm{A}_{\nu\mu}$. Ces dernières ne sont que partiellement arbitraires, étant liées par la condition que le mouvement reste à tout moment *presque linéaire*. α est un paramètre suffisamment petit pour qu'on puisse négliger les membres ayant comme facteur une puissance de α supérieure à la première, $a^2=\mathrm{M}^2-1$ où M est le nombre de Mach. Selon que le mouvement est subsonique, sonique ou supersonique il faut poser dans ces formules $\varkappa^2a^2=-a^2$, o ou $+a^2$.

Les composantes $u=u_1q_1$, $v=v_1q_1$, $w=w_1q_1$ de la vitesse q, sont définies par les équations

$$u_1=\left(\frac{q}{q_1}\right)^2\frac{\partial x_1}{\partial\varphi_1},\qquad v_1=\left(\frac{q}{q_1}\right)^2\frac{\partial y_1}{\partial\varphi_1},\qquad w_1=\left(\frac{q}{q_1}\right)^2\frac{\partial z_1}{\partial\varphi_1}.$$

(²) *Publ. Scient. Techn. Minist. Air*, n° 157, Paris, 1939.

Nous terminerons cette étude en précisant quelques remarques, faites antérieurement ([1]), ([2]), sur la transformation subie par l'équation de pression dans le passage aux coordonnées topographiques.

En conservant la désignation $\partial/\partial t$ pour la dérivation partielle par rapport au temps dans le système des variables d'Euler (x, y, z, t), nous conviendrons de désigner par $\delta/\delta t$ la dérivation partielle par rapport au temps dans le système des variables $(\varphi, \psi_1, \psi_2, t)$. L'équation de pression (que nous prendrons sous sa forme générale, fluide compressible et mouvement tridimensionnel) peut être exprimée, dans ce système de variables, comme suit :

$$\int \frac{dp}{\rho} - \mathrm{U} + \frac{1}{2}[(u-u')^2+(v-v')^2+(w-w')^2] - \frac{1}{2}(u'^2+v'^2+w'^2) = f(t),$$

où $u' = (\delta x/\delta t)$, $v' = (\delta y/\delta t)$, $w' = (\delta z/\delta t)$ sont les composantes de la vitesse de déplacement du point géométrique déterminé par l'intersection d'une surface équipotentielle $\varphi = c$ et des surfaces de courant $\psi_1 = c_1$, $\psi_2 = c_2$.

Si le mouvement du fluide est permanent par rapport à un système d'axes mobiles, les surfaces équipotentielles et les deux surfaces de courant se déplaçent sans se modifier avec ces axes; la vitesse (u', v', w') se confond dans ce cas, en chaque point, avec la vitesse $(\overline{u}, \overline{v}, \overline{w})$ d'entraînement et l'on obtient l'équation de pression dans le mouvement relatif irrotationnel permanent. Cette équation peut donc être interprétée comme exprimant, dans le cas général d'un mouvement irrotationnel non permanent, que la vitesse $(u'; v'; w')$ joue, en quelque sorte, en chaque point de l'espace, le rôle de *vitesse d'entraînement locale*. Cette remarque peut avoir une répercussion dans d'autres domaines de la Physique.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie le tome XXVI, première série des *Œuvres d'Euler*, publiées par la Société Helvétique des sciences naturelles.

M. **Harlow Shapley** adresse en hommage à l'Académie trois fascicules : 1° *One hundred and seventh annual report of the Director of the Astronomical Observatory of Harvard College for the year ending september* 30, 1952; 2° *Note on the distribution of RR Lyræ variables;* 3° *Magellanic clouds.* VI. *Revised Distances and Luminosities.* VII. *Star Colors and Luminosities in Five Constellations*, en collaboration avec Mme Virginia McKibben Nail.

M. **Louis Royer** adresse en hommage à l'Académie le texte de la thèse qu'il a présentée en 1928 à la Faculté des Sciences de Strasbourg : *Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle des cristaux d'espèces différentes*, et une série de tirages à part des travaux qu'il a publiés depuis 1924.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Émile Miège** est élu Correspondant pour la Section d'Économie rurale, en remplacement de M. *Philibert Guinier*, élu Membre de la Section.

DÉSIGNATIONS.

M. **Albert Caquot** est désigné pour représenter l'Académie à l'inauguration de l'Exposition consacrée à **Lazare Carnot** et à sa famille, qui aura lieu au Lycée Carnot, le 18 février 1954.

CORRESPONDANCE.

M. **Henri Simonnet** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par le décès de M. *Emmanuel Leclainche*.

L'Académie est informée de la constitution, à Carcassonne, d'un Comité pour célébrer, par l'érection d'un buste, le Centième anniversaire de la naissance de **Paul Sabatier**.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Introduction à la Géométrie non euclidienne par la méthode élémentaire*, par Gustave Verriest.

2° Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. XL. *Économétrie. Paris*, 12-17 *mai* 1952.

3° Göteborgs Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälle. *Reports of the Swedish Deep-Sea Expedition* 1947-1948. Edited by Hans Pettersson. Vol. III. *Physics and Chemistry*, Fasc. II.

4° National Institute of Oceanography, Wormley (Angleterre). *Annual Report of the National Oceanographic Council* 1952-1953.

5° Service des Mines du Cameroun. *Carte géologique de reconnaissance à l'échelle du* 1/500 000e, et *Notice explicative sur la feuille Banyo*, par Pierre Koch.

6° Direction des Mines et de la Géologie de l'Afrique équatoriale française. *Carte géologique de reconnaissance à l'échelle du* 1/500 000ᵉ, et *Notice explicative sur la feuille Bangassou-Ouest*, par J.-L. MESTRAUD.

7° *Acta phytotherapeutica* (Amsterdam). Vol. I, n° 1.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les algèbres à inverse continu.* Note (*) de M. LUCIEN WAELBROECK, présentée par M. Jean Leray.

Nous définissons une catégorie importante d'algèbres, que nous appelons « à inverse continu ». Elle généralise d'une manière naturelle celle des algèbres de Banach. Nous montrons qu'une partie importante de la théorie des algèbres de Banach peut être appliquée à celle des algèbres à inverse continu.

1. Soit A une algèbre localement convexe, séparée complète, commutative et à élément unité sur les complexes. Nous dirons que A est *à inverse continu* (à i. c.) si son élément unité a un voisinage dont tous les éléments sont inversibles, l'application de a sur a^{-1} étant continue pour $a = 1$. Des raisonnements classiques montrent que l'ensemble des inversibles d'une algèbre à i. c. est ouvert et que a^{-1} est continu pour tout a inversible.

Tout élément d'un algèbre à i. c. est régulier [1]. En effet, $(a-z) = -z(1-a/z)$ est inversible quand z est grand, puisque $1 - a/z$ est alors voisin de 1 ; l'ensemble des inverses est borné, puisque a^{-1} est continu.

L'on sait que toute algèbre de Banach est à i. c. Celle des fonctions analytiques, dans la topologie de L. Van Hove [2], l'est également. Ainsi d'ailleurs que celle des séries formelles à coefficients dans une algèbre à i. c.

2. Soit A une algèbre à i. c, s un idéal maximal de A. *L'algèbre* A/s *est l'algèbre des complexes :*

L'idéal s est fermé, puisqu'il est maximal, et puisque l'ensemble des inversibles est ouvert. A/s est algébriquement un corps, et topologiquement une algèbre localement convexe séparée. Nous aurons démontré le résultat requis si nous montrons que A/s est un corps topologique, que a^{-1} est continu dans A/s [*cf.* [3]]. Mais la continuité de a^{-1} dans A/s découle de celle de a^{-1} dans A.

3. I. Gelfand [4] dans la théorie des algèbres de Banach, et A. Beurling [5] dans un cas plus particulier, ont introduit une semi-norme continue très

(*) Séance du 25 janvier 1954.

[1] L. WAELBROECK, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 556.

[2] *Bull. Acad. Belgique*, 38, 1952.

[3] L. WAELBROECK, *Bull. Acad. Belgique*, 38, 1952.

[4] *Mat. Sbornik*, 51, 1941.

[5] *Sur les intégrales de Fourier absolument convergentes et leur application à une transformation fonctionnelle*, (*IX*ᵉ *Congrès des Mathématiques scandinaves*, Helsingfors, 1938).

importante, la *norme spectrale*. Elle peut être définie dans toute algèbre à i. c :

Soit N *un ensemble de semi-normes continues, définissant la topologie de* A.

$$h(a) = \sup_{n \in N} \overline{\lim_{r \to \infty}} [n(a^r)]^{\frac{1}{r}} = \max_{z \in \mathrm{sp}\, a} |z|$$

est une semi-norme continue, définie sur A, *et telle que* $h(ab) \leq h(a)\, h(b)$. La démonstration de ce fait ne diffère pas essentiellement de celle de Gelfand.

4. Une partie importante de la théorie des algèbres de Banach, et notamment les résultats principaux de Gelfand ne dépend que de l'étude des idéaux maximaux de A, et de la norme spectrale. Elle se généralise à la théorie des algèbres à inverse continu.

5. Considérons une fonction, $f(a)$, définie sur un voisinage de l'élément a_0 de A, et à valeurs dans A. Elle a une dérivée de Lorch au point a_0, égale à $f'(a_0)$, si à toute semi-norme continue, n, correspond une semi-norme continue n', telle que

$$\frac{n[f(a_0+h)-f(a_0)-hf'(a_0)]}{n'(h)} \to 0$$

lorsque h tend vers zéro.

Une fonction définie sur un ouvert y est *holomorphe au sens de Lorch* si elle est dérivable en chaque point de cet ouvert.

On définit de même des dérivées partielles de Lorch, des fonctions holomorphes de n variables. L'on généralise ainsi des notions introduites par E. R. Lorch ([6]) dans la théorie des algèbres de Banach.

Le calcul symbolique ([1]) joue un rôle important dans l'étude de ces fonctions :

L'ensemble D^* des éléments de A^n dont le spectre est compris dans D est ouvert, si D est une partie ouverte de l'espace à n dimensions complexes. Nous savons définir $f(a_1, \ldots, a_n)$ pour tout $(a_1, \ldots, a_n)$ de D^*, si f est holomorphe sur D. La fonction ainsi définie est holomorphe sur D^*.

Ce résultat permet de démontrer divers théorèmes, relatifs aux fonctions holomorphes de Lorch.

TOPOLOGIE. — *Enveloppes d'une famille à un paramètre de variétés de dimension* $n-1$ *dans un espace de dimension* n. Note (*) de M. **Pierre Boughon**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soient k un corps de caractéristique p, quelconque, T une indéterminée sur k.

Soient K une extension de k, Δ un domaine universel pour K; on suppose que K est parfait.

(6) *Trans. U. S. Math. Soc.*, 54, 1943.

(*) Séance du 25 janvier 1954.

Toutes les variétés que l'on étudie sont définies dans Δ^n.

Définition. — Nous considérerons ici une famille $\mathcal{F}$ de diviseurs à un paramètre d'équation $F = 0$, où $F \in k[T][X_1, X_2, \ldots, X_n] = k[T][X_i]$ satisfaisant aux conditions suivantes : 1° F est irréductible sur $k[T]$, 2° $F \notin k[T][X_i^p]$; 3° $F \notin k[T^p][X_i]$.

L'équation $f = 0$ du diviseur générique de $\mathcal{F}$ est obtenue en remplaçant T par t, transcendant sur K, dans l'équation $F = 0$; un diviseur de $\mathcal{F}$ est obtenu en spécialisant t en $t_0 \in K$.

Les précautions prises (K parfait et les conditions 1°, 2° et 3°) entraînent que le diviseur générique V_t de $\mathcal{F}$ n'a pas de composantes multiples : les $\partial f/\partial X_i$ ne sont pas tous nuls, $\partial f/\partial t$ n'est pas nul.

Définition. — On appelle enveloppe $\mathcal{E}$ de la famille de diviseurs $\mathcal{F}$ tout cycle rationnel sur K, dont toute composante irréductible E possède la propriété suivante : soit $\sum_1^q a_i . Y_i = E.V_t$: il existe un Y_i, au moins, tel que E et V_t soient tangents en un point générique de Y_i sur $\overline{K(t)}$.

Lorsque k est de caractéristique non nulle, l'exemple très simple de la famille de droites $X_1 - T.X_2 = 0$ qui sont tangentes à toutes les courbes dont une équation homogène est $\varphi(\xi_1, \xi_2, \xi_3^p) = 0$, montre que la situation est plus compliquée qu'en caractéristique nulle.

Recherche de l'enveloppe. — Cherchons s'il est possible de trouver un diviseur W dépendant du paramètre t, d'équation $g = 0$, avec $g \in k[t][X_i]$ tel que le cycle obtenu par élimination de t entre les équations

$$f(X_i, t) = 0 \quad \text{et} \quad g(X_i, t) = 0$$

fasse partie de l'enveloppe.

L'enveloppe E, si elle existe, peut être définie par ce procédé : Soit Y le cycle $V_t.E$; soit W_1 un diviseur algébrique sur $k(t)$, contenant Y et que, par ailleurs, nous soumettons à la condition supplémentaire de n'être pas tangent à V_t en presque tout point de Y.

W_1 peut n'être pas défini sur $k(t)$; mais le diviseur $W = \sum_{i=1}^q W_i$ où les W_i sont les conjugués de W_1 sur $k(t)$, est défini sur $k(t)$, contient Y et est non tangent à V_t en presque tout point de Y.

Soit $R(X_i)$ le résultant, par rapport à t, des deux polynomes f et g.

La condition de contact entre le diviseur générique V_t et le diviseur d'équation $R = 0$ s'écrit au terme d'un calcul classique :

$$f_t(X_i, t).[f_{X_r}(X_i, t).g_{X_s}(X_i, t) - f_{X_s}(X_i, t).g_{X_r}(X_i, t)] = 0,$$

les deux relations $f(X_i, t) = 0$ et $g(X_i, t) = 0$ *étant satisfaites.*

Désignons d'une façon générale par (φ, ϖ) l'idéal de $k(t)[X_i]$ engendré par les polynomes φ et ϖ de cet anneau.

La condition de contact se décompose en deux :

1° *Il existe un entier m tel que :* $f_t^m \in (f, g)$.

Supposons g choisi de manière que cette condition soit satisfaite : il existe φ et ψ appartenant tous les deux à $k(t)[X_i]$ et tels que $f_t^m = \varphi . f + \psi . g$.

On a donc $(f, f_t^m) \in (f, g)$ et l'ensemble algébrique de l'idéal (f, f_t) contient celui de l'idéal (f, g).

2° *Il existe un nombre entier m tel que* $(f_{x_r} . g_{x_s} - f_{x_s} . g_{x_r})^m \in (f, g)$.

Distinguons deux cas : *a. la caractéristique* $p = 0$: la condition précédente exprime le contact des deux diviseurs V_t et W en presque tout point de leur cycle intersection. Or, on a fait l'hypothèse que W a été choisi de manière à n'être pas tangent à V_t en presque tout point de Y. Cette seconde condition ne nous donne donc aucune solution nouvelle.

b. La caractéristique n'est pas nulle : la condition (2) est satisfaite en choisissant : $g \in k[t][X_i^p]$, car tous les g_{x_i} sont nuls.

Supposons que : $g \notin k[t][X_i^p]$. Le diviseur W admet alors, en presque tout point, une variété linéaire tangente d'équation : $\sum_{i=1}^{n} (X_i - x_i) . (\partial g / \partial x_i) = 0$ et la condition (2) exprime encore le contact de V et W le long de Y. Or, on a fait l'hypothèse que W a été choisi de manière à n'être pas tangent à V_t en presque tout point de Y.

En résumé : En caractéristique zéro, l'ensemble algébrique dont une équation est obtenue par élimination de t entre les équations $f = 0$ et $f_t = 0$ contient l'enveloppe E,

En caractéristique $p \neq 0$, tout ensemble algébrique dont une équation est obtenue par élimination de t entre les équations $f = 0$ et $f_t = 0$ d'une part, $f = 0$ et $g = 0$ où $g \in k[t][X_i^p]$ d'autre part, contient l'enveloppe E.

On peut en caractéristique $p \neq 0$ préciser ce résultat. Supposons que $g \in k[t][X_i^p]$ et que $g \notin k[t^p][X_i^p]$ et considérons dans l'espace Δ^{n+1} les deux diviseurs d'équation

$$f(X_i, t) = 0 \quad \text{et} \quad g(X_i, t) = 0.$$

Soit (x_i, t) un point générique d'une composante arbitraire de leur cycle intersection. Chacun des diviseurs admet en ce point une variété linéaire tangente d'équation

$$\sum_{i=1}^{n} (X_i - x_i) \frac{\partial f}{\partial X_i}(x_i, t) + (T - t) \frac{\partial f}{\partial t}(X_i, t) = 0,$$

$$(T - t) \frac{\partial g}{\partial t}(X_i, t) = 0.$$

Chaque composante du cycle projection du cycle intersection appartient donc à l'enveloppe.

Le raisonnement précédent montre en outre, qu'il suffit de choisir arbitrairement $g \in k[t][X_i^p]$ et $g \notin k[t^p][X_i^p]$, pour obtenir une enveloppe autre que celle provenant de l'élimination de t entre $f = 0$ et $f_t = 0$.

GÉOMÉTRIE. — *Groupe de transformations qui laissent invariante une connexion infinitésimale.* Note de M. **Shoshichi Kobayashi**, présentée par M. Joseph Pérès.

On montre que dans certains cas importants le groupe des transformations qui laissent invariante une connexion infinitésimale est un groupe de Lie.

1. Les notations et les définitions sont celles de notre Note précédente (1). Soit E une variété fibrée à groupe structural de Lie G. Nous dirons que E est de *type* S, si à toute transformation différentiable φ sur la base B correspond un automorphisme bien déterminé $\tilde{\varphi}$ de E dont la projection est φ. Si E est de type S, une transformation φ de B induit un automorphisme $\tilde{\varphi}$ de E, par suite un automorphisme ${}^*\tilde{\varphi}$ de *E (variété fibrée principale à gauche). Puisque sa différentielle $d{}^*\tilde{\varphi} : T({}^*E) \to T({}^*E)$ commute avec la translation gauche par $T(G)$, elle définit l'application de l'espace $T({}^*E)/G$ sur lui-même, que nous noterons encore par $d{}^*\tilde{\varphi}$. Supposons que E soit munie d'une connexion infinitésimale $\Gamma : T(B) \to T({}^*E)/G$. Nous dirons qu'une transformation $\varphi : B \to B$ laisse invariante la connexion Γ, si $\Gamma \circ d\varphi = d{}^*\tilde{\varphi} \circ \Gamma$. Désignons par $A(E, \Gamma)$ le groupe de toutes les transformations de B qui laissent invariante la connexion Γ (2).

Lemme 1. Myers-Steenrod-Nomizu) (3). — *Soit* V *une variété à n dimensions et* $\theta_1, \ldots, \theta_n$ *n formes de Pfaff qui sont linéairement indépendantes en chaque point de* V. *Alors le groupe des transformations qui laissent invariantes les* $\theta_i (i = 1, \ldots, n)$ *est un groupe de Lie.*

Le théorème suivant est dû à K. Nomizu (4) :

Théorème 1. — *Le groupe des transformations affines est un groupe de Lie.*

Supposons que le groupe structural G de la variété fibrée E puisse être réduit à un sous-groupe G′ de G. Si l'on prend G′ pour groupe structural de E, on écrira E′ au lieu de E. La connexion Γ' de E′ induit celle de E, notée Γ.

---

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 318.

(2) On donne à $A(E, \Gamma)$ la topologie de *compact-ouvert*.

(3) *Ann. Math.*, 40, 1939, p. 400.

(4) Cf. *Proc. Amer. Math. Soc.*, 4, 1953, p. 816, où K. Nomizu a fait l'hypothèse que la connexion est complète, mais il a obtenu le théorème I sans aucune hypothèse par l'emploi du lemme 1.

LEMME 2. — $A(E, \Gamma) \cong A(E', \Gamma')$.

2. On va définir la notion de connexion projective par une variété B à n dimensions. Si l'on considère comme un point un élément linéaire tangent à un point de $B \times R$ [5], on obtient une variété fibrée de base $B \times R$, de fibre P^n (espace projectif réel à n dimensions) et de groupe G qui est le groupe projectif opérant sur P^n. L'injection $i : B \to B \times R$ définie par $i(u) = (u, 0)$, $u \in B$, induit une variété fibrée $E(B, \pi, P_n, G)$. Une connexion de E est appelée la connexion projective de B. Une connexion projective Γ de B donne une connexion affine unimodulaire Γ' de $B \times R$ qui est invariante par les translations de $B \times R$ le long de R. Si une transformation φ de B laisse invariante Γ, alors la transformation $\varphi \times i$ [6] de $B \times R$ laisse invariante Γ'.

THÉORÈME 2. — *Le groupe des transformations projectives est un groupe de Lie.*

3. Désignons par G le groupe des transformations unimodulaires de R^{n+2} qui laissent invariante une hypersurface H définie par

$$x_1^2 + \ldots + x_n^2 + 2x_0 x_{n+1} = 0.$$

Soit B une variété riemannienne dont la métrique est donnée par ds^2.

Alors la forme quadratique $ds^2 + 2\,dx_0\,dx_{n+1}$, où x_0 et x_{n+1} sont les coordonnées de R^2, définit dans l'espace tangent T_p à $p \in B \times R^2$ une hypersurface H_p isomorphe à H. Ainsi on a obtenu une variété fibrée, de base $B \times R^2$, de fibre R^{n+2} munie d'une hypersurface H, et de groupe G. Par une méthode analogue à celle du numéro précédent, on établit le

THÉORÈME 3. — *Le groupe des transformations conformes est un groupe de Lie.*

4. Soient E et E′ deux variétés fibrées principales (à gauche) du type S dont les groupes structurals sont G et G′ respectivement. Supposons qu'elles jouissent des propriétés suivantes : 1° il existe un homomorphisme τ de G sur G′; 2° il existe un homomorphisme $\tilde{\tau}$ de E sur E′ [7] compatible avec τ; 3° Si $\tilde{\varphi}$ (resp. $\tilde{\varphi}'$) est la transformation de E (resp. E′) induite de $\varphi : B \to B$, alors $\tilde{\tau} \circ \tilde{\varphi} = \tilde{\varphi}' \circ \tilde{\tau}$.

LEMME 3. — *Sous l'hypothèse des trois conditions ci-dessus, à toute connexion* Γ *de* E *est canoniquement associée une connexion* Γ' *de* E′. *Par suite, si* $A(E', \Gamma')$ *est un groupe de Lie, alors* $A(E, \Gamma)$ *est aussi un groupe de Lie.*

Soit $\mathfrak{A}$ une algèbre locale de hauteur m et $\mathfrak{A}_B$ le prolongement de la variété B d'espèce $\mathfrak{A}$ [8]. $\mathfrak{A}_B$ est muni d'une structure de variété fibrée sur B.

THÉORÈME 4. — *Soit* Γ *une connexion de la variété fibrée* $\mathfrak{A}_B$. *Alors* $A(\mathfrak{A}_B, \Gamma)$ *est un groupe de Lie.*

En vertu du lemme 3 on réduit au cas de $m = 1$ et l'on utilise le théorème 1.

---

(5) R est une droite réelle.

(6) $\varphi \times i(u, r) = (\varphi(u), r)$.

(7) On suppose que la projection de $\tilde{\tau}$ est la transformation identique de B.

(8) *Colloq. intern. de géom. diff.*, Strasbourg, mai-juin, 1953, p. 111.

MÉCANIQUE. — *Sur les systèmes non linéaires à deux degrés de liberté.* Note de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Henri Beghin.

On étudie dans cette Note le comportement d'un système non linéaire constitué par deux oscillateurs du genre de van der Pol couplés par induction.

Considérons le système de deux équations différentielles (e. d., pour abréger)

$$\text{(A)}\qquad \begin{cases} \ddot{x}_1+\omega_1^2 x_1=(a-bx_1^2)\dot{x}_1+\varepsilon Q_1 x_2,\\ \ddot{x}_2+\omega_2^2 x_2=(a-bx_2^2)\dot{x}_2+\varepsilon Q_2 x_1.\end{cases}$$

Ce système représente deux oscillateurs identiques de van der Pol couplés et, sous cette forme, il a été déjà étudié ([1]). Nous allons reprendre cette étude en utilisant la méthode stroboscopique, ce qui va permettre de dégager quelques conclusions nouvelles.

Nous supposerons que les paramètres a, b et ε sont petits et, qu'en outre, les deux fréquences ω_1 et ω_2 sont un peu « déréglées » à partir de la fréquence $\omega_0=1$, en sorte que $\omega_1^2=1+k_1^2$ et $\omega_2^2=1+k_2^2$, k_1^2, $k_2^2\ll 1$. Nous nous plaçons, dès lors, dans les conditions de voisinage de l'oscillateur harmonique avec un couplage faible.

Si l'on applique au système (A) la transformation stroboscopique, en utilisant les mêmes notations que dans les Notes précédentes ([2]), on aboutit aux e. d. suivantes :

$$\text{(B)}\qquad \frac{dr_1}{d\tau}=-\sigma(r_1^3-pr_1+n_2r_2\sin\varphi);\qquad \frac{dr_2}{d\tau}=-\sigma(r_2^3-pr_2-n_1r_1\sin\varphi),$$

$$\text{(C)}\qquad \frac{d\varphi_1}{d\tau}=-\frac{1}{2}\left[K_1^2+Q_1\omega_2^2\left(\frac{r_2}{r_1}\right)\cos\varphi\right];\qquad \frac{d\varphi_2}{d\tau}=\frac{1}{2}\left[K_2^2-Q_2\omega_1^2\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\cos\varphi\right].$$

où

$$\sigma=\frac{b}{8};\quad p=\frac{4a}{b};\quad n_1=q_2\omega_1^2;\quad n_2=q_1\omega_2^2;\quad q_1=\frac{4Q_1}{b};\quad q_2=\frac{4Q_2}{b};$$
$$K_1^2=\frac{k_1^2}{\varepsilon};\qquad K_2^2=\frac{k_2^2}{\varepsilon};$$

Le point important à noter est que $\sin\varphi$ et $\cos\varphi$ entrent ici avec l'argument $\varphi=\varphi_1-\varphi_2$ en sorte que les deux e. d. (C) pour les phases peuvent être combinées ensemble, ce qui donne

$$\text{(D)}\qquad \frac{d\varphi}{d\tau}=-\frac{1}{2}\left[K^2+\gamma\left(\frac{\omega_1^2}{\lambda}-\omega_2^2\lambda\right)\cos\varphi\right],$$

(1) A. Andronow et A. Witt, *J. Techn. Phys. U.S.S.R.*, 1934; A. Mayer, *ibid.*, 1935; G. Colombo, *Sem. Mat. di Padova*, 1950; D. Graffi, *Acc. delle Sc. di Bologna*, 1952.

(2) N. Minorsky, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2179; **237**, 1953, p. 643.

où $K^2 = K_1^2 + K_2^2$; $\lambda = r_1/r_2$; $\gamma = M/L$, L et M étant les constantes bien connues du circuit oscillant. S'il est possible de trouver des conditions pour lesquelles

$$\frac{dr_1}{d\tau} = \frac{dr_2}{d\tau} = \frac{d\varphi}{d\tau} = 0,$$

le système (B), (D) a un point singulier et, dès lors, (A) a une solution périodique. On dira que dans ce cas il existe un régime stationnaire synchronisé. Dans le plan stroboscopique (φ) les deux vecteurs $N_1(r_1, \varphi_1)$ et $N_2(r_2, \varphi_2)$ tournent avec la même vitesse angulaire $d\varphi_1/d\tau = \partial\varphi_2/d\tau = \eta$, le système différentiel (B), (D) étant du troisième ordre. La condition du régime stationnaire s'obtient en annulant la parenthèse carrée dans (D), ce qui résulte dans la relation $f(\lambda) = \cos\varphi = K^2\lambda/(S_2\lambda^2 - S_1)$, $S = \gamma\omega^2$. Cette relation peut exister si $|f(\lambda)| \leqq 1$, d'où l'on obtient des intervalles dans lesquels la synchronisation peut se maintenir.

Pour établir les conditions du régime stationnaire, il faut tenir compte de (B), ce qui résulte dans l'équation

$$\text{(E)} \qquad (n_1 \sin\varphi_0)\lambda^4 + p\lambda^3 - p\lambda + n_2 \sin\varphi = 0,$$

où la valeur de $\sin\varphi_0$ doit être tirée de l. d. (D). Si l'on fait ce calcul on obtient une équation du 6me degré en λ^2 dont la discussion algébrique est impossible mais qui peut être discutée si l'on se donne des valeurs numériques de paramètres. Le cas particulier important à lieu quand $\lambda = 1$. Ce cas caractérise un régime *symétrique*. On trouve facilement de (B) et (E) que, dans ce cas, $r_{10} = r_{20} = \sqrt{p}$; $\cos\varphi_0 = -1$. Le régime symétrique est caractérisé, par conséquent, parce que chaque oscillateur fonctionne comme s'il n'était pas couplé si les phases sont exactement en opposition. Si, toutefois, il y a un écart, il existe un échange de la puissance synchronisante entre les oscillateurs qui les ramène au régime symétrique, s'il est stable.

Pour étudier la stabilité du régime stationnaire, on forme les équations aux variations du système (B), (D), ce qui résulte dans l'équation caractéristique

$$\text{(F)} \qquad S^3 + B_2(A_{ij})S^2 + B_1(A_{ij})S + B_0(A_{ij}) = 0,$$

où B_2, B_1 et B_0 sont des fonctions des éléments A_{ij} du déterminant du troisième degré qu'on calcule aisément. Ce sont les critères de Hurwitz qui donnent les conditions nécessaires et suffisantes pour la stabilité. De cette façon on vérifie aisément que le régime symétrique est stable.

Dans le cas où la condition de synchronisation n'est pas remplie

$$\frac{d\varphi_1}{d\tau} \neq \frac{d\varphi_2}{d\tau}.$$

Dans ce cas le système (B), (C) est du quatrième ordre et il n'y a pas de point singulier, ce qui montre que (A) possède une solution quasi-(ou presque) périodique avec des modulations des amplitudes r_1, r_2 et de phases φ_1, φ_2.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Nouvelle méthode pour étudier l'usure au moyen de traceurs radioactifs.* Note de M. **Bernard Jaoul**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les méthodes radioactives classiques de détermination de l'usure d'une pièce nécessitent son activation dans la masse. Dans l'étude de l'usure des filières au cours du filage à chaud des aciers, nous nous sommes heurté à deux difficultés : la limitation des dimensions des pièces pouvant être activées et surtout l'impossibilité d'étudier localement l'usure ou, d'une manière générale, d'en connaître la répartition.

Le principe de la méthode d'activation superficielle est le suivant : La surface d'un échantillon est immergée dans un bain radioactif pendant un temps suffisant pour qu'il y ait pénétration des atomes activés dans le métal, soit par échange, soit par diffusion, soit par pénétration dans des microfissures. L'échantillon présente alors une activité superficielle qui décroît rapidement quand on s'éloigne de la surface vers l'intérieur du métal. Une fois les conditions de pénétration connues et la courbe activité-profondeur tracée, il suffit de mesurer l'activité d'un point de la filière pour connaître l'épaisseur de métal arraché par usure.

La détermination de cette courbe se fait sur de petits échantillons dont on enlève, pour mesurer l'activation, des couches successives par polissage mécanique, les épaisseurs enlevées étant mesurées par perte de poids. Deux

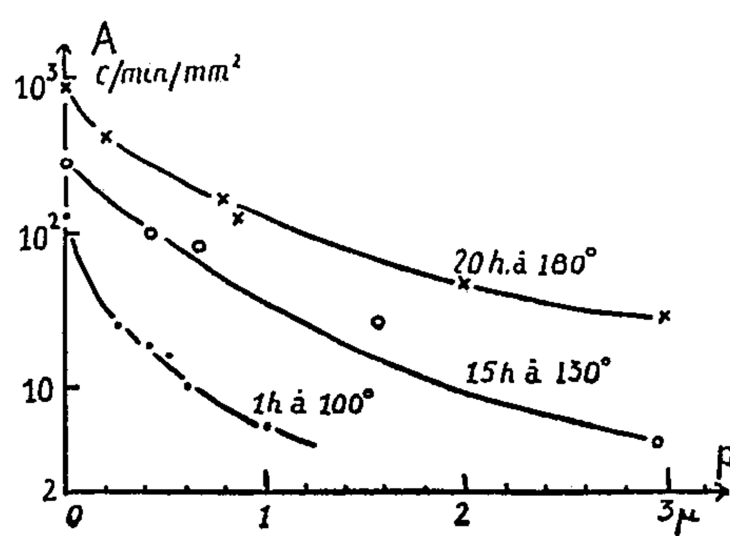


Fig. 1.

éléments radioactifs ont été essayés : le Fer 59, sous forme de chlorure de fer et le Phosphore 32 sous forme d'acide phosphorique très dilué. Le premier donnait des pénétrations faibles (de l'ordre de 1 μ) avec un très fort gradient d'activité, ce qui peut permettre des mesures très précises. Le second a conduit aux courbes tracées sur la figure 1, courbes correspondant à diverses conditions d'activation.

Les conditions de pénétration obtenues après attaque 1 h à 100° correspondent aux phénomènes à étudier. On peut dans ce cas écrire avec une bonne

approximation, que la profondeur, en microns, est liée à l'activité A par la relation empirique

$$p = 0,1\left(\frac{A_0}{A}\right)^{1,2}.$$

Nous avons alors activé des filières dans les mêmes conditions; cette opération n'a altéré en rien leurs propriétés mécaniques. Après usure, la surface a été explorée au compteur d'impulsion par millimètre carré (le phosphore 32 n'émettant que des rayons β, il est aisé d'utiliser des écrans) et nous avons pu étudier l'usure sur le rayon d'entrée, la portée et le dégagement des filières. La courbe représentée sur la figure 2 indique les quantités de métal arraché sur la filière après son service.

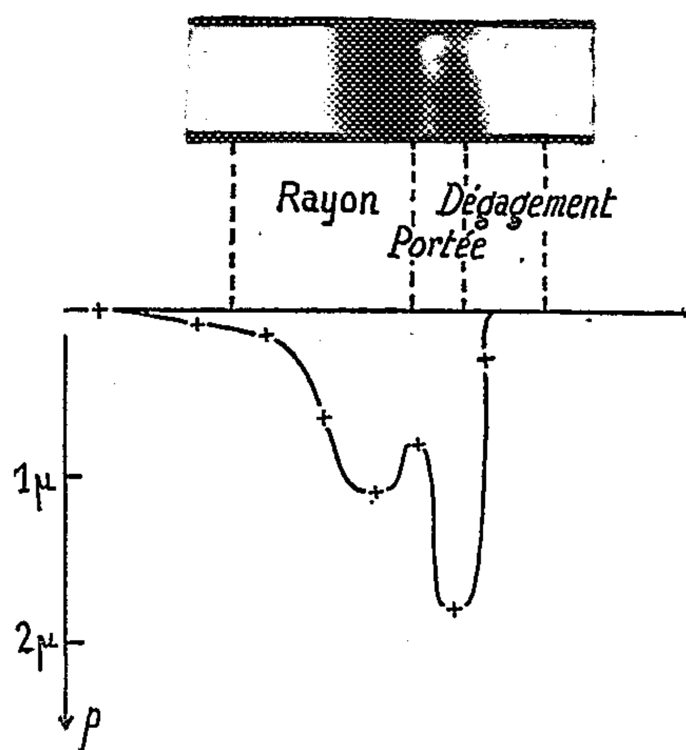


Fig. 2.

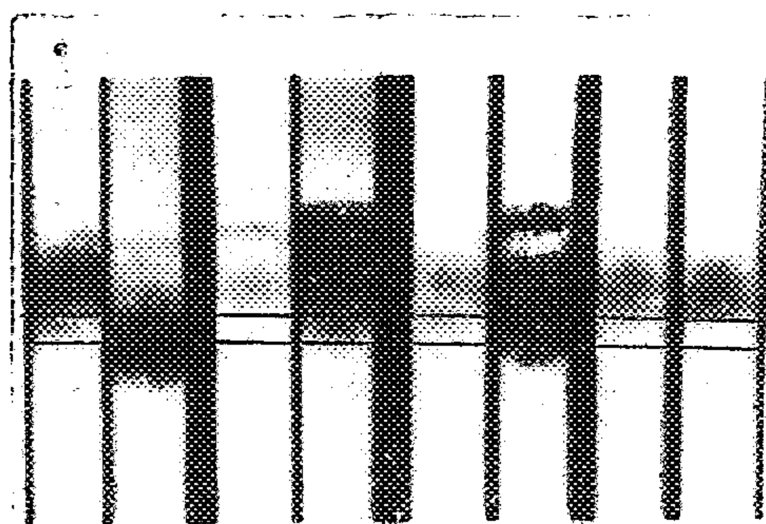


Fig. 3.

Il est une méthode plus simple pour étudier la répartition de l'usure : l'application d'un film photographique de sensibilité appropriée sur la filière activée superficiellement permettra d'avoir une véritable carte de la répartition de l'usure, par noircissement plus ou moins important. La figure 2 montre la correspondance entre les mesures au compteur et l'autoradiographie.

Cette méthode a permis d'étudier la relation entre l'usure et le profil des filières. La figure 3 montre comment évolue l'usure au cours des opérations de filage pour 4 profils différents; les portées des filières étant toutes au même niveau, on peut connaître quel est le type de profil limitant l'usure de cette portée.

L'étude de l'usure par activation superficielle permet donc de suivre le comportement de pièces frottantes au cours d'essais sur réel, par une méthode non destructive et de savoir quelle épaisseur de métal a été enlevée en chaque point.

ASTRONOMIE SOLAIRE. — *La vitesse de rotation de la couronne intérieure solaire.* Note de M. **Michel Trellis**, présentée par M. André Danjon.

Plusieurs auteurs ont cherché à déterminer la vitesse de rotation de la couronne intérieure par des procédés spectroscopiques.

Les derniers résultats obtenus par MM. Lyot et Dollfus donnent une période de rotation de 26, 8 jours pour une latitude de 10°, avec une erreur probable inférieure à 2 jours (1).

De son côté, M. Waldmeier, à l'aide de ses cartes de la couronne détermine une période voisine de celle des filaments (2).

M. Müller pense au contraire que la couronne tourne comme un corps solide, sans ralentissement polaire (3).

J'ai essayé, à partir des observations de la raie 5303, faites au Pic du Midi de 1945 à 1951, de déterminer la vitesse de rotation de la couronne intérieure aux différentes latitudes.

J'ai procédé de la manière suivante. Pour une latitude donnée, j'ai tracé deux diagrammes en coordonnées rectangulaires, donnant les variations de l'intensité de la couronne en fonction de la longitude, l'un à partir des mesures obtenues sur le bord Est du Soleil, l'autre à partir des mesures obtenues sur le bord Ouest. Ces diagrammes présentent une série de maximums séparés par des minimums. Soit un maximum ayant lieu à une longitude L sur un des diagrammes. Le second diagramme permet de suivre, 13 jours plus tard, le passage du même point de longitude L sur le bord opposé du Soleil. Si les variations propres de la couronne au cours de 13 jours étaient faibles, on retrouverait sur le second diagramme, un maximum au voisinage de la longitude L prise comme origine. En fait, les variations propres de la couronne étant appréciables on trouve, en général, non pas un maximum régulier, mais un profil plus ou moins déformé. On est donc amené, pour éliminer ces variations propres, à prendre un grand nombre de maximums, et à faire la moyenne de tous les profils correspondants. On obtient alors une courbe en cloche, dont le décalage par rapport à l'origine mesure le déplacement de la couronne intérieure en 13 jours sur la sphère de Carrington et pour la latitude correspondante, ces déplacements permettant de calculer la rotation sidérale par 24 h, ξ.

Le bord apparent du Soleil sur lequel sont faites les observations de la couronne, ne coïncidant pas avec un méridien par suite de l'inclinaison de

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1529.
(2) Waldmeier, *Z. Astrophysik*, 27, 1950, p. 40.
(3) *Z. Astrophysik*, 32, 1953, p. 104.

l'axe du Soleil, l'intervalle de temps qui sépare deux passages consécutifs d'un même point de la couronne à un bord et à l'autre, n'est pas exactement de 13 jours, et à partir de 35° de latitude, la différence peut atteindre un ou plusieurs jours en plus ou en moins. J'en ai tenu compte et ai traité séparément les jets réapparaissant au bout de 11, 12, 13.. jours, chacun de ces groupes me donnant une vitesse de rotation dont j'ai pris la moyenne.

Je me suis limité, dans ce travail, à un intervalle de une demi rotation. En effet, les jets persistant pendant une rotation ou plus sont rares, et les variations propres de la couronne tendent à devenir prépondérantes. On obtient alors des courbes plus plates et irrégulières.

Les résultats sont condensés dans la courbe et le tableau ci-dessous. La précision dépend de l'exactitude avec laquelle on peut déterminer la position du maximum de la courbe en cloche. Admettons une incertitude

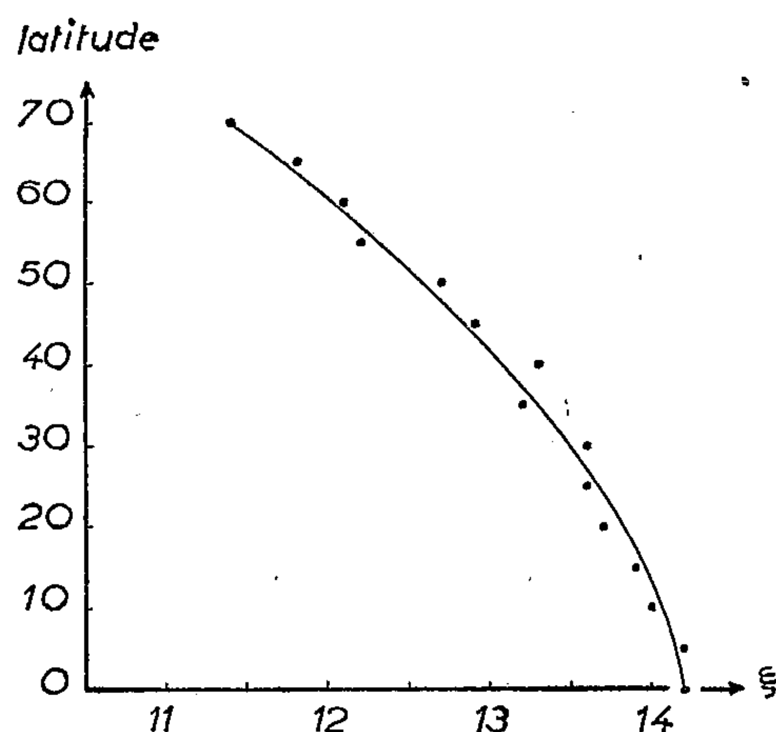


Fig. 1.

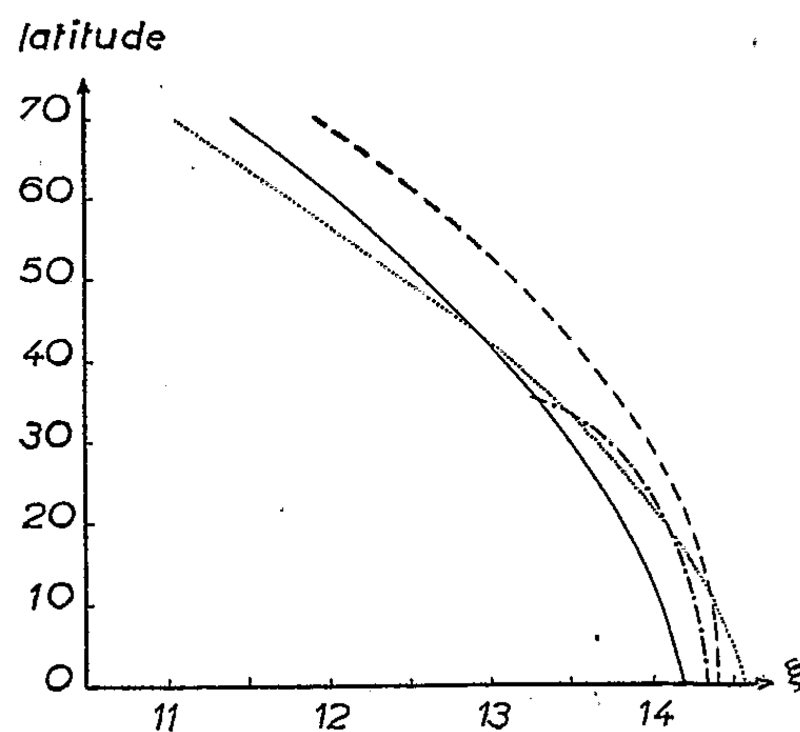


Fig. 2.

Fig. 1. — Répartition des mesures obtenues et courbe moyenne.

Fig. 2. — Comparaison des vitesses de rotation des différents éléments du Soleil.
-.-.-.-.- Taches. ········· Couche renversante, par W. S. Adams. ——— Couronne.
------ Filaments, par M. d'Azambuja.

de 5°, ce qui paraît une limite large : l'erreur sur ξ serait alors voisine de 0°,3. La manière dont les points obtenus se placent le long de la courbe moyenne (*fig.* 1) semble indiquer que l'erreur doit être notablement inférieure à cette limite.

Latitude.	ξ.	Latitude.	ξ.	Latitude.	ξ.
0°	14°,2	25°	13°,6	50°	12°,7
5°	14°,2	30°	13°,6	55°	12°,2
10°	14°,0	35°	13°,2	60°	12°,1
15°	13°,9	40°	13°,3	65°	11°,8
20°	13°,7	45°	12°,9	70°	11°,4

Ce travail porte sur un total de 386 jets, chaque point de la courbe étant obtenu par la moyenne de 20 à 40 jets, selon que la latitude est haute ou basse. Les observations des années à venir, en augmentant le nombre des jets, permettront certainement d'améliorer la précision.

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Sur quelques propriétés de la distribution des vitesses des étoiles* A *et* F *de haute latitude galactique.* Note de M. **Mohammed Gholi Djavanchir Khoï**, présentée par M. André Danjon.

Nous avons étudié la distribution des vitesses des étoiles A et F de haute latitude galactique, de magnitude comprise entre 6,0 et 7,5 au moyen des mouvements propres du *General Catalogue.* Le matériel étudié a la composition suivante :

	A_0.	A_2.	F_0.	F_2.	F_5.	F_8.	
Pôle galactique Nord......	148	122	116	101	149	81	étoiles
» Sud.......	150	120	138	93	131	98	»

Les résultats complets de cette étude et les méthodes employées seront publiés ultérieurement dans un autre recueil. Nous n'indiquerons dans la présente Note que nos principales conclusions.

1° *La déviation du vertex.* — Le tableau suivant donne la longitude du vertex et le rapport des axes de l'ellipse des vitesses dans le plan galactique pour les différents types spectraux :

		A_0.	A_2.	F_0.	F_2.	F_5.	F_8.
Longitude du vertex	Nord......	3°	0°	8°	347°	343°	337°
	Sud.......	340°	349°	347°	345°	336°	336°
Rapport des axes	Nord......	0,62	0,58	0,64	0,48	0,65	0,46
	Sud.......	0,70	0,58	0,65	0,66	0,67	0,90

On constate : *a.* la décroissance de la déviation du vertex quand on passe des premiers types A aux derniers types F ; *b.* une différence dans la déviation du vertex entre le pôle galactique Nord et le pôle Sud : cette déviation semble plus grande au pôle Nord. Pour confirmer ce résultat, la déviation du vertex a été déterminée par deux méthodes indépendantes, celle de Schwarzschild et celle de Blaauw ; on a trouvé (types B8-A5) :

	Nord.	Sud.	
Méthode de Schwarzschild.........	$358°,5 \pm 4°,5$	$341°,4 \pm 7°,2$	(erreurs
» des dispersions (Blaauw)...	$355°,3 \pm 5°,9$	$336°,3 \pm 8°,4$	probables)

2° *Les perturbations dans la structure interne de la distribution des vitesses.* — L'étude de la structure interne des distributions des projections des vitesses sur le plan galactique a été faite en construisant des courbes d'égale densité pour chaque type. Ces courbes montrent que les différents nuages qu'elles

représentent n'ont qu'*un seul maximum,* et une forme qui ne permet pas d'envisager autre chose que des déformations *locales;* des déformations de ce genre n'existent même pas, pour les étoiles A, dans la région où on les attendrait d'après une hypothèse récemment émise par F. Nahon (¹); il est donc probable que la décomposition de Nahon a été influencée par le groupe de la Grande Ourse qui n'est pas représenté dans le présent matériel. Le matériel étudié ici n'apporte aucun argument en faveur d'une décomposition : on doit considérer la distribution des vitesses comme unique, tout en ne niant pas la possibilité de perturbations localisées.

Les étoiles F conduisent à des conclusions analogues. Cependant on devine dans les régions des points-vitesses du Taureau et de la Grande Ourse de faibles excès qui peuvent sans doute être attribués au fait que ces étoiles sont moins éloignées du plan galactique que les étoiles A et que par conséquent l'absence de membres des courants est moins certaine pour ce type; mais ces excès sont si faibles qu'ils disparaissent dans les lissages nécessités par le tracé des courbes.

Nous avons examiné aussi dans cette partie du travail l'hypothèse émise par Blaauw et Delhaye (²) concernant l'existence possible de perturbations de petite vitesse. Pour certains des types on constate dans les régions voisines du centre une asymétrie qui pourrait être attribuée à des perturbations de ce genre; la dispersion des magnitudes absolues nous empêche de tirer des conclusions de caractère définitif sur ce point. Mais on constate aussi pour d'autres types un net excès de points au voisinage du point O représentant le mouvement *classique* du Soleil, ou en des points peu éloignés de O sur l'axe passant par ce point et dirigé vers la longitude 180°. Ces excès permettent de penser qu'une asymétrie due éventuellement à la dispersion des magnitudes absolues ne rend pas entièrement compte des phénomènes observés. D'autre part, l'asymétrie produite par cette dispersion des magnitudes absolues laisse inchangée la direction du maximum, or celui-ci est souvent situé sur l'axe O, $l=180°$. Nous pensons pouvoir conclure en faveur de l'existence de cette perturbation de petite vitesse; il se peut d'ailleurs qu'il n'existe pas à proprement parler *une* perturbation, mais *une région* de perturbation dont la représentation dans une distribution particulière serait très sensible aux fluctuations d'échantillonnage. Ce sont sans doute des fluctuations de ce genre qui sont responsables des différences trouvées pour la direction du vertex, entre les deux pôles galactiques : pour les étoiles A, les perturbations de petite vitesse seraient plus importantes et plus efficaces au pôle galactique Nord qu'au pôle galactique Sud.

Ces différents résultats rejoignent des indications déjà fournies par d'autres

(¹) *Bull. Astron.*, 16, 1952, p. 283.

(²) A. Blaauw et C. H. Hins, *Bull. Astron. Inst. Netherlands*, 10, n° 391, 1948, p. 371; J. Delhaye, *Bull. Astron.*, 16, 1951, p. 247.

matériels : puisque des résultats quantitatifs précis sont encore impossibles dans ce domaine, il n'est certainement pas inutile d'accumuler et de confronter des résultats apparemment plus douteux, mais qui permettent au moins d'orienter les recherches ultérieures.

ONDES DE CHOC. — *Sur la conductivité électrique des ondes de choc et de détonation et la mesure de la vitesse des ondes.* Note (*) de MM. **Meir Birk**, **Avner Erez**, **Yaakov Manheimer** et **Gavriel Nahmani**, présentée par M. Jean Cabannes.

Lorsqu'une onde de détonation traverse un explosif elle crée une zone de très haute densité d'ions ($n = 10^{20}\,\text{cm}^{-3}$) ([1]). On exploite ce phénomène pour fermer un circuit électrique et pour obtenir ainsi une indication du passage du front de la détonation. Il en est de même pour des ondes de choc aériennes assez fortes pour provoquer une densité d'ions permettant la conduction.

Nos expériences devaient mettre en évidence le rôle que jouent la surface des électrodes et l'intensité de l'onde de choc dans le processus de conductivité électrique entre deux électrodes placées dans l'explosif ou tout près de lui. Les expériences nous ont donné des renseignements importants pour la mesure de la vitesse des ondes.

La conductivité électrique a été mesurée à l'aide d'un oscillographe et les résultats obtenus montrent que, dans l'explosif, l'intensité du courant est une fonction linéaire de la tension. Cette relation permet d'introduire la notion d'une « résistance d'ionisation » pour la description pratique de nos résultats. Cette notion est justifiée par le fait que deux sondes posées sur deux charges très semblables et connectées en parallèle donnent une résistance deux fois plus petite qu'une seule charge (par exemple, 2,3 contre 4,5 Ω) et que leur connection en série provoque un doublement de la résistance.

Si l'on augmente la surface des électrodes, la « résistance » diminue. De même, on voit qu'en diminuant la distance entre les électrodes, l'intensité de courant augmente (dans un cas spécifique la résistance diminuait de 5,1 à 1,2 Ω, lorsque la distance passait de 20 à 2 mm). Nous pouvons en conclure, que l'influence de l'intensité électrique doit être assez complexe, puisque le champ électrique n'est certainement pas uniforme et influence la mobilité des électrons.

Les ondes de choc dans l'air donnent des résultats analogues, mais l'intensité du courant diminue rapidement avec la distance de la charge. La relation entre l'intensité de courant et la différence de potentiel reste à peu près linéaire;

(*) Séance du 25 janvier 1954.

([1]) E. Saenger, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 463.

nous pouvons donc parler d'une résistance d'ionisation. Nous trouvons que la « résistance » est fonction exponentielle de la distance de la charge, ce qui est en assez bon accord avec la théorie ([2]).

Pour obtenir la vitesse des ondes de choc dans l'air, on augmente la conductivité électrique de deux façons différentes : 1° en mettant un réflecteur après la sonde, ce qui augmente la pression et la température; 2° en enveloppant la sonde dans une petite quantité (50 mg) d'azoture de plomb, qui détonne instantanément ([3]) à l'arrivée du front de choc. Avec cette deuxième technique, qui est la plus efficace, nous mesurons l'arrivée de l'onde de choc jusqu'à $p/p_0 = 20$ dans l'air.

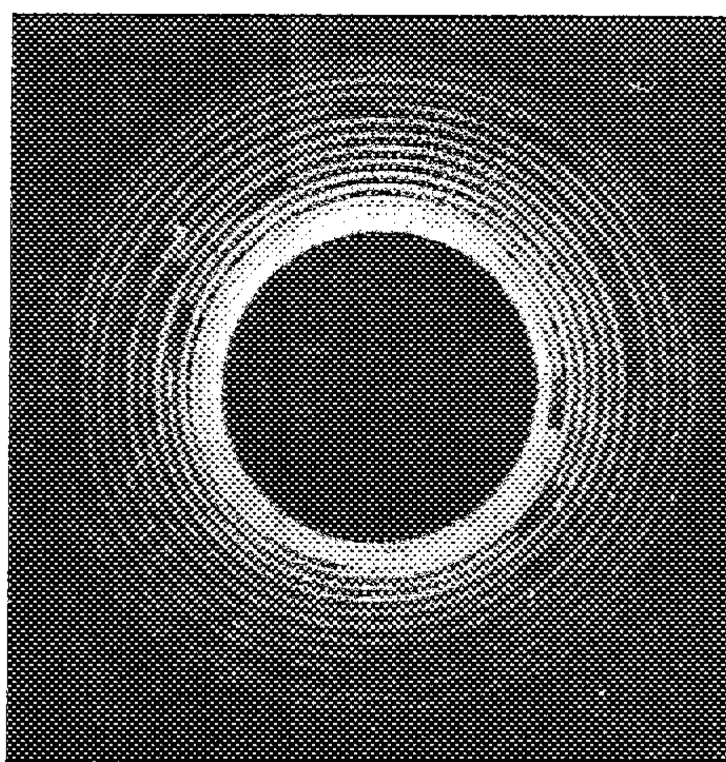


Fig. 1.

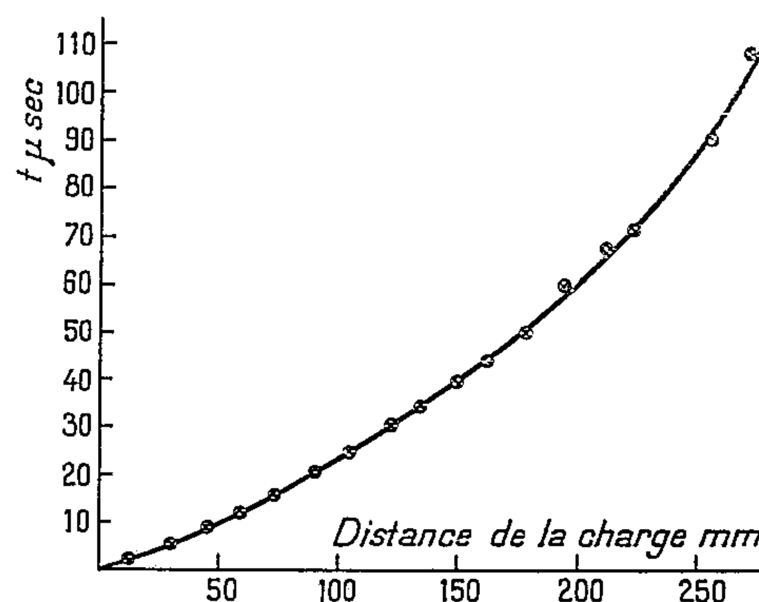


Fig. 2.

Fig. 1. — Oscillogramme du passage d'une onde de choc dans l'air.

Fig. 2. — Temps de passage du front de choc.

La réalisation pratique de la mesure des vitesses est faite avec un balayage spiral ([4]), sur lequel nous obtenons des extinctions du spot au passage de l'onde à travers chaque sonde. Comme exemple nous reproduisons (*fig.* 1) l'enregistrement du passage d'une onde de choc, issue d'une charge de 30 g de penthrite jusqu'à la distance de 27 cm de la charge (19 sondes). La figure 2 montre le temps de passage du front de choc en fonction de la distance, calculé d'après la figure 1.

([2]) E. Saenger, I. Bredt et P. Goercke, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 950.

([3]) F. P. Bowden et A. D. Yoffe, *The initiation and growth of explosions in liquids and solids*, 1952, Cambridge University Press, p. 85.

([4]) P. Fayolle et P. Naslin, *Mém. de l'Art. Franç.*, **27**, 1953, p. 302.

ÉLECTRICITÉ. — *Au sujet des propriétés thermoélectriques du Bismuth.* Note de MM. **Jean Savornin** et **André Poggi**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Mesures systématiques du pouvoir thermoélectrique dE/dt du Bi associé au Cu. Ce pouvoir (de 60 à 70 μV degré) varie régulièrement avec la température entre 10 et 230° C, ce qui vérifie les résultats anciens : le maximum important récemment signalé par un auteur vers 35° ainsi que l'influence de dt ne sont pas confirmés.

Le Bismuth possède un fort pouvoir thermoélectrique dE/dt négatif, connu depuis longtemps. Bridgman [1] indique pour un couple Cu-Bi des valeurs allant de 55 à 61 μV/degré à 0°C, selon l'orientation du courant dans le cristal; ces valeurs croissent lentement avec t, atteignant 58 à 70 μV/degré à 100°. D'après Pélabon [1] le pouvoir du couple Pt-Bi diminue de 62 à 57 μV/degré entre 0 et 100°. Enfin, Borelius et Lindh [2] trouvent pour Cu-Bi des valeurs comprises entre 53 et 90 μV/degré à 50°, selon les échantillons, valeurs qui diminuent très lentement à température croissante, puis plus rapidement vers le point de fusion (271°).

Contrairement à ces résultats, T. Sato [3] a publié récemment d'autres mesures sur le couple Pt-Bi : le pouvoir dE/dt présenterait vers 35° un maximum important (plus de 200 μV/degré) pour diminuer rapidement et atteindre 100 μV/degré seulement à 150°. De plus, à une température déterminée le pouvoir mesuré sur des écarts dt faibles et différents varierait de façon irrégulière avec dt, passant de 106 par exemple pour $dt = 3°$ à 120 pour $dt = 0°,9$.

Il nous a paru intéressant dans ces conditions de reprendre les mesures du pouvoir thermoélectrique de couples Cu-Bi. Les échantillons provenaient de Bismuth cristallisé réduit en poudre, fondu à l'intérieur de tubes en pyrex et refroidi très lentement. Pour les diamètres supérieurs à 3 mm on cassait le tube pour utiliser le barreau, pour les diamètres inférieurs on conservait le barreau à l'abri dans le tube. Nous avons mesuré sur de tels barreaux (diamètre : 2 à 4 mm, longueur : 10 à 15 cm) la résistivité et le pouvoir thermoélectrique de couples Cu-Bi entre 10 et 230° C.

Résultats. — 1° La résistivité ρ varie selon les échantillons entre 1,0 et $1,7.10^4\,\Omega$.cm à 10°, et croît régulièrement avec t : résultats en accord avec ceux publiés par Borelius et Lindh et par T. Sato lui-même.

2° Le pouvoir thermoélectrique des couples Cu-Bi étudiés varie peu

(1) *Intern. Critical Tables*, 6, 1929, p. 214.
(2) *Ann. Physik.*, 51, 1916, p. 607.
(3) *J. Phys. Soc. Jap*,. 6, 1951, p. 125.

lorsque la température augmente : la figure 1 montre (en traits pleins) les courbes obtenues par exemple pour deux de nos barreaux (n°s 2 et 3). Les courbes BL en tirets représentent les valeurs obtenues par Borelius et Lindh pour deux de leurs échantillons. L'anomalie signalée par T. Sato (courbe S en pointillé) sur le couple Pt-Bi ne se manifeste pas. On ne peut guère l'attribuer au changement de métal de référence, puisque les couples Pt-Cu montrent eux aussi une variation régulière du pouvoir thermoélectrique entre 0 et 100° (Pélabon, *loc. cit.*).

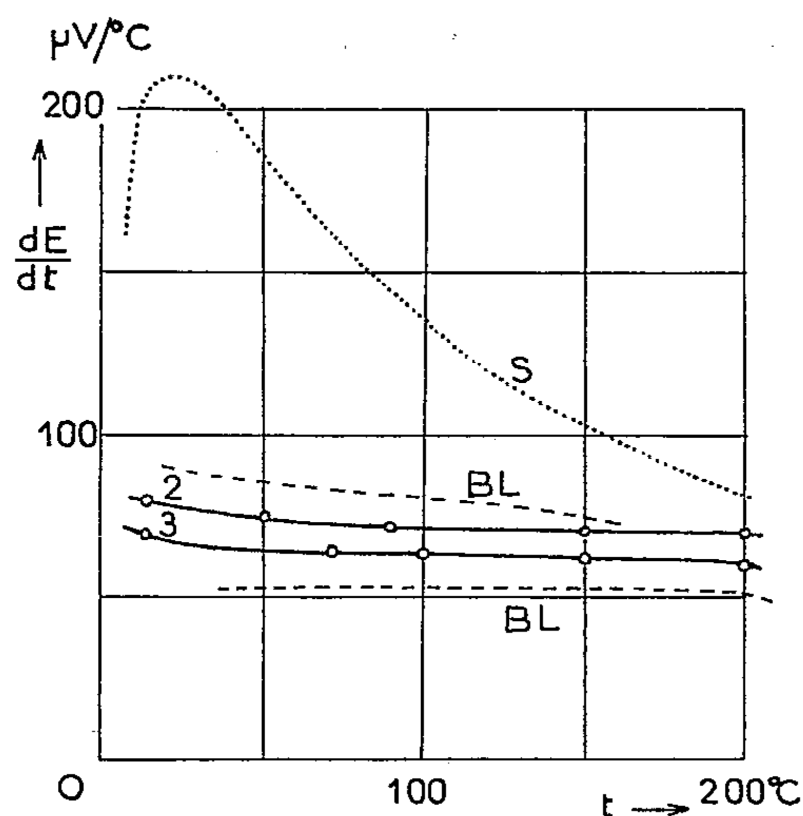


Fig. 1.

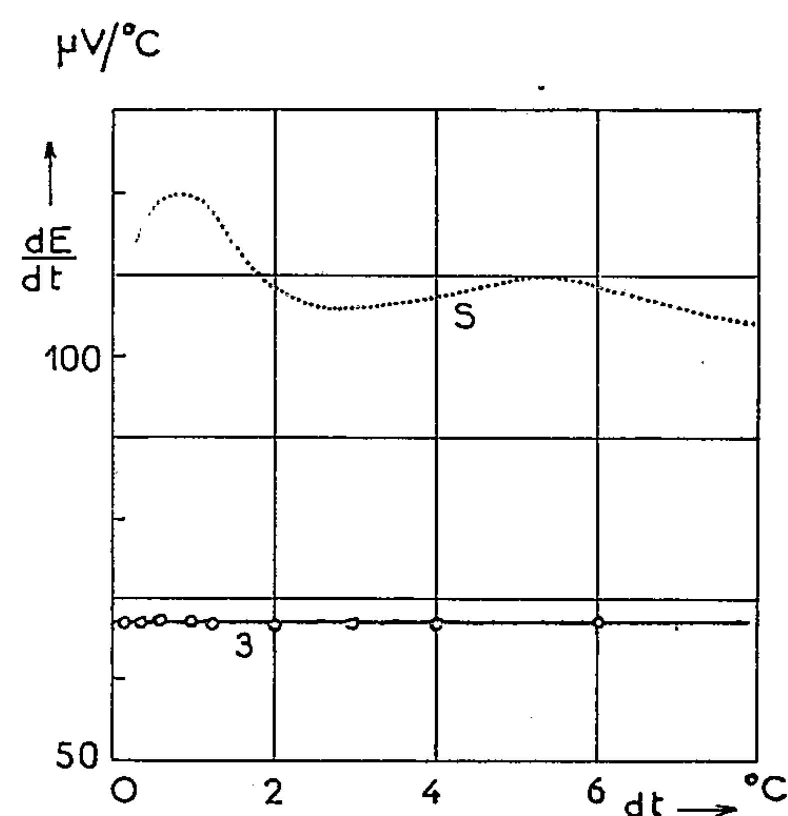


Fig. 2.

3° Nous avons ensuite mesuré le pouvoir thermoélectrique dE/dt des couples Cu-Bi à une température déterminée (16°C) en donnant aux deux soudures un écart de température dt de plus en plus faible : ces écarts figurent en abscisse sur la figure 2, relative à l'un de nos barreaux (n° 3, courbe en trait plein). Les résultats publiés par T. Sato sur un couple Pt-Bi sont reproduits en pointillé (courbe S). Les mesures sont très délicates, puisqu'il faut déterminer à l'aide de thermocouples la différence de température entre les soudures *elles-mêmes*, et sans court-circuiter le barreau de Bismuth. Nous avons employé un montage déjà décrit par l'un de nous [4] à propos de mesures analogues sur le Silicium.

Aux erreurs de mesure près, nos résultats montrent que le pouvoir thermoélectrique à 16° ne dépend pas de la valeur de la faible différence de température qui sert à le mesurer : pour notre barreau n° 3, il vaut $67,2 \pm 0,6$ μV/° C.

---

[4] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 898.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Une méthode simple de mesure de la répartition des champs électromagnétiques dans une cavité résonnante.* Note de M. **Albert Septier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons mis au point une méthode simple de mesure permettant d'obtenir avec une bonne précision la répartition relative des champs électromagnétiques (et en particulier du champ électrique) dans une cavité résonnante de forme quelconque.

La méthode repose sur le phénomène suivant : une petite déformation de la paroi conductrice de la cavité provoque une variation Δf de la fréquence de résonance f_0 qui est, d'après les calculs de J. Muller [1] et P. Grivet [2], fonction des valeurs locales de E et de H. De même, tout obstacle métallique de faible volume plongé dans la cavité va provoquer une variation de fréquence qui renseignera sur la répartition des champs au point où se trouve l'obstacle. Il existe des formes privilégiées d'obstacles [3], pour lesquelles la relation entre Δf et la valeur des champs est très simple :

— une aiguille de diamètre négligeable ne perturbe que la composante du champ électrique qui lui est parallèle;

— un disque infiniment mince n'agit que sur la composante perpendiculaire du champ magnétique et sur la composante parallèle du champ électrique;

— une sphère agit sur toutes les composantes.

Pour une cavité cylindrique circulaire résonnant sur un mode E_0, seules existent les composantes axiale E_z, radiale E_r, et circulaire H_θ. Un nombre restreint de manipulations permet de tracer les cartes des champs; il suffit de déplacer dans un plan méridien une aiguille parallèle à l'axe, ce qui donne une relation de la forme :

$$(\Delta f)_1 = K_1 E_z^2,$$

puis la même aiguille, dirigée perpendiculairement à l'axe, donnera

$$(\Delta f)_2 = K_1 E_r^2.$$

Enfin, si l'on désire connaître H_θ, une bille fournira la troisième relation

$$(\Delta f)_3 = K_2\left(E_z^2 + E_r^2 - \frac{1}{2}\frac{\mu}{\varepsilon}H_\theta^2\right).$$

Sur l'axe de la cavité, E_z seule est présente. On pourra normer K_1 en prenant : $(E_z)_{max} = 1$ sur l'axe. En déplaçant successivement sur l'axe l'aiguille et la bille, on détermine K_2.

(1) *Hochfrequenztechnik und Elecktroakustik*, 54, 1939, p. 157.
(2) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 71.
(3) L. C. Maier et J. C. Slater, *Journ. App. Phys.*, 23, 1952, p. 68.

Le dispositif expérimental comprend :

— un klystron reflex oscillant sur une fréquence voisine de 3 000 Mhz, et balayé en fréquence (bande de quelques mégahertz);

— un ondemètre de haute précision, qui reçoit une faible partie de la puissance H. F. délivrée par le klystron et donne après détection et amplification, un signal classique de résonance sur l'écran d'un oscillographe cathodique bicourbe, lorsque sa fréquence de résonance se trouve dans la bande du klystron.

— la cavité à étudier, alimentée comme l'ondemètre, et qui fournit sur l'écran un deuxième signal de résonance. En faisant coïncider, par action sur l'ondemètre, les sommets des deux courbes de résonance, on peut mesurer f_0 et les variations Δf provoquées par les obstacles dans chacune de leurs positions. Les obstacles sont fixés à un fil de nylon de quelques centièmes de millimètre de diamètre tendu verticalement sur des poulies, parallèlement (ou perpendiculairement) à l'axe de la cavité à explorer. Des fentes très étroites ménagées dans les parois, parallèlement aux lignes de courant, permettent d'explorer méthodiquement la cavité, le fil pouvant être déplacé latéralement par translation de son support à poulies. *La sensibilité du montage permet de déceler des variations de fréquence de* 2 *à* 3.10^{-2} MHz, *soit* $\Delta f/f_0 = 10^{-5}$.

Nous avons tout d'abord vérifié la précision de la méthode sur une cavité cylindrique circulaire entièrement calculable, résonnant sur le mode E_{012}, par exploration avec les trois types d'obstacles, en nous intéressant surtout au champ électrique. Nous avons vérifié la loi de variation de E_z en $\cos 2\pi(z/L)$, de E_r en $J_1(kr)$, et surtout que *pour des aiguilles suffisamment fines, la composante du champ électrique parallèle à l'aiguille est déterminée avec une précision de quelques* 10^{-3}, *quelle que soit l'amplitude en ce point des autres composantes de* E *et de* H.

Nous avons ensuite exploré une cavité rentrante à deux tubes, du type utilisé dans les accélérateurs linéaires à ions. Cette cavité résonne sur un mode E_{010} perturbé par la présence de la coupure entre les tubes. Les répartitions de E_z et E_r sont représentées sur les figures 1 et 2. Le champ E_z, pris arbitrairement égal à 1 au centre de la coupure, reste pratiquement constant sur une longueur égale à la moitié de l'interstice, décroît rapidement sur les bords, et pénètre dans les tubes sur une distance égale à leur rayon interne. Dès qu'on s'écarte de l'axe, E_z présente deux maxima supérieurs à 1 et devient très grand près des bords des tubes où se manifeste un effet de pointe très marqué. (Nous avons vérifié que cet effet de pointe est atténué dès qu'on arrondit les angles des tubes.) On ne retrouve la répartition typique du mode E_{010} qu'a une assez forte distance de la coupure. Autre résultat intéressant : le champ sur l'axe est environ trois fois plus grand que le champ E_z maximum sur les parois planes; ce champ est accessible aux méthodes classiques de mesure : il sera donc possible de passer de nos répartitions graduées en valeurs relatives, à la répartition en valeurs absolues. D'autre part,

le champ E_r est fortement localisé aux extrémités des tubes, où il peut prendre des valeurs voisines de 1 ; sa valeur reste faible à l'intérieur des tubes, (seule

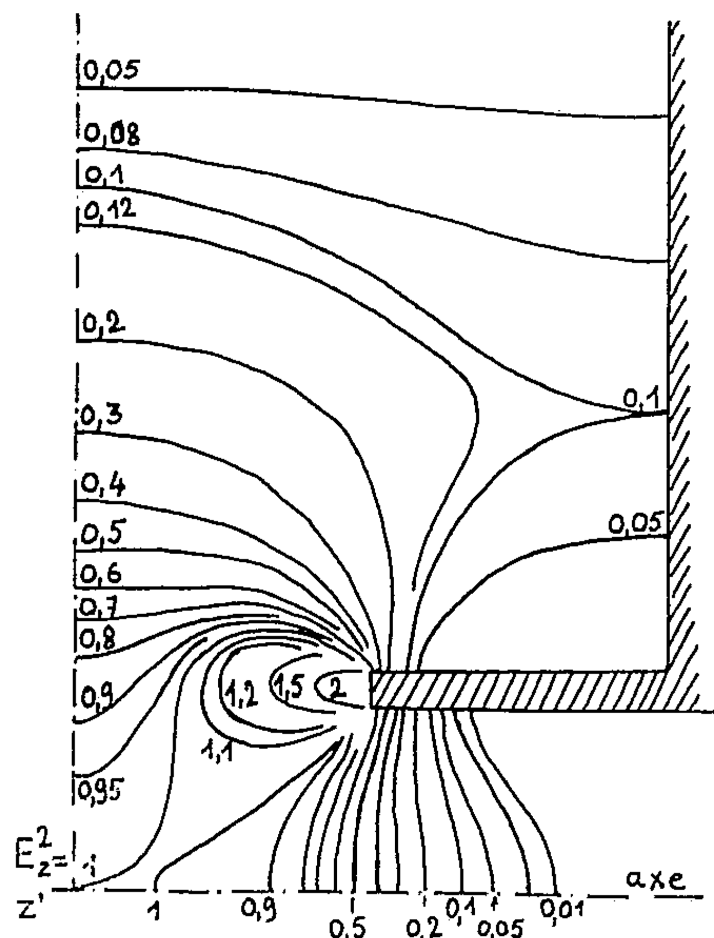


Fig. 1. — Carte du champ E_z.

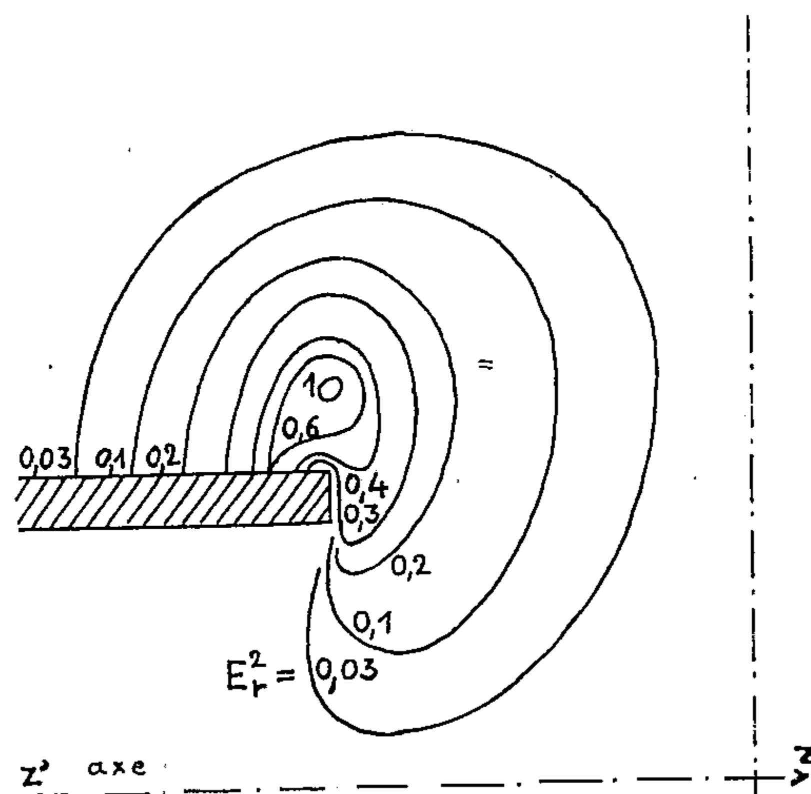


Fig. 2. — Carte du champ E_r.

zone intéressante pour l'accélération d'ions), et est nulle sur l'axe et dans le plan de symétrie.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'origine des impulsions de grande amplitude dans le bruit de fond d'un photomultiplicateur.* Note de MM. **Yves Koechlin**, **Israël Pelchowitch** et **Anatole Rogozinski**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre que le verre du photomultiplicateur utilisé (EMI 6260) produit des scintillations avec un rendement égal à environ 1 % par rapport à celui de l'anthracène et que la majeure partie des impulsions de grande amplitude qui subsistent dans le bruit de fond d'un tube refroidi peut être attribuée au K^{40} contenu dans ce verre.

1. Les mesures ont porté sur un PM EMI-6260, alimenté sous une tension de 1500 V, répartie également entre les dynodes. On a tracé des courbes de son bruit de fond à l'aide d'un discriminateur d'amplitude. La constante de temps de 0,5 μs à l'anode permettait de rendre négligeable l'empilement des impulsions. La courbe I (*fig.* 1) représente un exemple typique d'une telle courbe pour un PM maintenu à la température ambiante.

On sait que l'émission thermionique de la photocathode et des dynodes apporte une contribution prépondérante au bruit de fond d'un PM non refroidi. Or, ce phénomène ne provoque que l'émission d'électrons isolés. Ceux-ci, à cause de la nature statistique du processus de multiplication des électrons dont les dynodes sont le siège, donnent lieu à la sortie du PM à

des impulsions présentant un spectre d'amplitudes distribuées autour d'une valeur moyenne eG, G désignant le gain moyen du PM.

Pour déterminer, d'une part, l'importance de l'émission thermionique dans le bruit de fond observé et, d'autre part, l'effet mentionné des lois statistiques, deux autres courbes de discrimination ont été obtenues (*fig.* 1) : la courbe II est celle d'un PM refroidi par de la neige carbonique, pour lequel l'effet de l'émission thermionique est devenu négligeable, tandis que la courbe III, corrigée du bruit de fond, est celle d'un PM dont la photocathode était faiblement éclairée par un filament incandescent.

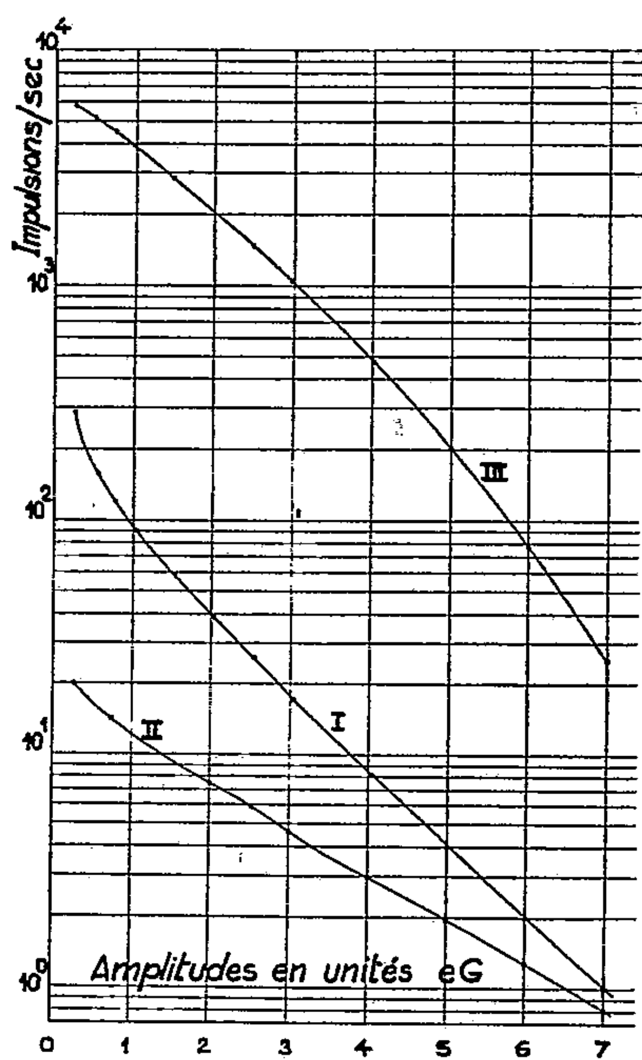


Fig. 1.

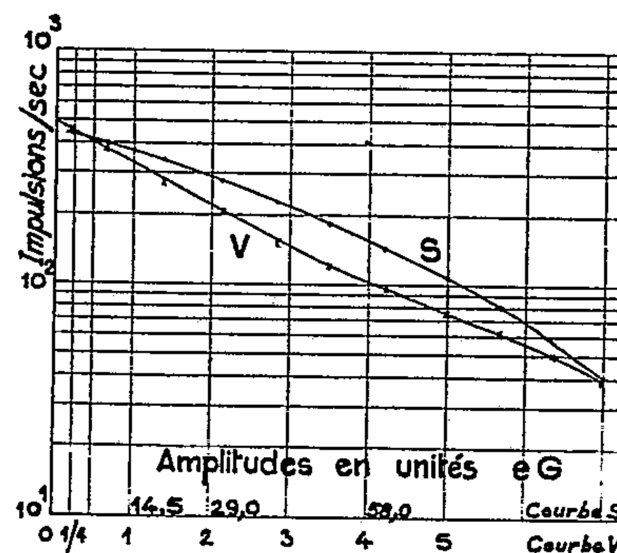


Fig. 2.

La comparaison entre la courbe I et les courbes II et III montre que l'émission d'électrons isolés affecte la fréquence des impulsions d'autant moins que leur amplitude est plus grande. Ce fait indique clairement qu'une fraction des impulsions de grande amplitude du bruit de fond n'est pas d'origine thermoionique, mais résulte de l'émission simultanée de plusieurs électrons à la cathode. Comme le prouvent, d'autre part, les essais suivants, cette émission doit être attribuée à des scintillations provoquées dans le verre du tube par divers rayonnements (cosmique, γ, etc.) et, tout particulièrement, par le rayonnement β du potassium 40 contenu dans ce verre.

2. Un faisceau de particules β provenant d'une source d'UO_2 tombe successivement sur la surface plane en verre de la photocathode du PM et sur un scintillateur en matière plastique [1] appliqué contre la même surface. A une

[1] L. PICHAT et Y. KOECHLIN, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 225.

faible fraction près, le faisceau est arrêté complètement par les deux cibles. On obtient ainsi, en tenant compte des bruits de fond du PM et du scintillateur, deux distributions V et S des impulsions provoquées respectivement dans le verre et dans le scintillateur par les particules β (*fig.* 2). La courbe S a été obtenue après avoir réduit le gain du PM, afin d'éviter les effets de saturation dans le dispositif utilisé.

Lorsqu'on normalise les courbes V et S, en exprimant les abscisses en unités eG, la surface sous chacune d'elles représente directement le nombre total N_v et N_s des photoélectrons dus au scintillations provoquées par les particules β dans le verre et dans le scintillateur. Comme il est plausible qu'un électron donne dans les deux milieux un nombre de photons proportionnel à la perte d'énergie qu'il y subit, on peut admettre que le rapport N_v/N_s est égal au rapport de leurs efficacités respectives de scintillation. Ce rapport a été trouvé égal à 5,5 %.

L'efficacité mesurée du scintillateur en matière plastique étant égale à 20 % de celle de l'anthracène, on peut évaluer à environ 1 % l'efficacité du verre par rapport à l'anthracène. Comme, d'autre part, l'anthracène provoque l'émission d'un photoélectron pour une perte d'énergie de 2,5 keV subi par un électron dans son sein ([2]), le rendement correspondant dans le verre est de 1 photoélectron pour une perte d'énergie de 0,25 MeV.

3. Ces données permettent de prévoir l'effet du K^{40} du verre du PM qui contient 4 % d'oxyde de potassium ([3]). En tenant compte de sa concentration ($1,2.10^{-4}$) dans le potassium naturel et de sa période de désintégration ($1,3.10^9$ ans), on trouve que le K^{40} donne 1,2 particules β par seconde et par gramme de ce verre. Si l'on admet que l'énergie moyenne de ces particules est de 0,6 MeV, le K^{40} donnera naissance par ses scintillations dans les 10 g de verre de la photocathode à une trentaine de photoélectrons par seconde. Or, l'évaluation de la surface sous la courbe II normalisée, qui correspond au bruit de fond d'un PM refroidi, donne 43 photoélectrons par seconde. On peut en conclure que la majeure partie des grandes impulsions du bruit de fond du PM est due au K^{40} contenu dans le verre du tube.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Méthode simple d'empreinte de silice. Intérêt de la pulvérisation cathodique comme méthode d'attaque des surfaces à examiner.* Note de MM. **Charles Fert** et **Roger Dargent**, présentée par M. Gaston Dupouy,

Les auteurs proposent un mode opératoire pour obtenir une *empreinte directe de silice* de la surface d'un échantillon. Ils indiquent l'intérêt de la pulvérisation cathodique comme méthode d'attaque des échantillons destinés à un examen microscopique.

(2) J. I. Hopkins, *Rev. Sc. Instr.*, 22, 1951, p. 29.

(3) B. W. Audric et J. V. P. Long, *Journ. Sc. Instr.*, 30, 1953, p. 467.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour obtenir une empreinte de silice de la surface d'un échantillon. La plupart sont des méthodes de double empreinte ([1]), et la manipulation des pellicules de silice est considérée comme difficile.

Nous proposons une méthode d'empreinte *directe*, donnant des images très fines, et dont la réussite dépend de quelques précautions.

La face de l'échantillon à étudier est placée au-dessus d'un creuset de tantale, dans la cloche d'un groupe d'évaporation, à une distance assez grande (nous opérons à 13 cm). La quantité de silice disposée dans le creuset est choisie pour obtenir un film de 100 Å environ. On procède à l'évaporation. *Il semble essentiel de conduire rapidement cette opération pour que la pellicule s'arrache facilement.*

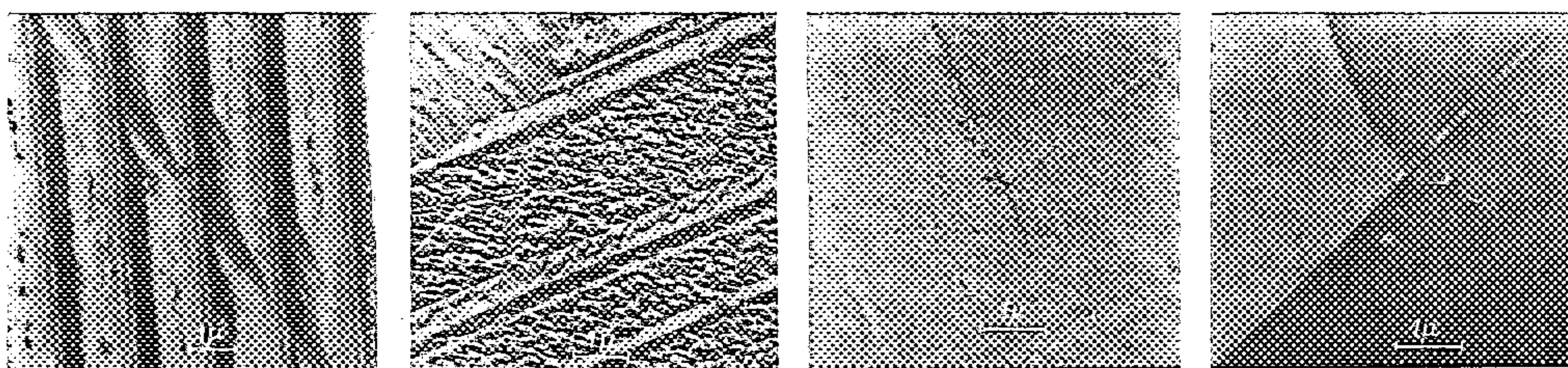


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 1. — Réseau de Rowland à 587 traits/mm. Ombrage au chrome.
Fig. 2. — Cuivre électrolytique. Attaque chimique. Ombrage au chrome.
Fig. 3. — Échantillon de nickel. Attaque chimique. Ombrage au chrome.
Fig. 4. — Échantillon de nickel. Attaque par pulvérisation cathodique. Ombrage au chrome.

L'échantillon est recouvert d'une solution de collodion à 1 %. Après évaporation du solvant, l'ensemble des deux films est arraché au moyen de cellotape. Un quadrillage est tracé sur le film de silice avec une lame de rasoir, et le tout est *immergé dans l'acétone* qui dissout le collodion et durcit la colle du cellotage. *On aide la libération du film de silice avec une pince à extrémités très effilées.* Dans ces conditions, les pellicules s'étalent sans s'enrouler. Le film est porté, au moyen d'une baguette de verre, dans l'eau distillée, sur laquelle il flotte, bien étalé. On le recueille sur une grille support. Après séchage, et ombrage s'il y a lieu, l'empreinte est prête pour l'observation.

Les figures 1, 2, 3, 4 montrent quelques photographies d'empreintes obtenues en utilisant ce mode opératoire ([2]).

([1]) R. D. Heidenreich et V. G. Peck, *J. Appl. Phys.*, 14, 1943, p. 23; J. Robillard, *Diplôme d'Études Sup.*, Paris, 1947; E. Kellenberger, *Inst. Phys. Univ. Genève*, 1948; Ch. Gerould, *J. Appl. Phys.*, 18, 1947, p. 333, etc.

([2]) On notera que l'empreinte d'un réseau a pu être obtenue sans que la pellicule de silice se soit enroulée, même dans ce cas, particulièrement défavorable.

En évaporant la silice *sur une lame de verre*, dans les mêmes conditions, on obtient aisément des *films supports transparents*, sans structure, aussi résistants au faisceau électronique que des films d'alumine mais diffusant moins.

Nous avons été beaucoup aidés, dans la mise au point des méthodes d'empreinte que nous avons proposées ([3]), ([4]) par l'emploi de la pulvérisation cathodique comme méthode d'attaque des échantillons. Nous croyons utile de rassembler ici quelques résultats obtenus en utilisant cette technique.

1° La pulvérisation cathodique conduit à des surfaces très propres, non oxydées, sur lesquelles les empreintes s'arrachent plus aisément que sur les surfaces attaquées par voie chimique ([6]). La profondeur de l'attaque peut être aisément graduée. Ce fait a été souvent une raison de succès au cours des premiers essais de mise au point d'une technique d'empreinte.

2° A la différence de l'attaque chimique, la pulvérisation cathodique produit un polissage des grains cristallins ([4]) (*fig.* 3 et 4). Dans le cas d'un monocristal ne présentant pas de tensions internes, le métal est arraché d'une manière uniforme, et aucune figure de corrosion n'apparaît ([5]). La diffraction des électrons confirme qu'on atteint bien ainsi, au même titre qu'après un polissage électrolytique, le réseau existant sous la couche microcristalline due à un polissage mécanique ([6]).

3° La méthode est très générale : elle s'étend non seulement à tous les métaux, mais aussi aux corps non métalliques, la vitesse de pulvérisation variant évidemment d'un corps à l'autre ([6]).

SPECTROSCOPIE. — *Nouveau spectre continu associé à la transition* ($A^2\Delta - X^2\Pi$) *de la molécule* CH. Note (*) de Mme Renée Herman et M. Louis Herman, présentée par M. Jean Cabannes.

On sait que de nombreux composés intermédiaires formés dans la pyrolyse et dans certaines flammes alimentées en hydrocarbures montrent une forte absorption dans le violet et l'ultraviolet (1952). La nature des radicaux absorbants n'est pas connue : ils sont probablement constitués par des radicaux organiques à chaîne ouverte.

Une semblable absorption, également très importante, avait été mise en

([3]) Ch. Fert et R. Dargent, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1623.

([4]) Ch. Fert et R. Dargent, *Congrès Soc. Sav.*, Toulouse, 1953.

([5]) Ce fait a déjà été signalé par Raether pour le cuivre (*Métaux et Corrosion*, 25, 1950, p. 293).

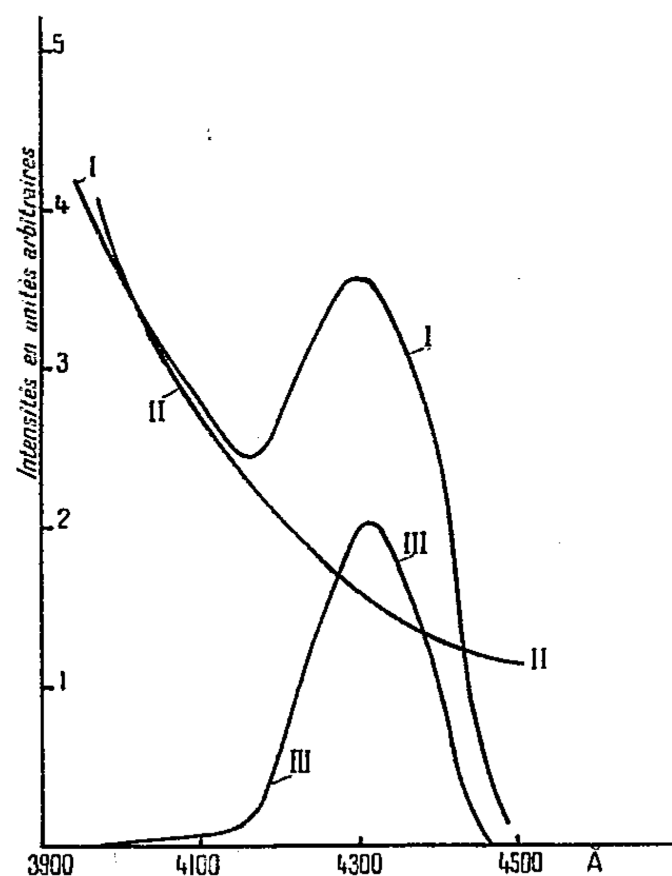
([6]) Ch. Fert, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 333

(*) Séance du 1er février 1954.

évidence dans le spectre ultraviolet des étoiles carbonées de la classe N. Shajn et Struve (1947) et Mc Kellar (1948) ont étudié un certain nombre d'étoiles dont les plus typiques sont Y *Canum Venaticorum* et RY *Draconis*. Ils ont mis en évidence un spectre d'absorption composé de bandes et un fond continu qui commence à être notable à partir de 4 400 Å. Dans l'ultraviolet, au-dessous de 4 000 Å, l'absorption continue est tellement importante que la magnitude ultraviolette dépasse de plusieurs unités la magnitude visuelle et que, dans cette région spectrale, on ne peut dépasser la cinquième ou sixième magnitude qu'en sacrifiant la résolution spectrale. Dans ce cas également, on n'a trouvé, jusqu'ici, aucune interprétation de l'absorption continue : on soupçonne qu'elle pourrait être due à une molécule ou à un radical polyatomique en se basant surtout sur des considérations relatives à la composition chimique de l'atmosphère dans les étoiles de type avancé.

Les bandes d'absorption discrètes sont identiques aux bandes du groupe 4 050 Å, observées en émission dans les comètes et au laboratoire. Elles ont été également attribuées à une molécule polyatomique CH_2 ou C_3.

Swings, McKellar et Rao (1952) auraient mis en évidence une relation entre ce groupe et la limite vers les grandes longueurs d'onde du spectre continu.



Au cours des expériences de laboratoire sur les émissions cométaires, nous avons observé un spectre continu dans le violet et l'ultraviolet proche, dans des conditions expérimentales semblables à celles qui ont servi à exciter le groupe 4 050 Å. Un tube à décharge sans électrodes contenait du xénon sous une pression de 3 mm de mercure et de petites quantités d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Deux régimes d'excitation ont été utilisés : sous faible excitation, le spectre était composé principalement du système de bandes $(d^3\Pi - a^3\Pi)$ de CO et, sous forte excitation, du système de bandes $(A^2\Delta - X^2\Pi)$ de CH et

d'un fond continu d'émission commençant vers 4 400 Å et s'étendant vers les courtes longueurs d'onde.

Ce fond continu a été étudié quantitativement par photométrie photographique. Le graphique de la figure illustre les résultats obtenus. On a porté, en abscisses, les longueurs d'onde et, en ordonnées, les intensités relatives du spectre continu d'émission moléculaire (courbe I) et l'intensité du fond continu qui provient du xénon et qui persiste dans le gaz pur (courbe II). La différence d'intensité entre les spectres I et II doit être considérée comme la répartition d'intensité du spectre moléculaire seul : elle est représentée par la courbe III de la figure. Elle montre un maximum d'intensité vers 4 315 Å, une limite du côté des grandes longueurs d'onde à 4 445 Å et, vers les courtes longueurs d'onde, à 3 900 Å. On note également une dégradation vers le violet.

L'émission ci-dessus a été examinée à l'aide du phosphoroscope à impulsions de Lejay (1945) : le spectre continu est accompagné de raies de Xe I et persiste après la cessation des oscillations électriques. Ce fait montre que l'excitation peut être produite dans un processus lent de recombinaison atomique ou radiative, différent de l'excitation électronique.

Il n'est pas aisé de déterminer la nature de la molécule émettrice. Il est certain qu'il s'agit d'une molécule à plus de deux atomes. D'autre part, le tube à décharge contient, en plus du gaz rare, des atomes H, C et O et des molécules diatomiques CO, CH et OH. On doit chercher parmi les molécules de composition $C_n O_m H_p$.

La seule coïncidence numérique plausible est fournie par la longueur d'onde du maximum d'intensité qui est situé près de la tête de la bande 4315 A de la molécule CH. Si cette coïncidence n'est pas fortuite, la bande continue pourrait être interprétée comme l'émission d'une molécule instable, type Van der Waals : (CH)X ou $(CH)_2$. L'émission en phosphorescence proviendrait, dans ce cas, de la recombinaison radiative :



$$(CH^+)X + e \rightarrow h\nu + (CH)X$$

ou



$$(CH^+)(CH) + e \rightarrow h\nu + (CH)(CH).$$

RAYONS X. — *Contrôle de la granulométrie d'une poudre cristalline par diffraction des rayons* X. Note (*) de MM. **René Bernard** et **Raymond Rivière**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La détermination des caractéristiques granulométriques d'une poudre constitue un problème délicat lorsque la dimension des particules devient inférieure au micron.

(*) Séance du 1er février 1954.

L'un de nous a montré dans quelle mesure ce problème pouvait être résolu par une exploitation statistique convenable des images fournies par le microscope électronique ([1]). Les résultats obtenus sont très complets : forme des particules, courbes granulométriques, surface spécifique; mais ils sont acquis aux prix de manipulations délicates et de calculs pénibles.

Sans être d'un emploi aussi général, la diffraction des rayons X par les poudres cristallines devrait permettre sans trop de difficultés d'en comparer la granulométrie. On sait en effet que la largeur des maxima de diffraction dépend de l'étendue des domaines diffractants et qu'elle augmente lorsque ceux-ci diminuent.

On a cherché à exprimer quantitativement cette relation; malheureusement les expressions de P. Scherrer ([2]), W. L. Bragg ([3]) ou N. Seljakow ([4]) présupposent des particules cubiques, de dimensions identiques et de coefficient d'absorption négligeable, tandis que les grains de carbure de tungstène utilisés dans nos expériences sont très absorbants et de forme quelconque. En ce cas, la méthode peut seulement donner des renseignements relatifs ([5]).

Nous avons donc enregistré dans des conditions identiques une série de spectres X des poudres de carbure de tungstène, broyées entre 0 et 430 h et précédemment utilisées pour notre étude au microscope électronique. Le tube fonctionne sous un régime bien stabilisé (35 kV, 8 mA) avec une anticathode de cuivre. La poudre à étudier est agglomérée au collodion et la pâte obtenue, filée verticalement. Le bâtonnet formé ($\varnothing = 0,5$ mm) reste suspendu à la buse d'extrusion qui sert à le transporter après séchage et à le centrer correctement dans la chambre de diffraction. On choisit les temps de pose de façon que les densités photographiques à mesurer se situent dans la partie rectiligne de la courbe de noircissement de l'émulsion; les spectres sont développés simultanément pour que leurs contrastes soient identiques.

Renonçant à une microphotométrie rigoureuse, nous avons pris pour critère d'élargissement des raies le rapport e/h de la largeur à la hauteur du maximum mesuré sur un enregistrement microphotométrique (*fig.* 1). En réalité, nous mesurons la largeur e aux niveaux $h/4$, $2h/4$, $3h/4$, et construisons les courbes représentant la variation de e/h en fonction de la durée du broyage. On constate (*fig.* 2) que ce facteur de forme e/h croît bien avec la durée du broyage, c'est-à-dire avec la finesse des poudres.

([1]) R. BERNARD et F. DAVOINE, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 48; *Optik*, 10, 1953, p. 150-155.

([2]) *Gött. Nachr.*, 98, 1918.

([3]) *The crystalline state* I, p. 189.

([4]) *Z. Phys.*, 31, 1925, p. 439; *Z. Krist.*, 83, 1932, p. 426.

([5]) H. KRAINER, *Arch. Eisenh.*, 21, 1950, p. 119.

On remarque d'autre part que les courbes I et II correspondant aux niveaux $h/2$ et $h/4$ présentent une légère concavité vers le bas tandis que la courbe III est incurvée vers le haut. Cette observation confirme les conclusions de notre étude au microscope électronique.

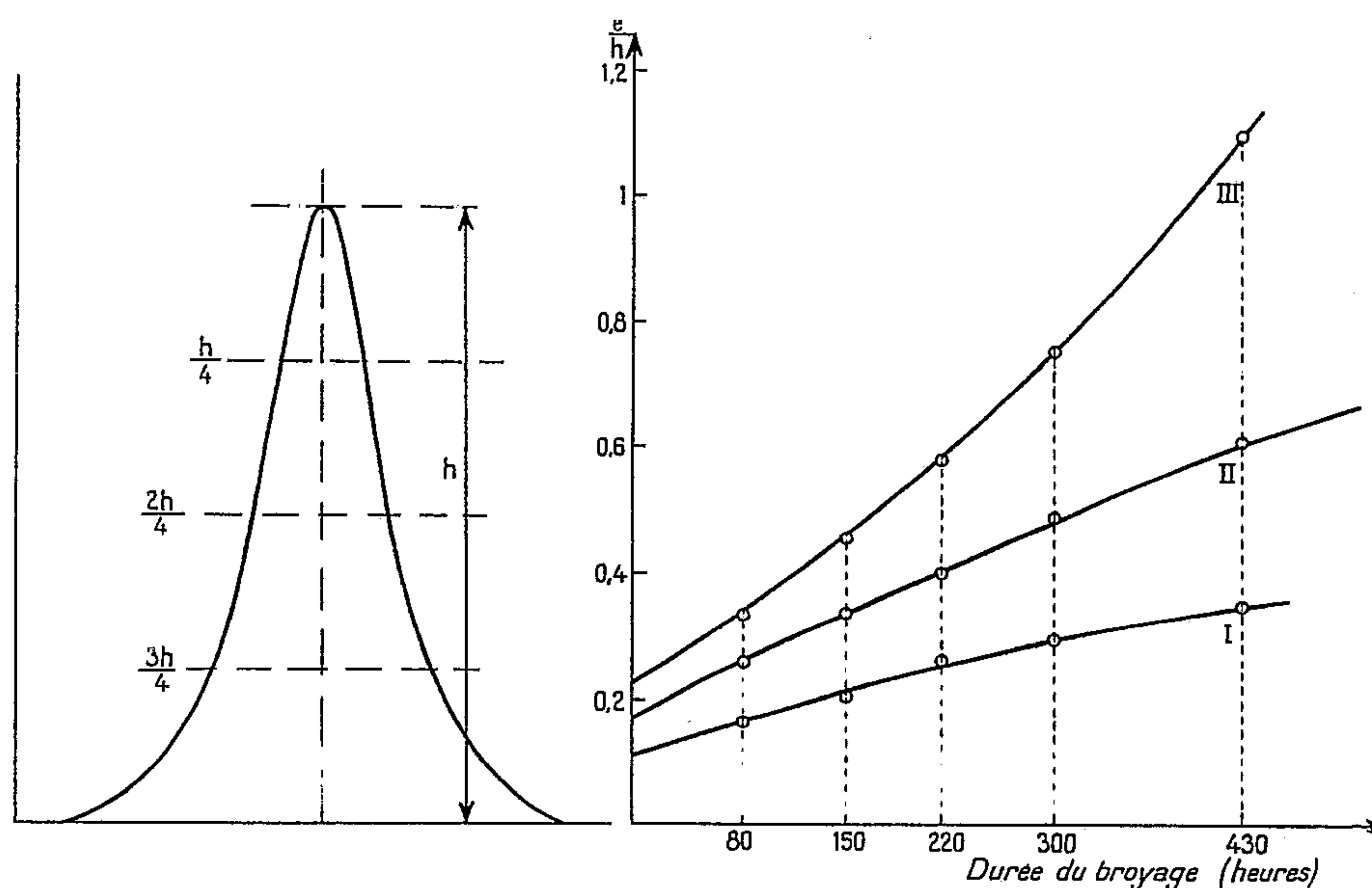


Fig. 1. Fig. 2.

Le broyeur à boulets réduit les dimensions des grains de deux façons : *a*. par éclatement; *b*. par frottement et érosion superficielle.

Le premier mode d'action est prépondérant au début du broyage, lorsque les grains sont encore assez gros et les points de contact peu nombreux, il donne des particules dont le diamètre est inférieur au diamètre initial mais d'un ordre de grandeur voisin. A la fin du broyage, la situation change, les particules sont devenues trop petites pour subir efficacement le choc des boulets et la réduction du grain s'opère maintenant grâce aux frottements. Cette érosion superficielle donne des particules beaucoup plus fines que les précédentes et qui possèdent une surface spécifique très élevée mais échappent, comme nous l'avons montré, à l'examen microscopique [2]. Leur production accélérée en fin de broyage doit entraîner un élargissement rapide des raies X au voisinage de leur base (position III).

Ce point de vue semble bien confirmé par nos résultats expérimentaux (*fig.* 2). La courbe I correspond aux particules relativement grosses et sa pente diminue bien en fonction de la durée du broyage. La courbe III correspond au contraire aux particules les plus fines et sa pente croît avec la durée du broyage.

La diffraction des rayons X confirme donc la présence dans les poudres obtenues au broyeur à boulets de deux dispersions correspondant à deux modes d'action bien distincts.

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Les champs tournants dans les guides d'onde et le signe du facteur de Landé des résonances paramagnétiques.* Note (*) de M. **Alfred Kastler**, présentée par M. Jean Cabannes.

La localisation d'une substance résonante dans un guide d'onde soumis à un champ magnétique transversal permet de déterminer le signe du facteur de Landé.

Les résonances magnétiques, nucléaires ou électroniques, sont provoquées par un champ magnétique tournant de haute fréquence, perpendiculaire à un champ magnétique constant. Le sens de rotation du champ excitateur dépend du signe du facteur de Landé g. Dans la plupart des investigations on se contente d'exciter la résonance par un champ oscillant rectiligne. Cette manière de faire entraîne deux inconvénients : la fréquence de résonance est altérée ([1]) et le signe de g ne peut pas être déterminé. Dans le cas de la résonance nucléaire la deuxième difficulté a été surmontée, soit en superposant au champ oscillant rectiligne de faibles composantes tournantes ([2]), soit en utilisant la méthode des bobines croisées de F. Bloch ([3]). Par contre dans le cas des résonances électroniques de haute fréquence qui nécessitent des techniques de guides d'onde ou de cavités résonantes, le signe de g échappe à l'observation dans les procédés actuellement utilisés. Or, la topographie des champs dans les guides d'onde ([4]) est une topographie de champs tournants. Il suffit de placer la substance à étudier dans une région convenable du guide pour déterminer le signe de g.

Considérons à titre d'exemple le cas du mode H_{01} dans un guide à section rectangulaire, a étant le grand côté et b le petit côté de la section.

La figure Ia est la section transversale du guide et indique la topographie du champ électrique, purement transversal. La figure Ib est une section longitudinale du guide. Elle indique le champ magnétique aux différentes cotes, le sens de propagation de l'onde étant celui de la flèche. Le champ magnétique possède une composante transversale verticale qui est maximum dans le plan bissecteur (cote o) et nulle au voisinage des parois (cotes $\pm a/2$), il possède

(*) Séance du 1er février 1954.

([1]) F. Bloch et A. Siegert, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 522.

([2]) S. Millman, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 628.

([3]) *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460 et *Physica*, 17, 1951, p. 272.

([4]) T. Kahan, *Physique des guides d'onde*, 1952; J. C. Slater, *Microwave Transmission*, 1942.

une composante longitudinale nulle dans le plan bissecteur et maximum au voisinage des parois. Les deux composantes sont en quadrature de phase l'une avec l'autre. Dans les régions intermédiaires la résultante de ces deux composantes produit une vibration elliptique, le sens de rotation du rayon vecteur étant le sens des aiguilles de la montre dans la moitié supérieure du guide, le sens inverse dans la moitié inférieure. Il existe deux plans horizontaux, symé-

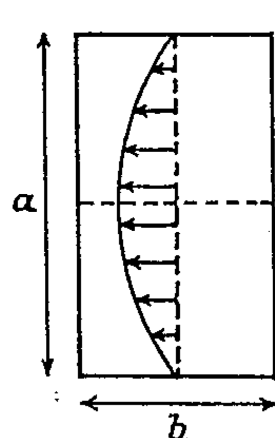


Fig. 1 *a*.

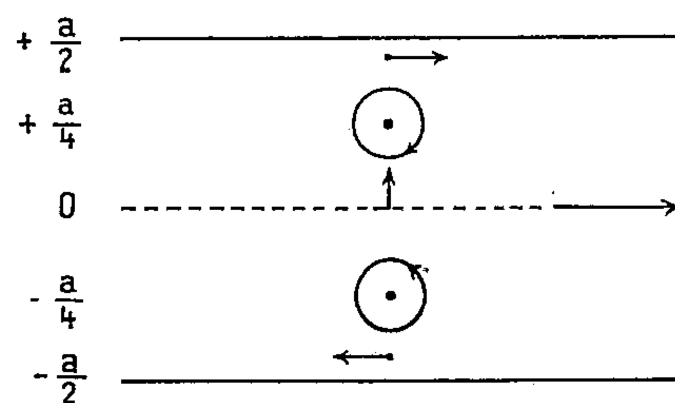


Fig. 1 *b*.

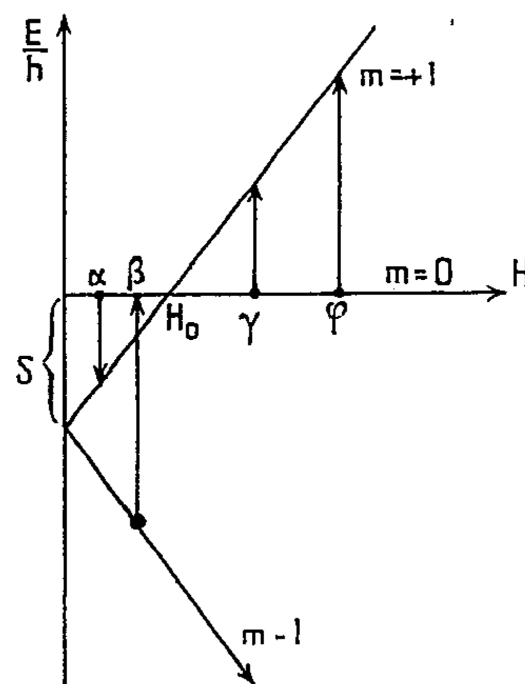


Fig. 2.

triques par rapport au plan bissecteur, où les ellipses sont des cercles. Ces plans sont à mi-chemin entre les parois et le plan bissecteur (cote $+a/4$ et $-a/4$) si la fréquence de l'onde est $\nu=\nu_c\sqrt{2}$, ν_c étant la fréquence limite $(\lambda=a\sqrt{2})$. Supposons le champ magnétique constant perpendiculaire à la figure et dirigé d'avant en arrière, et introduisons dans le guide la substance résonante sous forme de tranche mince horizontale dont nous changeons la cote. Si $g>0$, le signal est maximum à la cote $+a/4$, il sera nul à la cote $-a/4$. Si $g<0$, les résultats sont inverses.

Un premier exemple est fourni par les résonances paramagnétiques de la molécule O_2 dans l'oxygène gazeux ([5]). Lorsque le champ magnétique permanent est suffisamment faible pour éviter le découplage Paschen-Back, on rencontre, lorsqu'on fait croître le champ H, des résonances correspondant alternativement à $g>0$ et à $g<0$.

En divisant la cellule d'absorption en deux compartiments, séparés par une mince paroi diélectrique le long du plan bissecteur, on peut mettre en évidence le signe de g.

Un autre exemple est fourni par l'ion Ni^{++} dans le fluosilicate de nickel $Ni(SiF_6), 6H_2O$. La figure 2 montre le diagramme Zeeman du niveau

([5]) R. Beringer et J. C. Castle, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 82; A. F. Henry, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 396.

fondamental $S = 1$ pour un champ magnétique parallèle à l'axe optique du cristal ([6]). Le champ électrique intracristallin produit un dédoublement δ entre les niveaux $m = 0$ et $m = \pm 1$. Le signe des différentes résonances observables $|\Delta m| = 1$ dépend ici du signe de la différence de niveau $\Delta E = E_{m+1} - E_m$. Il est marqué sur la figure par le sens des flèches.

Ces deux exemples montrent l'intérêt de la méthode de localisation de la substance résonnante dans le guide.

Des considérations analogues viennent d'être développées à propos de la résonance ferromagnétique des ferrites dans les guides d'onde ([7]).

RÉSONANCE QUADRUPOLAIRE. — *Sur la résonance quadrupolaire à l'état solide de l'iode et du bromoforme.* Note (*) de MM. **Henri Benoit** et **Maurice Buyle-Bodin**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dispositif expérimental. — Nous avons utilisé un oscillateur à superréaction modulé en fréquence dont le circuit oscillant comporte comme inductance une seule spire de cuivre plat selon le plan de la spire. Ce dispositif permet une exploration de fréquence voisine de 200 MHz (de 200 à 400 MHz environ). On étudie l'absorption de l'échantillon placé dans l'évidement de la spire; cet évidement est suffisant pour l'introduction d'un petit vase Dewar non argenté qui contient l'échantillon et l'agent de refroidissement pour les observations à basse température.

Résonance de ^{127}I dans I_2. — Nous avons d'abord utilisé ce montage à l'étude de la résonance de l'iode. Au voisinage de 332 MHz ([1]), la fréquence de résonance de la première raie de l'iode ($|m| = 1/2 \rightarrow |m| = 3/2$) entre 77 et 293°K, varie selon la loi

$$\frac{1}{\nu}\frac{d\nu}{dT} = -(4,0 \pm 0,4).10^{-5}.$$

En prenant des cristaux d'iode entassés selon leurs plans de clivage, on obtient un échantillon qui possède un axe privilégié D perpendiculaire à ces plans. Si l'on dispose cet ensemble de telle façon que D soit parallèle à l'axe de la spire du circuit oscillant et si l'on applique un champ magnétique constant selon cet axe, on obtient une figure Zeemann composée de deux raies.

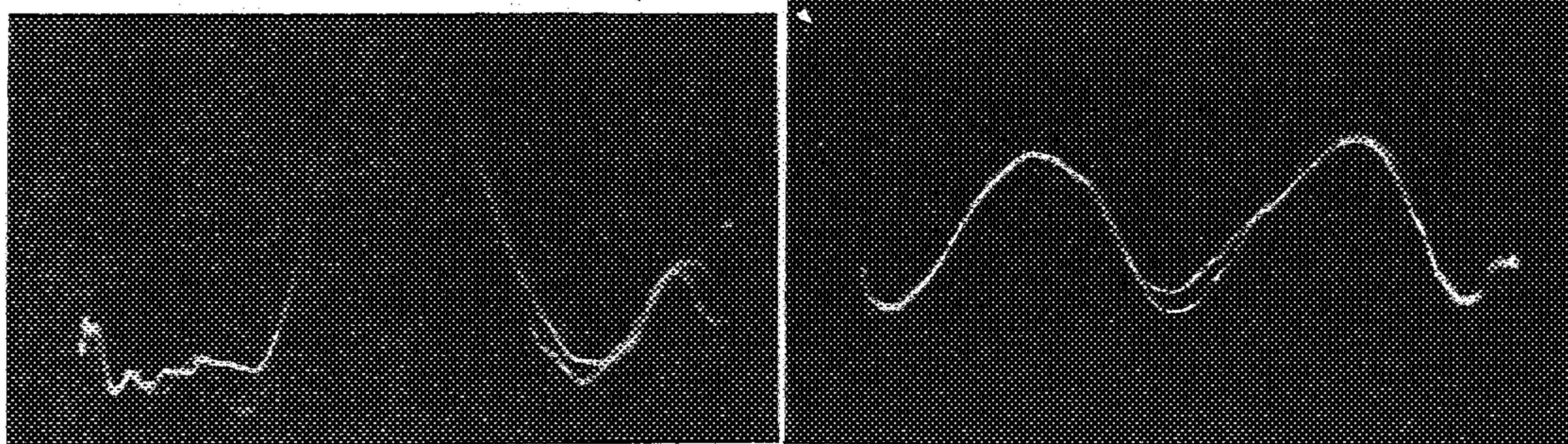
([6]) R. P. Penrose et K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.*, A, 63, 1950, p. 29; A. N. Holden, C. Kittel et W. A. Yager, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1443.

([7]) M. L. Kales, H. N. Chait, N. G. Sakiotis, *J. Applied. Phys.*, 24, 1953, p. 816; E. H. Turner, *Proc. I. R. E.*, 41, 1953, p. 937; J. H. Rowen, *Bell Syst. Techn. J.*, 32, 1953, p. 1333.

(*) Séance du 1er février 1954.

([1]) H.-G. Dehmelt, *Z. Phys.*, 130, 1951, p. 356.

Ce phénomène montre directement que l'iode cristallise de telle sorte que les liaisons I — I soient dans le plan de clivage. En effet, le champ magnétique lève la dégénérescence des états de spin $+(1/2)$ et $-(1/2)$, et donne la même structure fine pour toutes les liaisons I — I perpendiculaires à ce champ.



Résonance quadrupolaire de I_2 sans champ magnétique.

Effet Zeeman sur la résonance quadrupolaire de I_2 (champ de 75 Oe).

Résonance du bromoforme $CHBr_3$. — A partir des fréquences de résonance connues de $CHCl_3$ (²), CH_3Cl (²) et CH_3Br (³), nous avons pu rechercher les résonances de ^{79}Br et ^{81}Br dans le bromoforme.

A 77°K, nous avons observé des résonances aux fréquences suivantes : ^{79}Br : 300 et 302 MHz; ^{81}Br : 251 et 252,5 MHz.

De ces valeurs on déduit le rapport des moments quadrupolaires nucléaires des deux isotopes du brome

$$\frac{Q^{Br^{79}}}{Q^{Br^{81}}} = 1,1955 \pm 0,002,$$

très proche de la valeur 1,1970 trouvée dans CH_3Br (³).

Les raies ont une largeur voisine de 30 MHz.

La similitude des structures fines (positions des deux raies) du bromoforme et du choroforme (²) nous incite à attribuer la même structure cristalline aux deux composés. En effet, la structure fine provient de la position des atomes résonnants dans la maille cristalline puisque leurs positions dans la molécule libre sont équivalentes

De plus nous avons remarqué les faits suivants :

a. Au cours d'un refroidissement brutal de 293 à 77°K, on n'obtient aucune résonance à 77°K. On peut interpréter ce résultat comme appuyant une hypothèse ancienne de W. Wahl (⁴) qui signalait que dans ce cas, une forme I métastable existe au-dessous de 93° K.

(²) P. LIVINGSTON, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 289.

(³) H.-G DEHMELT et H. KRUGER, *Z. Phys.*, 129, 1951, p. 401.

(⁴) *Proc. Roy. Soc.*, 89 A, 1914, p. 327.

b. Si l'on porte à 77°K le bromoforme préalablement refroidi par un séjour prolongé dans la neige carbonique (195°K) on observe les résonances consignées plus haut. Nous opérons donc sur la forme II stable dont l'établissement a pu avoir lieu à 195°K.

c. Mais on n'observe jamais de résonance à 195°K.

Ces faits nous suggèrent les interprétations suivantes :

a. Pour une même forme cristalline (forme II), on peut attribuer la disparition de la résonance lorsque la température croît, à l'établissement de semi-rotations du groupement CBr_3, phénomène semblable à celui observé sur le chloroforme ([5]).

b. Par contre nous n'avons pu expliquer la disparition de la résonance quand on a affaire à la forme métastable.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Le comportement des compteurs à cathode externe remplis de méthylal pur, sous irradiation gamma*. Note (*) de M. **Daniel Blanc**, présentée par M. Francis Perrin.

Le seuil de démarrage, le seuil du palier et son maximum sont des fonctions linéaires de la pression au-dessous d'une valeur d'autant plus grande que le diamètre du cylindre est plus petit. On indique les zones de pression donnant les meilleures performances. L'efficacité est légèrement inférieure à celle de remplissages classiques aux irradiations modérées, mais lui est nettement supérieure sous forte irradiation.

J'ai déjà souligné l'intérêt de tels remplissages dans les compteurs du type Maze ([1]). Les compteurs sont d'un modèle déjà décrit ([2]). Les caractéristiques furent prises après vieillissement complet ([3]) et sont les moyennes de séries de six compteurs : on tient compte ainsi des fluctuations inévitables des seuils.

Influence du rapport de la longueur efficace L *au diamètre intérieur b*. — J'ai utilisé des compteurs à cathode multiple, formée par une série de sections graphitées séparées par des zones isolantes : chaque section graphitée fonctionne séparément si l'on place les autres à la tension du fil, la longueur efficace restant bien définie ([4]). Les caractéristiques sont identiques pour $L/b \geq 3$, mais les seuils augmentent rapidement quand L/b devient inférieur à 2. Pour $L/b = 1,1$ le seuil de démarrage V_D et le seuil de palier V_G augmentent de 300 volts environ, avec $b = 28$ mm, une anode de 0,1 mm et une pression de 4,2 cm de mercure.

([5]) Y. Ayant, M. Buyle-Bodin et F. Lurçat, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1511.

(*) Séance du 1er février 1954.

([1]) D. Blanc, *J. Phys. Rad.*, 4, 1953, p. 271.

([2]) D. Blanc, *J. Phys. Rad.*, 11, 1952, p. 588.

([3]) D. Blanc et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2228.

([4]) D. Blanc et M. Scherer, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 2018.

Courbes de palier. — Quelle que soit l'irradiation, V_D, V_G et le maximum V_M du palier sont des fonctions linéaires de la pression, au-dessous de 1,5 cm de mercure pour $b = 28$ mm, de 6 cm de mercure pour $b = 20$ mm, et jusqu'à des pressions voisines de la tension maximum du méthylal pour $b = 10$ mm (*fig.* 1 et 2, le seuil du circuit associé étant de 1 V). Pour une pression trop

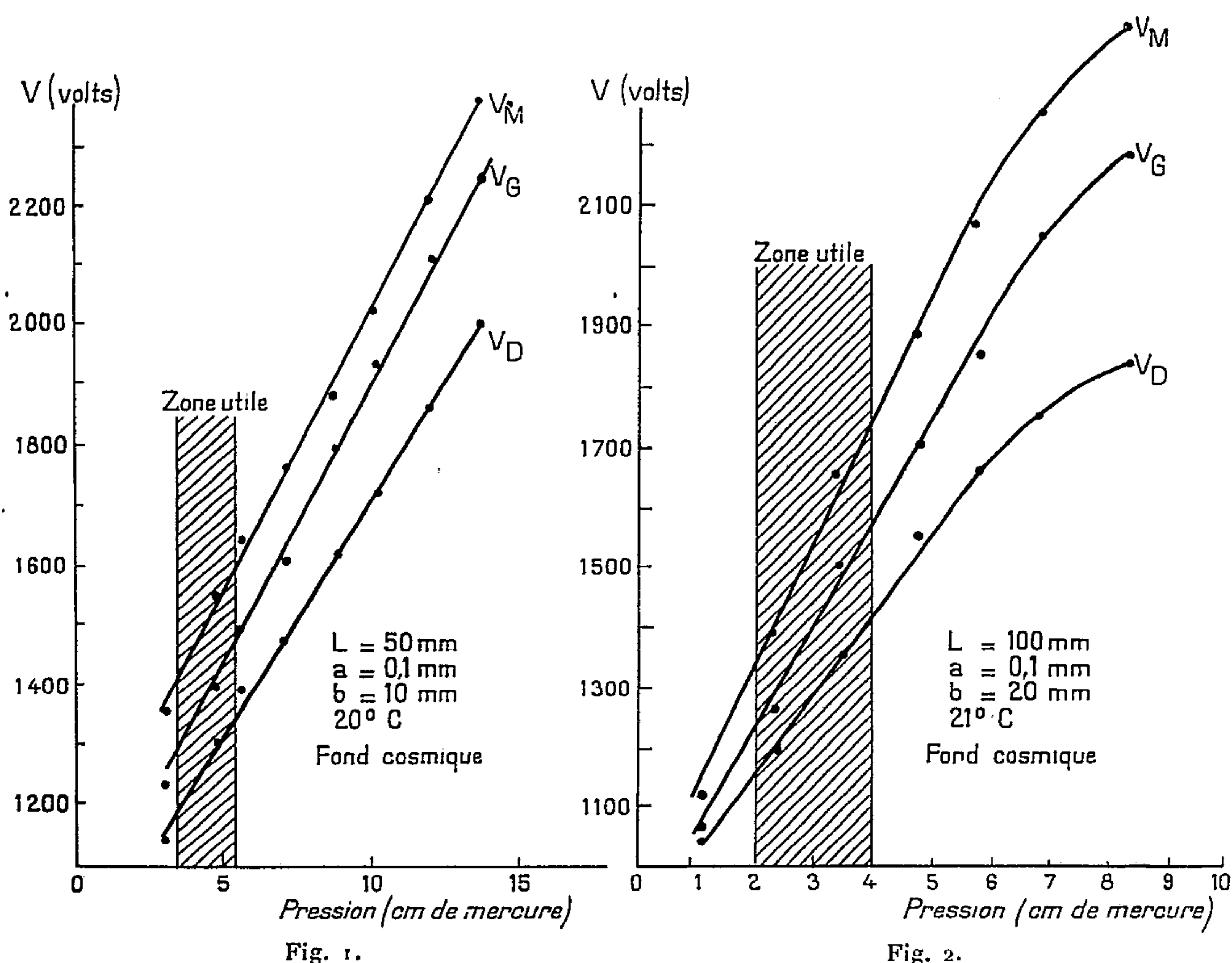


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — V_D, V_G, V_M pour les compteurs de 10 mm de diamètre.
Fig. 2. — V_D, V_G, V_M pour les compteurs de 20 mm de diamètre.

faible, lorsque l'irradiation devient intense, le nombre d'impulsions tend vers une valeur limite, quelle que soit l'intensité de la source. La valeur minimum utilisable de la pression, qui est de 1,5 cm de mercure pour $b = 10$ mm, est inversement proportionnelle au diamètre intérieur du cylindre.

Pente, efficacité. — En fonction de la pression, la pente du palier diminue rapidement, passe par un minimum, puis augmente lentement. Pour $b = 20$ mm, avec 23 000 impulsions/mn, le minimum, de 3,5 % par 100 V, correspond à une pression de 2,4 cm de mercure. Jusqu'à 100 000 coups/mn, l'efficacité rapportée à celle d'un mélange de 1 cm d'alcool et 9 cm d'argon augmente en fonction de la pression, passe par un maximum très peu inférieur à l'unité, puis décroît lentement. Au-dessus, l'efficacité devient supérieure à l'unité : pour 400 000 coups/mn, avec $b = 10$ mm et une pression de 4,5 cm de mercure, l'efficacité est de 1,42 (γ de 0,5 MeV).

Les zones d'efficacité maximum et de pente minimum coïncident : elles correspondent aux caractéristiques optima. Elles vont de 3,5 cm à 5,5 cm de mercure pour $b = 10$ mm, de 2 à 4 cm de mercure pour $b = 20$ mm, de 1,5 à 3 cm de mercure pour $b = 28$ mm. Pour ces pressions, la tensions d'utilisation est supérieure de 200 à 300 V à celle d'un remplissage de 1 cm d'alcool et 9 cm d'argon. Le fonctionnement est satisfaisant au-dessus de 8° C.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur l'importance de la divergence créée par les coupures accélératrices dans les accélérateurs linéaires d'ions.* Note (*) de M. **Michel-Yves Bernard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un accélérateur linéaire d'ions, les particules traversent une succession de coupures accélératrices où règnent des champs intenses. Ces coupures se conduisent comme des lentilles divergentes. Nous donnons ici une formule permettant d'évaluer l'importance de cette divergence en fonction des caractéristiques de l'appareil.

1. Les ions circulent au voisinage de l'axe d'un cylindre coupé par des interstices, de largeur variable. Entre les bords de ces coupures, on applique une différence de potentiel alternative $\Phi_0 \sin 2\pi ft$. Ces coupures sont convenablement réparties, de façon à ce qu'une des particules (la particule « type ») y trouve le champ accélérateur dans la même phase $\Psi_s = 2\pi f t_0$ lors de sa traversée. Elle subit alors un gain d'énergie $\Delta\Phi$ sensiblement égal à $\Phi_0 \sin \Psi_s$. dû à l'action du champ longitudinal $E_z \sin 2\pi ft$. Ψ_s doit d'ailleurs être compris entre 0 et 90° pour assurer le groupement des diverses particules autour de la particule type.

Mais la particule est aussi soumise au champ radial, donné par les formules classiques de l'optique électronique $E_r = -(r/2)(dE_z/dz) \sin 2\pi ft$ ainsi qu'à un champ magnétique tangentiel B_0 dont l'action dynamique est négligeable dans le cas des ions dont la vitesse n'est qu'une faible fraction de celle de la lumière.

L'équation du mouvement radial sera :

$$M \frac{d^2 r}{dt^2} = -e \frac{r}{2} \frac{dE_z}{dz} \sin 2\pi ft. \tag{1}$$

Le champ radial agit pendant une durée assez courte; d'autre part la particule a une vitesse importante (correspondant à une énergie de plusieurs mégaélectron-volt). La perturbation apportée à la trajectoire sera donc faible.

Nous admettrons que l'ordonnée de la trajectoire est pratiquement constante pendant la traversée de la coupure, la pente passant de r'_1 à r'_2. Cela revient à

(*) Séance du 1er février 1954.

dire que la coupure est équivalente à une lentille mince, de convergence

$$c = \frac{r'_1 - r'_2}{r}.$$

2. L'action de la coupure fait intervenir ici deux facteurs que l'hypothèse précédente nous permet de séparer. D'une part, la traversée de la coupure n'est pas instantanée; la modification du champ pendant le temps de transit n'est donc pas négligeable. D'autre part, la vitesse axiale de la particule varie au cours de la traversée.

Calculons d'abord l'effet de la variation de la vitesse axiale de la particule. On peut alors admettre que le temps de transit est assez faible pour que l'on puisse confondre $2\pi ft$ avec la constante $2\pi f t_0 = \psi_s$. dE_z/dz sera tantôt positif tantôt négatif, mais sa contribution totale ne sera pas nulle, car la vitesse axiale a changé. On retrouve l'effet différentiel classique qui est à la base des lentilles électroniques. La première partie de la convergence est donc celle d'une lentille électronique à deux cylindres, séparés par une coupure de largeur d, supportant la différence de potentiel $\Delta\Phi$. Comme la lentille est faible, on a sensiblement

$$(2) \qquad c_1 = \frac{1}{8d}\left(\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\right)^2,$$

Φ étant la valeur moyenne du potentiel correspondant à l'énergie du corpuscule.

Évaluons maintenant l'effet du temps de transit, et pour cela admettons que la vitesse est pratiquement constante et égale à sa valeur moyenne au centre de la coupure, que nous prendrons comme origine des abscisses. Comme la particule y passe au temps t_0 on a sensiblement

$$(3) \qquad z = \sqrt{\frac{2e\Phi}{M}}(t - t_0).$$

On peut alors éliminer le temps entre les équations (1) et (3) ce qui conduit à

$$(4) \qquad \frac{d^2r}{dz^2} = -\frac{1}{4\Phi}\frac{dE_z}{dz} r \sin\left[\Psi_s + 2\pi f\sqrt{\frac{M}{2e\Phi}}z\right].$$

En intégrant, de l'entrée de la coupure à la sortie, on obtient la contribution de cette seconde cause à la divergence

$$(5) \qquad c_2 = -\frac{\pi}{2} f \operatorname{ctg}\Psi_s \sqrt{\frac{M}{2e\Phi}}\frac{\Delta\Phi}{\Phi}.$$

L'intégrale $\int E_z\, dz$ qui s'introduit en cours de calcul est égale à Φ_0.

3. On obtient de ce fait la convergence totale $c = c_1 + c_2$. On peut mettre cette expression sous une forme plus pratique pour l'évaluation numérique. Prenons comme exemple l'accélérateur de Berkeley [1]. L'énergie du corpus-

[1] L. ALVAREZ, *Phys Rev.*, 70, 1946, p. 799.

cule augmente proportionnellement à l'abscisse $\Phi = K z$. La particule franchit une coupure toutes les périodes $T = 1/f$ du champ H. F. $\Delta\Phi$ représente donc le gain d'énergie correspondant au parcours $L = v T$ soit sensiblement

$$\Delta\Phi = KL \simeq \frac{K}{f}\sqrt{\frac{2e\Phi}{M}}.$$

Admettons que la largeur de la coupure soit égale au quart de la distance L qui sépare les centres de deux coupures consécutives. On a, après quelques transformations

$$c = -\frac{K}{\Phi}\left[\frac{\pi}{2}\operatorname{ctg}\Psi_s - \sqrt{\frac{e}{2M}}\,\frac{K}{f\sqrt{\Phi}}\right]. \qquad (6)$$

Les valeurs usuelles des paramètres montrent que la lentille est divergente. Dans l'exemple choisi, $K = 2,3.10^6 - f = 2.10^8.\Psi_s = 70°$. La convergence, qui est négative, passe de $-0,33$ dioptrie, pour la première coupure, à $-0,04$ pour la dernière.

Cette évaluation corrobore les résultats obtenus par un modèle théorique différent de l'accélérateur linéaire d'ions (2) qui consiste à décomposer le champ stationnaire en ondes progressives, et à étudier le mouvement d'un ion dans une onde de vitesse variable.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le rayonnement* γ *de* 620 keV *de* ${}^{80}_{35}Br$. Note de Mmes **Jeanne Laberrigue-Frolow**, **Hélène Langevin** et M. **René Bernas**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Lors d'une étude (1) de ${}^{80}_{35}Br$, nous avions déterminé une limite supérieure du nombre de photons d'énergie de l'ordre de 1 MeV par désintégration de ${}^{80}_{35}Br$ (18 mn). Récemment (2) Mme Scharff-Goldhaber mettait en évidence un rayonnement de 620 keV en étudiant le brome de période 18 mn.

Nous avons repris, avec un spectromètre à scintillations (3) de pouvoir de résolution amélioré par rapport à (1), mais nettement inférieur à (2), l'étude des γ de ${}^{80}_{35}Br$ (4,4 h) et ${}^{80}_{35}Br$ (18 mn) dans la région de 500 et 600 keV.

NH_4Br, enrichi à 96 % en ${}^{79}_{35}Br$, déposé sur une feuille de polystyrène était soumis pendant 15 mn au flux de neutrons de la pile de Châtillon, fonctionnant à la puissance de 150 kW. Un écran, absorbant les β était interposé entre la source et le cristal de INa (Tl).

(2) M. Y. Bernard, *Thèse*, Paris, 1953.

(1) J. Laberrigue-Frolow, R. Bernas et H. Langevin, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1246.
(2) G. Scharff-Goldhaber et M. Kc Keown, *Phys. Rev.*, 2e série 92, 1953, p. 356.
(3) M. Langevin, G. Allard et G. Corbé, *J. Phys. Rad.*, 12e série 14, 1953, p. 691.

Le spectre γ était relevé 5 mn après la fin de l'irradiation et sa période suivie.

Nous avons observé, liées à la période de 18 minutes deux raies γ de 511 et 620 keV, en accord avec les résultats de ([2]). Les mêmes raies apparaissent dans le spectre γ du ${}^{80}_{35}Br$ (4, 4 h) relevé 1 h 30 après la fin d'une irradiation de 1 h, mais beaucoup moins nettement du fait de la présence du fond Compton intense des huit raies γ du ${}^{82}_{35}Br$ (35 h) et ceci malgré la séparation isotopique.

En se replaçant dans les conditions de l'expérience ([1]), 4 heures après la fin de l'irradiation, source en sandwich entre deux écrans, le spectre ne présente plus qu'un seul maximum vers 500 keV; l'annihilation a été favorisée, le fond de ${}^{82}_{35}Br$ est devenu très important et difficile à déduire.

L'analyse des spectres observés ne permet pas de mettre en évidence d'autres raies γ liées à la désintégration du ${}^{80}_{35}Br$ (18 mn).

CHIMIE PHYSIQUE. — *La séparation chromatographique des mélanges hydroalcooliques sur papier.* Note de M. **Joseph Sivadjian**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La séparation chromatographique des mélanges binaires hydroalcooliques sur papier, révélée par la méthode hygrophotographique, a été étudiée pour les premiers termes des alcools aliphatiques. L'étude montre en particulier que l'ordre de séparation des deux constituants peut varier suivant la nature de l'alcool.

La chromatographie n'a été employée jusqu'ici que pour les substances solides dissoutes; son application aux liquides n'a pas été prise en considération, parce qu'on ne peut pas envisager l'élimination par élution des liquides, après séparation, une telle opération étant impossible à être appliquée à l'état liquide de la matière.

Toutefois, la méthode hygrophotographique que nous avons décrite, nous a permis de procéder à des essais préliminaires sur cette question et à en observer les modalités, en travaillant sur des mélanges binaires hydroalcooliques.

Pour cela nous avons procédé de la manière suivante :

Nous avons fait tomber sur du papier filtre chromatographique, une ou deux gouttes d'un mélange hydroalcoolique, nous avons laissé le liquide s'étaler librement dans l'épaisseur du papier, la goutte étant protégée contre l'évaporation par deux plaques de verre ordinaire appliquées fortement aux deux faces du papier chromatographique, dans le cadre d'un châssis-presse. Quand le liquide atteint son maximum d'extension, on observe alors les faits suivants. Avec l'alcool éthylique absolu du commerce, la très faible quantité d'humidité que peut contenir ce solvant, passe du papier dans la gélatine de la plaque hygrophotographique où elle produit

une tache annulaire, ayant une partie centrale qui se détache sur la plaque par une teinte moins foncée et qui, sur les épreuves se traduit par une couleur grisâtre, alors que la partie périphérique y figure sous forme d'un anneau franchement noir (*fig.* 1). L'eau semble par conséquent se porter de préférence à la périphérie.

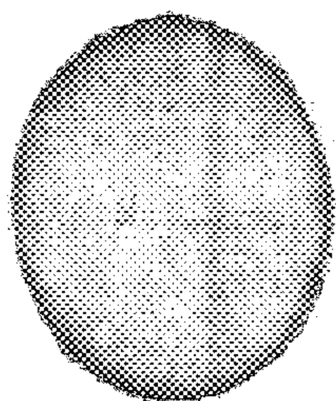


Fig. 1.

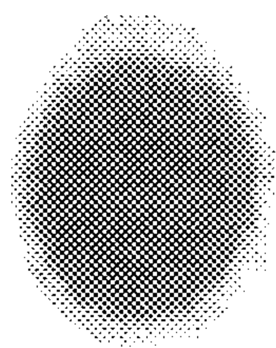


Fig. 2.

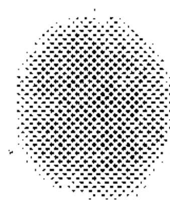


Fig. 3.

Pour les alcools propyliques normal et secondaire, la séparation des deux constituants liquides sous forme de deux parties concentriques se fait d'une façon moins totale. Lorsque nous faisons tomber la goutte sur le papier et que celle-ci commence à s'y étaler, une tache centrale de diamètres réduits apparaît rapidement sur la plaque et elle reste ainsi réduite, tandis que la tache du papier continue à augmenter et atteint son maximum d'extension. Celle-ci commence ensuite à diminuer par évaporation lente sur les bords. La tache centrale hygrophotographique reprend alors son extension, par suite de la libération de l'eau due à l'évaporation de l'alcool. Finalement, la tache hygrophotographique de la plaque présente les mêmes dimensions que celle du papier (*fig.* 2).

Mais lorsque nous avons affaire à l'alcool butylique tertiaire, les choses se présentent tout autrement. Dès que la goutte se trouve appliquée sur le papier et que les deux plaques de verre étant en place, elles enferment hermétiquement le liquide, nous voyons en l'espace d'une minute à peine, une tache centrale de 14×16 mm par exemple (*fig.* 3), apparaître sur la plaque hygrophotographique, lorsque la tache du papier mesure déjà 16×19 mm. Ensuite, le liquide qui a perdu la majeure partie de son eau, continue à s'étaler dans l'épaisseur du papier. La tache hygrophotographique n'augmente plus de dimensions, jusqu'à l'évaporation complète de l'alcool, ce qui peut demander 3-4 h et même davantage. Toutefois si, au lieu d'enlever le papier de la plaque aussitôt après la formation de la tache centrale, nous le laissons sécher sur place, nous

remarquons à la fin, autour de la tache hygrophotographique, l'existence d'un léger halo qui s'intensifie progressivement les jours suivants à l'obscurité, et s'étale sur une surface qui correspond à peu près à celle de la tache alcoolique du papier. Ce fait montre que cette partie de la plaque a été touchée par la très petite quantité d'eau retenue encore par le papier filtre et que l'effet est resté inapparent, à cause de la faiblesses de l'action.

Si nous préparons des mélanges d'eau et d'alcool butylique tertiaire de proportions différentes, nous constatons que la tache alcoolique du papier d'une part et la tache aqueuse de la plaque hygrophotographique d'autre part, sont d'autant plus grandes que les mélanges sont plus riches en alcool ou en eau.

Voici quelques mesures des taches que nous avons faites en travaillant avec des mélanges composés respectivement, en volumes, de 1° 7 parties d'alcool et 3 d'eau, 2° 8 parties d'alcool et 2 d'eau, 3° 9 parties d'alcool et une d'eau :

Solution 7/3.		Solution 8/2.		Solution 9/1.	
alcool.	eau.	alcool.	eau.	alcool.	eau.
20 × 24 mm	14 × 16 mm	22 × 28 mm	13 × 17 mm	25 × 30 mm	taches
21 × 26 »	16 × 18 »	22 × 28 »	13 × 17 »	25 × 30 »	sans contours
20 × 24 »	16 × 18 »	23 × 26 »	15 × 16 »	24 × 30 »	définis.

CATALYSE. — *Étude de structure des catalyseurs de cuivre utilisés dans la synthèse de méthylchlorosilanes.* Note (*) de MM. **Boris Imelik** et **Pierre Trambouze**, transmise par M. Paul Pascal.

La réaction de synthèse des méthylchlorosilanes due à E. G. Rochow (¹) nécessite la présence d'un catalyseur à base de cuivre ou d'un autre métal tel que l'argent, l'antimoine, etc. (²). L'étude que nous avons entreprise avait pour but d'élucider la structure des catalyseurs à base de cuivre employés pour cette réaction.

Les masses de contact étudiées ont été préparées :

— Selon E. G. Rochow et W. I. Patnode (²).

— A partir d'un hydroaluminate de cuivre (³) qui a été réduit en présence de poudre de silicium métallique. L'alumine qui se forme au cours de ce traitement est à l'état divisé et sert de support au catalyseur.

— Selon C. Horny et M. Guinet (⁴). Remarquons que le coprécipité

(*) Séance du 1er février 1954.

(¹) *Chemistry of the Silicones*, John Wiley and Sons, 1946.

(²) Brevet U. S. A., nº 2.380.996.

(³) Y. Carteret et B. Imelik, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 843.

(⁴) Brevet français P. V., nº 620.581.

initial des hydroxydes de cuivre et aluminium qui constitue le produit de départ pour la préparation de cette masse de contact contient de l'hydro-aluminate de cuivre en quantité décelable aux rayons X. Comme dans le catalyseur précédent, l'alumine sert de support.

Nous avons tout d'abord constaté qu'au cours du traitement thermique des catalyseurs il apparaît une nouvelle phase décelable aux rayons X. Puisque les catalyseurs sont constitués d'un mélange de silicium et cuivre (parfois aussi des oxydes de celui-ci) et éventuellement d'un support, il est assez difficile de caractériser avec précision le diagramme de rayons X de cette phase. On peut cependant affirmer que les clichés obtenus sont pratiquement identiques à ceux obtenus pour un alliage de cupro-silicium à 20 ou 50 % de silicium.

Nous donnons ci-dessous la liste des raies que nous avons pu attribuer à cette nouvelle phase : 2,5 Å, faible; 2,03 Å, très forte; 1,43 Å, faible à moyenne; 2,28 Å, très faible; 1,85 Å, très faible; 1,17 Å, faible à moyenne.

On peut constater que les raies concordent bien avec celles qu'Anderson [6] a publiées pour la phase $\varkappa$ d'alliage cupro-silicium. D'ailleurs, la phase $\varkappa$ que nous avons préparée nous-mêmes à partir d'un alliage Cu-Si à 12 % de silicium donne un diagramme semblable.

On peut donc penser que la nouvelle phase que nous avons pu mettre en évidence pendant le traitement thermique des catalyseurs est un composé intermétallique ou un alliage de cuivre et silicium ayant une structure semblable à celle de la phase $\varkappa$. La présence d'une phase alliage dans les masses de contact utilisées pour cette réaction ne semble guère avoir été signalée. Patnode cependant y fait une seule et très brève allusion, c'est la suivante : « Pendant le traitement thermique un alliage de silicium et cuivre peut se former ». D'ailleurs, le mécanisme de cette réaction tel que l'a proposé Rochow [1] n'en fait pas mention. Nous pensons toutefois que l'alliage cupro-silicium formé pendant le traitement thermique des masses de contact peut avoir une signification. En effet, nous avons observé que :

1° tous les catalyseurs étudiés jusqu'ici en contiennent une quantité plus ou moins importante suivant le traitement thermique employé. Les catalyseurs qui ne contiennent pas la phase intermétallique se sont avérés inutilisables ou tout au moins d'une activité inférieure pour cette réaction;

2° la température élevée favorise la formation de cette phase et dans les catalyseurs préparés à 1000° C tout le cuivre peut être combiné au silicium.

On peut alors supposer que la phase intermétallique a une grande influence sur la marche de la réaction. On sait que le silicium métallique

---

[5] W. I. PATNODE, Brevet U.S.A., n° 2.380.997.

[6] ANDERSON, *Trans. A. I. M. E.*, 137, 1940, p. 334.

cristallise avec la structure du diamant caractérisée par le fait que le nombre d'atomes qui entourent un atome donné, est quatre. Dans ces cristaux covalents chaque atome manifeste sa valence normale; les électrons mis en commun sont répartis dans des orbites moléculaires et le solide a des caractères non métalliques. Par contre dans les métaux on admet la présence d'électrons libres qui constitueraient un gaz électronique diffusant librement à travers le réseau cristallin formé par les ions de l'élément métallique. Les électrons dits libres appartiendraient ainsi en commun à tous les atomes, schéma semi-quantitatif simple, qui explique la plupart des plus importantes propriétés des métaux. Il est évident que chaque cause qui produit la modification ou la destruction de la liaison covalente du silicium conférera à ce solide des propriétés métalliques.

Si l'on considère les alliages, on voit que le remplacement d'un atome de silicium par un atome de cuivre entraîne une déficience de trois électrons par atome, compromettant la stabilité du réseau. Les caractères métalliques ainsi acquis par le silicium s'exprimeraient dans une réactivité plus élevée, nécessaire à la synthèse des méthylchlorosilanes. La vérification de cette hypothèse de travail fera l'objet de nos prochains travaux.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'oxysulfure et les sulfures de cérium.*

Note de MM. **Jean Flahaut** et **Elie Attal**, présentée par M. Paul Lebeau.

Picon (¹) a, le premier, signalé le caractère remarquablement réfractaire du sulfure de cérium S_3Ce_2. Récemment, Eastman et collaborateurs (²) ont découvert un oxysulfure O_2SCe_2 et deux sulfures inférieurs S_4Ce_3 et SCe, dont ils ont décrit les propriétés thermiques et cristallographiques. Ces composés, et particulièrement SCe, ont été utilisés pour préparer des creusets permettant de fondre des métaux réfractaires jusqu'à 1800°C (³).

Oxysulfure de cérium O_2SCe_2. — Ce composé a déjà été obtenu (⁴) sous forme d'une poudre brun noir, lors de la sulfuration incomplète de l'oxyde O_2Ce.

Nous le préparons en faisant passer de l'hydrogène, saturé de vapeur d'eau à la température ambiante, sur le sulfure étalé en fine couche dans une large nacelle, chauffée à 500°. Une action trop prolongée conduirait à l'oxyde O_3Ce_2 qu'il est difficile de séparer de l'oxysulfure. C'est pourquoi nous arrêtons l'opération lorsque 80 % environ du sulfure a réagi. L'excès de S_3Ce_2 est éliminé

(1) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 49, 1931, p. 703.

(2) Eastman, Brewer, Bromley, Gilles et Lofgren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2248.

(3) Id., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 34, 1951, p. 128.

(4) Id., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3896.

par lavage à l'acide acétique au 1/10e, qui dissout moins rapidement l'oxysulfure que le sulfure.

On obtient ainsi une poudre vert foncé, particulièrement fine. Le diagramme de rayons X est conforme aux données de Zachariasen ([5]). Il présente les caractères d'une substance mal cristallisée, avec des raies floues, l'absence des réflexions d'indice élevé et un fond continu important. Ce corps chauffé vers 1200° devient rapidement brun orangé, sans que l'on puisse déceler un changement de composition [Ce %, 81,4; S %, 9,24; théorie : Ce %, 81,4; S %, 9,29]. Son spectre correspond à la même structure, mais possède cette fois les caractères d'une substance bien cristallisée.

Le changement de couleur peut ainsi être attribué à une augmentation de la taille des cristallites. On note simultanément une légère augmentation de la densité, qui passe de 5,75 à 5,80 ± 0,03. La densité calculée, en plaçant une molécule dans la maille hexagonale, est de 5,99 ([5]).

L'oxysulfure possède une activité chimique plus réduite que celle des sulfures. Les acides minéraux dilués le dissolvent plus lentement, et il est moins sensible aux agents d'oxydation. En particulier l'action de l'eau n'est décelable qu'après plusieurs jours.

A 1 500°, le graphite dans le vide et l'hydrogène à la pression atmosphérique sont sans action. Les sulfures S_3Ce_2 et S_4Ce_3 ne réagissent pas sur l'oxysulfure à cette température et dans le vide; mais, en ajoutant des réducteurs, il se forme SCe, comme nous le verrons plus loin.

Sulfure S_4Ce_3. — Eastman et coll. ([2]) ont obtenu ce corps par combinaison à haute température de SCe avec S_3Ce_2 ou de l'hydrure de cérium avec la quantité calculée de S_3Ce_2 ou d'hydrogène sulfuré. La réduction de S_3Ce_2 en S_4Ce_3 par l'hydrogène à 1 500° étant incomplète, de l'ordre de 50 % en 4 h, nous avons choisi l'aluminium comme agent réducteur. La réaction est alors rapidement totale à 1 200°. L'excès d'aluminium, le sulfure S_3Al_2 formé, ainsi que le carbure C_3Al_4 qui apparaît toujours quand on opère dans une nacelle de graphite, sont éliminés par vaporisation à 1 500° sous une pression d'un centième de millimètre de mercure. Il est nécessaire d'éliminer toute trace d'humidité pour éviter la formation d'oxysulfure et d'alumine.

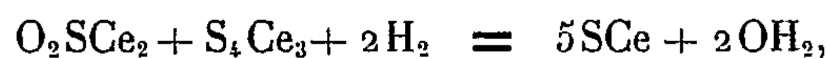
S_4Ce_3 est bleu noir [S %, 23,41; Ce % : 76,57; théorie : S %, 23,38; Ce %, 76,62]. La densité s'élève à 5,40 ± 0,04 valeur assez différente de celle calculée à partir des données cristallographiques : 5,68 ([5]), mais voisine de celle admise par Eastman et coll. ([2]) : 5,3.

En accord avec ses conditions de formation, S_4Ce_3 n'est pas réductible par le graphite, l'hydrogène et l'aluminium à 1 500°. Des creusets réalisés avec ce produit et frittés à 1 600° sont rapidement attaqués par le silicium et le vana-

([5]) *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 57 et 60.

dium fondus. Le chrome en fusion à 1 800° en atmosphère d'hydrogène reste inaltéré. Le titane à 1 725° est légèrement transformé en surface.

Sulfure SCe. — Ce corps a déjà été obtenu par Eastman et coll. (2) en combinant de l'hydrure de cérium avec la quantité calculée de S_3Ce_2 ou d'hydrogène sulfuré. Nous avons pu le préparer en traitant un mélange équimoléculaire d'oxysulfure et de sulfure S_4Ce_3 par un réducteur à une température suffisamment élevée. L'hydrogène intervient ainsi :



$$O_2SCe_2 + S_4Ce_3 + 2H_2 = 5SCe + 2OH_2,$$

mais après un traitement de 2 h à 1 550°, puis de 2 h à 1 650°, la transformation est encore incomplète et la proportion de SCe formé est de l'ordre de 60 %, par évaluation sur le diagramme de rayons X. Avec l'aluminium la réduction est totale après 2 h à 1 200° dans le vide. L'alumine formée est éliminée par sublimation sous une pression de 1/100e de millimètre de mercure, vers 1 850°. SCe n'est pas volatil dans ces conditions. Il se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline jaune d'or [S %, 18,60; Ce %, 81,26; théorie : S %, 18,70; Ce %, 81,30] de densité 5,90 $\pm$ 0,03, très voisine de la valeur calculée à partir d'une maille cubique type ClNa : 5,95.

Un creuset en sulfure SCe fritté à 1 800° permet de fondre le titane vers 1 725° sans attaque visible.

En résumé, nous avons confirmé l'existence et précisé les conditions de formation de l'oxysulfure O_2SCe_2 et des deux sulfures S_4Ce_3 et SCe. Nous avons constaté leur grande stabilité à température élevée, qui, en particulier, permet d'envisager pour SCe les applications d'un ultra-réfractaire.

CHIMIE MINÉRALE. — *Peroxydation par l'air d'amalgames mixtes de potassium et de sodium.* Note de Mlles **Hélène Ostertag** et **Yvette Chassain**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'amalgame de sodium n'est pas peroxydé par l'air sec. L'addition d'amalgame de potassium qui fonctionne comme catalyseur d'oxydation, provoque la transformation du sodium de l'amalgame en Na_2O_2.

Dans un travail antérieur, sur la peroxydation des amalgames alcalins, l'une de nous, en collaboration avec Émile Rinck (1), avait constaté qu'abandonnés à l'air ou l'oxygène sec, les amalgames de potassium, rubidium et cæsium se peroxydent spontanément en K_2O_4, Rb_2O_4 et Cs_2O_4 qui réagissent à leur tour sur le mercure pour former l'oxyde vert Hg_2O. Dans les mêmes conditions l'amalgame de sodium ne se peroxyde pas.

Nous avons examiné le comportement de l'amalgame de sodium : 1° en

(1) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1196 et **234**, 1952, p. 958.

augmentant la surface de contact et en faisant varier la température; 2° en y ajoutant des quantités variables d'amalgame de potassium devant servir de catalyseur d'oxydation.

Appareil. — Pour permettre un travail quantitatif nous avons opéré sur des quantités déterminées d'amalgame et d'air, circulant chacun en un circuit fermé.

Le circuit de l'amalgame était constitué par une hélice verticale en Pyrex, d'un développement total de 3 m, plongeant dans un bain thermostatique réglé à 0,1° C près. 100 cm³ d'amalgame suffisamment dilué pour être très fluide, coulaient de haut en bas sur cette hélice. L'amalgame était continuellement repris en bas de l'appareil dans un petit flacon-réservoir et remonté à l'aide d'une pompe à la partie supérieure de l'hélice.

Le circuit de l'air comprenait un grand réservoir en Pyrex plongé dans un deuxième thermostat, le réservoir d'air étant branché aux deux extrémités de l'hélice. Un volume connu d'air sec, exempt de CO_2, naturel ou enrichi en oxygène, de température constante et égale à celle de l'amalgame, circulait en contre-courant sur l'alliage. Une burette à gaz permettait de faire l'analyse de cet air et de remplacer, en cours d'expérience, par introduction d'oxygène, le volume de ce gaz fixé par le métal alcalin.

ANALYSE. — Après un certain temps de fonctionnement, l'amalgame et ses produits d'oxydation étaient soumis à l'analyse en vue de déterminer la fraction de métal alcalin oxydé et la formule du produit obtenu.

Pour cela, l'amalgane était traité dans le flacon-réservoir par une quantité connue d'eau. Le volume de gaz dégagé, de l'oxygène, est mesuré à la burette de Bunte. L'alcalinité de la solution était déterminée par titrage; le volume de gaz dégagé, ramené aux conditions normales, permettait de connaître la quantité d'oxygène peroxydique combinée à M_2O, et par conséquent la formule du produit.

RÉSULTATS. — 1° *Amalgame de sodium pur.* — Nous avons travaillé sur des amalgames de sodium purs, obtenus par électrolyse de NaOH et dilués avec du mercure jusqu'à des titres variant entre 0,2 et 0,5 ‰ de Na. Ces amalgames ont été soumis à l'oxydation à des températures variant entre 25 et 60° C. Nous avons constaté que dans tous les cas la peroxydation était insignifiante, sinon nulle. Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment, dans d'autres conditions (¹) et montrent que l'augmentation de la surface de contact entre le gaz et l'amalgame ainsi que l'élévation de la température jusqu'à 60° C n'ont aucune influence sur la réaction d'oxydation.

2° *Amalgames mixtes de sodium et de potassium.* — Des amalgames de sodium et de potassium, préparés par électrolyse et de titre connu, étaient mélangés en proportions voulues au moment de leur utilisation; leur titre global était alors compris entre 0,2 et 0,5 ‰ de métal alcalin. Notre étude a porté sur des

amalgames pour lesquels le rapport pondéral K/(Na + K) variait entre 0,035 et 0,50.

Nous avons constaté que même pour les teneurs les plus faibles en potassium, le sodium de l'amalgame se peroxydait. L'analyse a montré que la formule du produit obtenu oscillait entre $M_2O_{1,4}$ et $M_2O_{1,77}$ (moyenne $O_{1,62}$) calculée à partir de l'oxygène dégagé, et entre $M_2O_{1,50}$ et $M_2O_{1,98}$ (moyenne $O_{1,67}$) calculée à partir de l'oxygène absorbé. Une influence de la teneur en potassium sur le degré de peroxydation n'a pas pu être décelée. Les nombres plus petits calculés à partir de l'oxygène peroxydique dégagé s'expliquent par le fait qu'une partie du peroxyde restait accrochée dans les spires de l'hélice, échappant ainsi à l'analyse.

Dans ces conditions, il semble légitime d'admettre que l'amalgame de sodium est peroxydé sous forme de Na_2O_2; le peroxyde de potassium K_2O_4 formé en premier lieu servant de catalyseur d'oxydation. La durée d'une expérience de peroxydation étant de l'ordre de une heure, une oxydation sensible du mercure n'a pas pu être observée.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de très faibles teneurs en impuretés sur la conductibilité électrique de l'aluminium raffiné aux très basses températures.* Note (*) de MM. **Michel Caron**, **Philippe Albert** et **Georges Chaudron**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans une Note précédente (1), l'un de nous a déjà montré que les aluminiums de haute pureté de titres conventionnels 99,99, 99,996 et 99,998 % peuvent être aisément classés par la mesure de la conductibilité dans l'hydrogène liquide. Nous avons pensé qu'il pourrait être intéressant d'effectuer les mêmes mesures aux températures obtenues grâce à l'emploi de l'hélium liquide.

Les conditions expérimentales pour la préparation des fils d'aluminium et pour les mesures de conductibilité ont été indiquées dans la première Note (1). Toutefois nous précisons que, dans ces nouvelles expériences, tous les fils d'aluminium écrouis ont été recuits à 400°C pendant une durée de 4 jours.

Analyse des différents échantillons d'aluminium raffiné.
Teneurs évaluées en parties par million (p. p. m. = 0,0001 %).

Titre de l'Al (%).	Cu.	Na.	Fe.	Si.	Zn.
99,998 (*a*)	2 ± 0,2	4 ± 1	2 à 5	15 ± 5	< 2
99,998 (*b*)	5	4	5 à 6	–	–
99,996	9,5	4	9	–	–
99,99 (*a*)	4	6	22 à 25	25	5
99,99 (*b*)	8,5	3	30 à 35	–	–
99,98	60	4	20	40	60
99,95	140	2	70	80	35

(*) Séance du 1er février 1954.

(1) M. Caron, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1169.

Les résultats des analyses sur les différents échantillons d'aluminium raffiné sont rassemblés dans le tableau. On peut remarquer que sur ce tableau les teneurs sont évaluées en parties par million.

Sur la figure 1, on porte en abscisses les températures absolues et en ordonnées le rapport R_0/R_T, R_0 étant la résistance à la température ordinaire, et R_T, la résistance à T°K. On peut admettre en première approximation que la résistance aux températures obtenues dans l'hélium liquide (entre 2,2 et 4,2°K) est sensiblement constante. A ces températures, la résistance résiduelle qui caractérise chaque échantillon peut être due uniquement aux impuretés, puisque le métal a été parfaitement recuit.

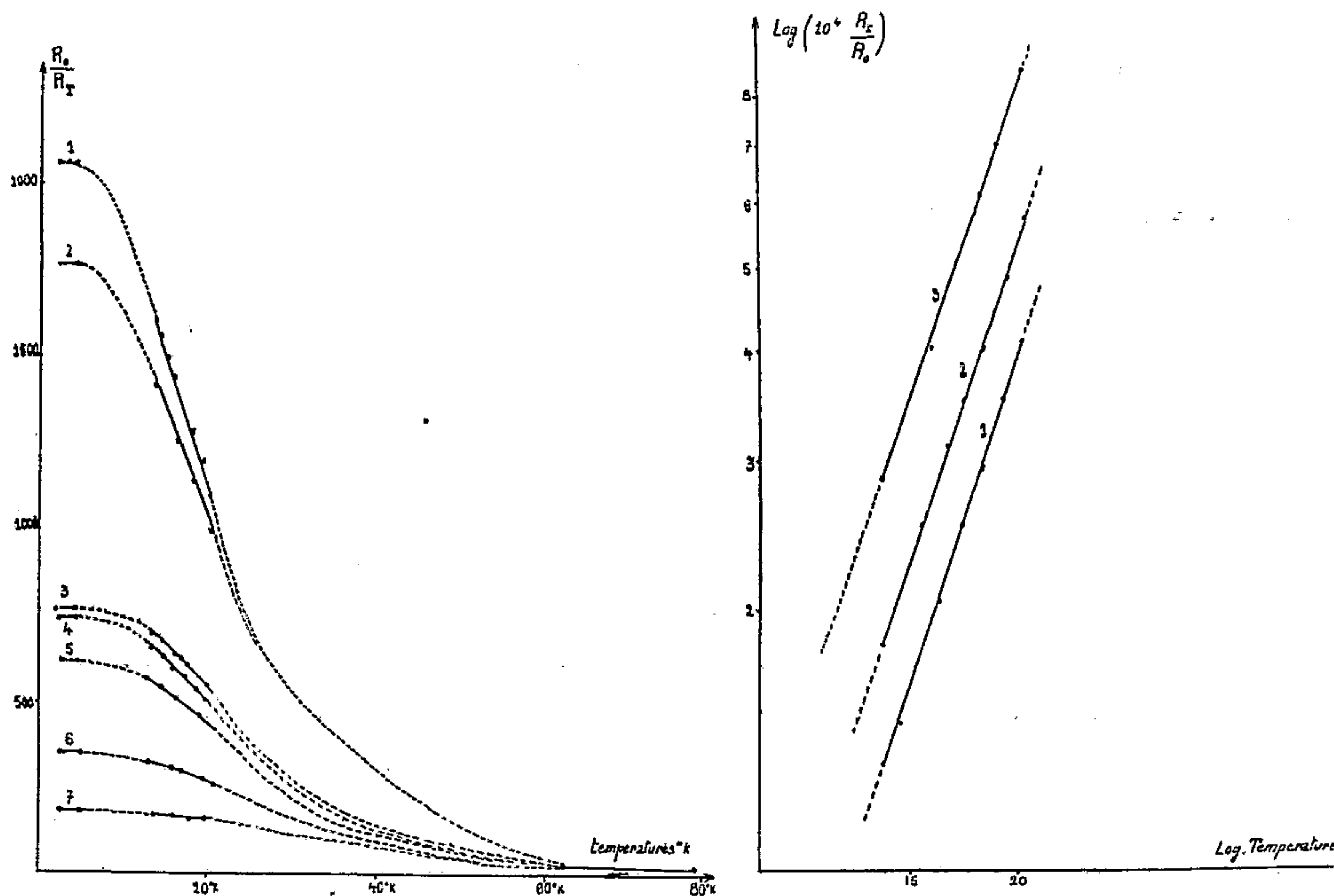


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation du rapport R_0/R_T pour sept échantillons d'aluminium très pur. La partie en *traits pleins* correspond aux mesures effectuées aux températures de l'azote, de l'hydrogène et de l'hélium liquides. La valeur de R_0/R_T, entre 2,2 °K et 4,2 °K, pour l'échantillon V a été calculée.

Titre des échantillons : 1 : 99,998 % *a*; 2 : 99,998 % *b*; 3 : 99,996 %; 4 : 99,99 % *a*; 5 : 99,99 % *b*; 6 : 99,98 %; 7 : 99,95 %.

Fig. 2. — Droites sensiblement parallèles, représentant le logarithme du rapport R_I/R_0 en fonction du logarithme de la température, entre 14 °K et 20,4 °K, pour trois échantillons d'aluminium très pur. 1 : 99,998 % *a*; 2 : 99,99 % *a*; 3 : 99,95 %.

La loi de Matthiessen considère que la résistance mesurée à T_0K, R_T, est la somme de deux termes :

$R_T = R_r + R_I$, dans laquelle R_r est la résistance résiduelle et R_I la résistance idéale. La résistance idéale est de la forme : $R_I = KT^\alpha$.

Sur la figure 2, nous portons en abscisses la valeur log T°K et en ordonnées

la valeur de log R_l/R_0. On constate que chaque échantillon donne lieu à une droite, et la pente commune de celles-ci est égale à $\alpha = 3 \pm 0{,}2$. On peut donc en conclure que la résistance de chaque échantillon d'aluminium entre 10° et 20,4°K peut être exprimée par la loi :

$$R_T = R_r + KT^3.$$

Les mesures de conductibilité effectuées à basse température mettent en évidence la notion de résistance résiduelle imputée aux atomes étrangers.

Ces résultats paraissent entièrement confirmés par les premières mesures effectuées sur de l'aluminium dont la purification a été poussée encore plus loin par une nouvelle méthode physique (²).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Aspect de la surface d'échantillons polycristallins soumis à des écrouissages puis à des recuits progressifs.* Note de M. **Jean Hérenguel**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Des observations anciennes de Ch. Frémont (¹) avaient attiré l'attention sur le fait qu'à la surface libre d'un agrégat polycristallin métallique soumis à une déformation plastique, chaque grain se révèle par des dénivellations et des basculements particuliers. La texture d'orientation et les motifs d'orientations préférentielles locales se manifestent par ce mécanisme, qui est fréquemment une source de difficultés à l'emboutissage des métaux (²).

Les observations faites par R. W. Cahn (³) et R. W. K. Honeycombe (⁴) sur la déformation plastique du cristal ont montré l'existence de bandes de déformation, bordées de courbures, fragmentant le cristal et le morcelant. Nous avons également étudié la déformation par laminage de cristaux en aluminium pur contenant 3 % de magnésium (⁵), (⁶) et montré la généralisation des bandes, au fur et à mesure de la déformation. Le cristal très écroui est entièrement morcelé en bandes alternativement désorientées, s'organisant en motifs entrecroisés à plusieurs échelles. Dans une telle structure, les glissements deviennent difficiles, la courbure est le seul mécanisme capable de laisser la déformation se poursuivre.

Nous avons maintenant constaté qu'un échantillon polycristallin, suffisam-

(²) F. Montariol, R. Reich, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 238, 1954 (à paraître).

(¹) *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale*, septembre 1903.

(²) J. Hérenguel et M. Scheidecker, *Revue de Métallurgie*, 46, 1949, p. 537.

(³) *Journal of the Institute of Metals*, 79, 1951, p. 129.

(⁴) *Journal of the Institute of Metals*, 80, 1951, p. 45.

(⁵) J. Hérenguel et P. Lelong, *Revue de Métallurgie*, 48, 1951, p. 875.

(⁶) J. Hérenguel, P. Lelong et P. Lacombe, *Revue de Métallurgie*, 50, 1953, p. 170.

ment écroui pour que le morcellement soit généralisé, conserve une surface lisse après une nouvelle déformation : à l'inverse du cristal recuit ou faiblement déformé, le cristal fortement écroui perd totalement son individualité. Par contre, après attaque par un réactif chimique qui différencie les orientations, l'aspect macrographique est très peu modifié : l'œil ne perçoit pas facilement les désorientations faibles et à petite échelle apportées par le morcellement. Aux effets classiques de l'écrouissage (accroissement de la dureté, de la limite élastique et de la charge de rupture) il faut ajouter une disjonction *progressive* entre l'image macrographique après attaque et la granulation à la surface déformée.

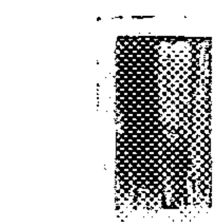


Fig. 1 *a*. — Écroui à 400 %.



Fig. 1 *b*. — Écroui à 400 % et recuit 3 h à 300° C.



Fig. 1 *c*. — Écroui à 400 % et recuit 1 h à 425° C.

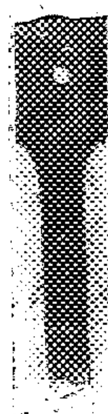


Fig. 2 *a*.

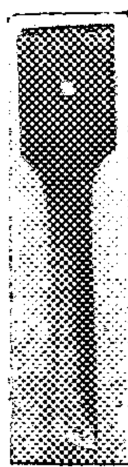


Fig. 2 *b*.

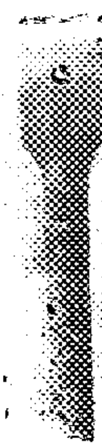


Fig. 2 *c*.

Fig. 1 et 2. — Aluminium-Magnésium à 3% en métaux purs. 1, attaqué aux trois acides; 2, éprouvettes de traction. (G = 0,8).

Nous avons observé que pour l'aluminium de pureté 99,99 et pour son alliage avec 3 % de magnésium, toute granulation à la surface déformée cesse pratiquement d'être perceptible après un écrouissage par laminage (ou par tréfilage) de 400 % environ $(E - e)/e \times 100$ ou $(D^2 - d^2)/d^2 \times 100$. La figure 1 *a* montre l'aspect de l'alliage laminé de 400 % après attaque au réactif aux trois acides, et la figure 2 *a* l'éprouvette de traction correspondante, parfaitement lisse.

Enfin, nous avons encore constaté que, par un recuit partiel et progressif, l'aspect lisse de la surface subsiste jusqu'aux abords immédiats de la recristallisation. La figure 1 *b* montre l'échantillon 1 *a* après un chauffage de 3 h à 300° C; l'éprouvette de traction 2 *b* est encore très lisse, comme dans l'état écroui. La charge de rupture mesurée sur cette éprouvette est de 20,2 kg/mm², la limite élastique de 8,5 kg/mm², l'allongement de rupture est de 23 %. A l'essai d'emboutissage Guillery, la flèche est de 11,6 mm.

Le même échantillon 1 *a*, soumis à un recuit de recristallisation de 1 h à 425° C donne après une attaque l'aspect 1 *c*, et l'éprouvette de traction est granuleuse (2 *c*). La charge de rupture est de 18 kg/mm², la limite élastique de 6 kg/mm², l'allongement de rupture de 26 %, et la flèche d'emboutissage de 11 mm seulement.

On voit que le recuit partiel que nous appellerons de *restauration* assure à l'alliage un ensemble de propriétés plus intéressant pour l'emboutissage que la recristallisation traditionnelle : la capacité de déformation est aussi bonne, sinon supérieure, et la granulation de surface insignifiante, *quelle que soit la grosseur des grains avant le dernier écrouissage.*

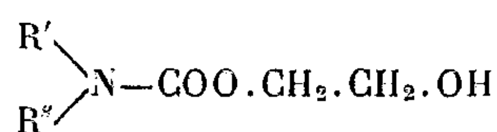
Il faut insister sur le fait que le morcellement est progressif à mesure de l'écrouissage, mais que ses effets sont pratiquement maintenus à toutes les étapes de la restauration; ils ne cessent qu'aux abords immédiats de la recristallisation.

Toutes ces observations sont d'une importance pratique considérable, mais leur application n'est possible qu'en utilisant pour le recuit de restauration des fours assurant en tous les points des charges à traiter un cycle d'échauffement, une température et un temps de chauffage strictement définis et égaux. Nous poursuivons l'étude de ces phénomènes que nous avons observés avec d'autres métaux que l'aluminium et ses alliages.

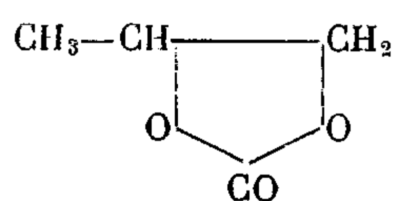
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du carbonate de propylène*-1.2 *et du carbonate de butylène*-2.3 *sur les amines aliphatiques : carbamates de méthyl*-1 *hydroxy*-2 *éthyle, carbamates de méthyl*-1 *hydroxy*-2 *propyle.* Note (*) de MM. **Henry Najer, Pierre Chabrier** et **René Giudicelli**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent les composés résultant de l'action du carbonate de propylène-1.2 et du carbonate de butylène-2.3 sur quelques amines et diamines aliphatiques. Ils étudient ensuite les propriétés des carbamates obtenus.

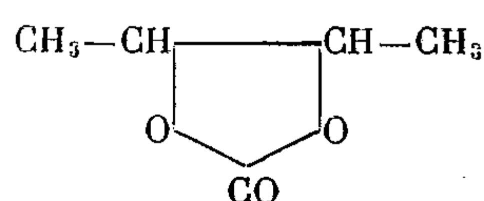
P. Piganiol et M. Viard ([1]), R. Delaby et collaborateurs ([2]) ont étudié l'action du carbonate de glycol sur les amines aliphatiques et les propriétés des carbamates de hydroxy-2 éthyle (I) formés au cours de cette réaction.



(I)



(II)



(III)

(*) Séance du 18 janvier 1954.

([1]) *C. R. du* 23ᵉ *Congrès de Chimie Industrielle*, 67, n° 2 *bis*, février 1952, p. 233-242.

([2]) R. Delaby, A. Sekara, P. Chabrier et P. Piganiol, *Bull. Soc. Chim.*, 18, (5ᵉ série),

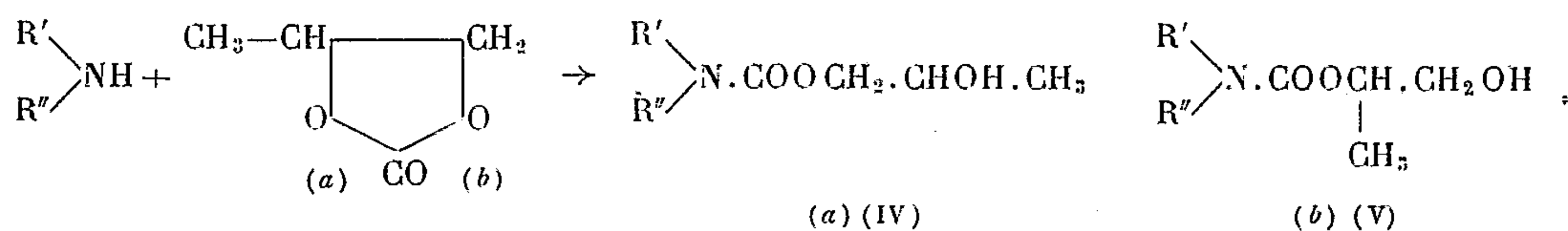
Dans une récente Note ([3]), nous avons indiqué une nouvelle méthode facile de préparation du carbonate de propylène-1.2 (II) et du carbonate de butylène-2.3 (III).

Nous nous sommes proposés d'étudier l'action de ces carbonates sur les amines aliphatiques.

Carbamates de méthyl-1 hydroxy-2 éthyle. — Si l'on abandonne à la température ambiante, durant 2 à 3 jours, des quantités équimoléculaires d'une amine aliphatique primaire ou secondaire, ou d'une diamine diprimaire ou disecondaire, ou encore d'une diamine primaire-tertiaire, et de carbonate de propylène, une combinaison s'effectue, affectant selon le cas une ou deux fonctions aminées; on l'isole par distillation ou par recristallisation, suivant que c'est un liquide ou un solide. Les rendements sont en général excellents.

Le composé obtenu n'est autre que le carbamate hydroxylé résultant de l'ouverture du cycle du carbonate de propylène suivi d'une pure et simple addition à l'amine. Deux formules (IV) ou (V) peuvent représenter ce composé selon que l'ouverture du cycle du carbonate de propylène s'effectue en (*a*) ou en (*b*) ou simultanément en (*a*) et (*b*).

Le schéma suivant traduit la réaction :



On est donc en présence soit d'un composé (IV) soit d'un composé (V) soit d'un mélange des composés (IV) et (V).

En vue d'être fixé sur la constitution du carbamate obtenu, nous avons soumis le carbamate hydroxylé ($É_{0,06}$ 99-100°) résultant de l'action du carbonate de propylène sur l'éthylamine, à l'action du chlorure de thionyle. Le carbamate chloré ($É_{0,2-0,3}$ 102-103°) obtenu, répond à l'une ou à l'autre des formules (VI) ou (VII) :



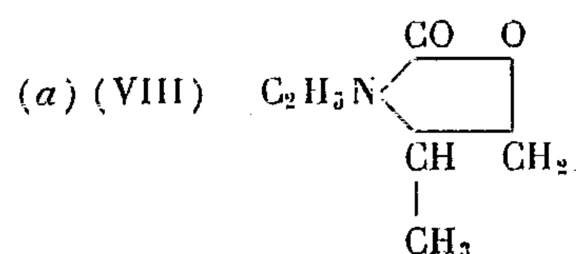
Le carbamate chloré (VI) ou (VII), traité à froid par une quantité équimoléculaire d'alcoolate de sodium, se cyclise en donnant une oxazolidone

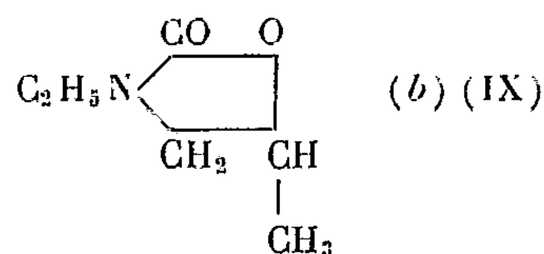
---

1951, p. 392-397; 20, (5e série) 1953, p. 273-275; R. DELABY, P. CHABRIER et H. NAJER, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2374; 235, 1952, p. 376; R. DELABY, R. DAMIENS et G. D'HUYTÉZA, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2076.

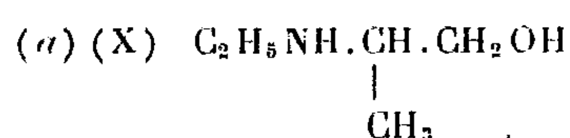
([3]) P. CHABRIER, H. NAJER et R. GIUDICELLI, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 108.

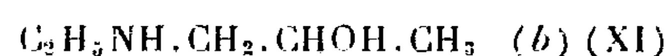
($É_{0,04}$ 89-90°) de formule (VIII) ou (IX)





Cette oxazolidone, traitée à chaud par un excès d'alcoolate de sodium, se décarboxyle en donnant l'aminoalcool (X) ou (XI) :



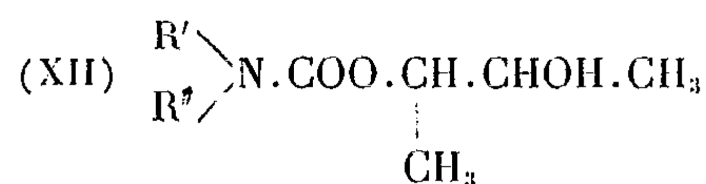


Or l'aminoalcool obtenu (base É 158-159°, picrate F 125°) est le N-éthylamino propanol-2 (XI) décrit par Liebermann et Paal [4] et K. Krassuski [5] qui indiquent les mêmes constantes physiques (É 159-159°,5, picrate F 126°).

En conséquence, les carbamates obtenus par action du carbonate de propylène-1.2 sur une amine aliphatique sont de la forme (V), donc *des carbamates de méthyl-1 hydroxy-2 éthyle, l'ouverture du cycle se faisant exclusivement en (b).*

Carbamates de méthyl-1 hydroxy-2 propyle. — Le carbonate de butylène-2.3 réagit sur les amines aliphatiques de la même façon que le carbonate de propylène-1.2 : ouverture du cycle et addition à l'amine.

Une seule formule (XII) peut représenter ces substances :



Nous donnons dans le tableau ci-dessous les constantes physiques de quelques carbamates ainsi obtenus.

Carbamates de méthyl-1 hydroxy-2 éthyle.			Carbamates de méthyl-1 hydroxy-2 propyle.		
Amine engagée.	Constante physique.	Rdt (%).	Amine engagée.	Constante physique.	Rdt (%)
$CH_3.NH_2$	$É_{0,06}$ 104-105°	90	$C_2H_5NH_2$	$É_{0,7}$ 117-121°	85
O⬡NH	$É_{0,09}$ 119-121°	90,5	⬡NH	$É_{0,05}$ 111-113°	82
$NH_2(CH_2)_6NH_2^{\oplus}$	F = 69-70°	94	$NH_2(CH_2)_2NH_2^{\oplus}$	F = 86°	96
NH⬡NH⊕	$É_{0,09}$ 139-142°	76	NH⬡NH⊕	$É_{0,1}$ 127-128°	71
$(C_2H_5)_2N(CH_2)_2NH_2$..	$É_{0,08}$ 128-130°	83	$(C_2H_5)_2N(CH_2)_3NH_2$...	$É_{0,09}$ 136-139°	74
CH_3N⬡NH ...	$É_{0,06-0,07}$ 121-123°	79	CH_3N⬡NH	$É_{0,07}$ 122-123°	49

⊕ les deux fonctions aminées sont affectées.

(4) *Ber. Chem. Gesells.*, 16, 1883, p. 533.

(5) *J. Chim. d'Ukraine*, 1, 1924, p. 398-402.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation et cyclocétolisation entre cyclohexanones et cétones α-éthyléniques.* Note de MM. **Jean Colonge, Jacques Dreux** et **Jean-Paul Kehlstadt**, présentée par M. Marcel Delépine.

La méthylbuténone se condense avec les cétones cyclohexaniques pour former des octahydronaphtalénones-2; dans le cas de la *p*-méthylcyclohexanone, le cétol intermédiaire a été isolé.

La condensation des cétones aliphatiques ou cyclaniques avec les cétones α-éthyléniques a déjà été signalée et nous avons, nous-mêmes ([1]), exposé certains de nos résultats. Dans tous les cas, lorsque l'on condense des cétones avec, par exemple, la *méthyl*-2 *butène*-1 *one*-3, il doit y avoir d'abord formation d'une δ-dicétone (II); puis, ainsi que Blaise ([2]) l'a montré sur certaines δ-dicétones, il y a déshydratation en cétone α-éthylénique (IV) sous l'influence d'un agent acide ou alcalin. Nos condensations se faisant en présence de potasse alcoolique, nous avons supposé que la δ-dicétone (II) subissait une cétolisation interne ou cyclocétolisation conduisant au β-cétol (III) qui pouvait ensuite se déshydrater en cétone (IV).

Or, en condensant la méthylbuténone (II) avec diverses cyclohexanones: *o*-, *m*-, *p*-méthylcyclohexanones et tétrahydrocarvone, nous avons obtenu des octahydronaphtalénones et dans le cas de la *p*-méthylcyclohexanone nous avons pu saisir le terme β-cétol (V) ou *décahydrodiméthyl*-3.6 *hydroxy*-9 *naphtalène one*-2.

Ce sont les résultats concernant le β-cétol (V) que nous exposerons ici.

Le cétol (V) a été isolé sous deux formes stéréoisomères cristallisées : (*a*) F 165° et (*b*) F 135°.

La cétone éthylénique (VI) ou *octahydro*-2.3.4.5.6.7.8.10 *diméthyl*-3.6 *naphtalène-one*-2, formée également dans la condensation, s'obtient aussi en déshydratant le cétol (V) par l'acide phosphorique.

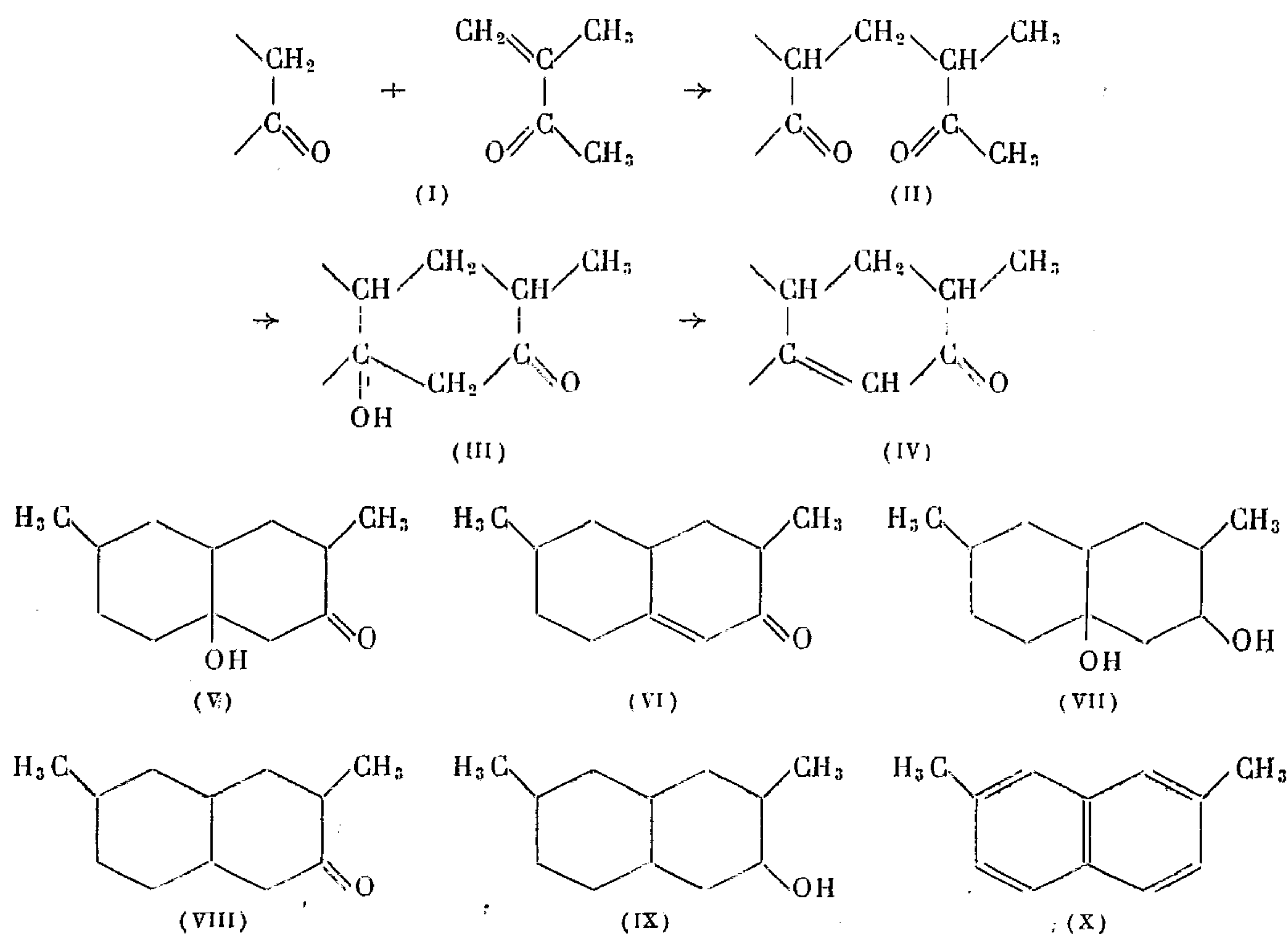
L'hydrogénation catalytique sur nickel Raney du cétol (Va) conduit à un seul glycol (VII) ou *décahydro diméthyl*-3.6 *dihydroxy*-2.9 *naphtalène*, F 150°, alors que, dans les mêmes conditions, le cétol (Vb) donne trois glycols dont (VII) dans la proportion de 40 % ; ces trois glycols sont stéréoisomères.

La cétone éthylénique (VI) conduit par hydrogénation sur nickel Raney, à la cétone saturée (VIII) ou *décahydro diméthyl*-3.6 *naphtalène one*-2 qui fournit, par action du sodium et de l'eau, l'alcool (IX) ou *décahydro diméthyl*-3.6 *naphtalène ol*-2.

([1]) J. Colonge et J. Dreux, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1504; *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 47.

([2]) *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 313.

La déshydratation du glycol (VII), au moyen de l'acide phosphorique, donne un hydrocarbure non isolé et qui a été déshydrogéné par le soufre en *diméthyl*-2.7 *naphtalène* (X) ce qui étaye la constitution des composés précédents.



En résumé, la condensation entre cyclanones et cétones α-éthyléniques suit le mécanisme qui comporte les phases suivantes :

a. formation d'une δ-dicétone, *b*. cétolisation interne de la δ-dicétone, *c*. déshydratation du cétol en hydronaphtalénone.

Décahydro diméthyl-3.6 *hydroxy*-9 *naphtalène one*-2 $C_{12}H_{20}O_2$ (V). — Forme (*a*), solide F 165° (alcool). *Semicarbazone*, F 252° (alcool). Forme (*b*), solide, F 135° (cyclohexane); traité par la semicarbazide, fournit la semicarbazone de (VI).

Octahydro diméthyl-3.6 *naphtalène one*-2 $C_{12}H_{18}O$ (VI). — Le produit obtenu par condensation directe et celui formé par déshydratation de (V*a*) sont identiques. Liquide, $É_{2,5}$ 111-118°; d_4^{20} 0,987. *Semicarbazone* F 245° (alcool); *dinitrophénylhydrazone*, F 186° (benzène).

Décahydro diméthyl-3.6 *dihydroxy*-2.9 *naphtalène* $C_{12}H_{22}O_2$ (VII). — Par hydrogénation de (V*a*). Solide, F 150° (alcool).

Décahydro diméthyl-3.6 *naphtalène one*-2 $C_{12}H_{20}O$ (VIII). — Liquide, $É_2$ 96-98°; d_4^{20} 0,961. *Semicarbazone*, F 220° (alcool).

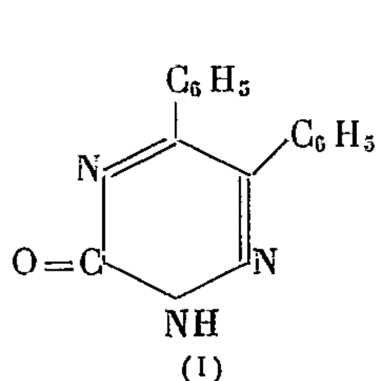
Décahydro diméthyl-3.6 *naphtalène ol*-2 $C_{12}H_{22}O$ (IX). — Liquide visqueux, $É_{2,5}$ 100-102°; d_4^{20} 0,962.

Diméthyl-2.7 *naphtalène* (X). — Solide, F 95,5°; *picrate*, F 135°, en accord avec la littérature

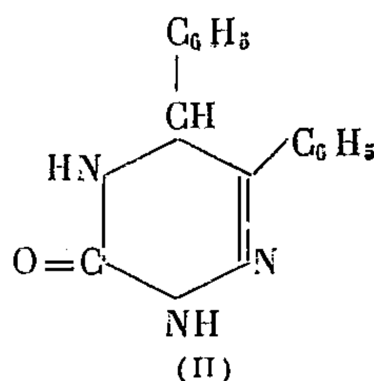
CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation catalytique de l'oxo-3 diphényl-5.6 dihydro-2.3 triazine-1.2.4.* Note de MM. **Michel Polonovski**, **Marcel Pesson** et Mme **Pesia Rajzman**, présentée par M. Marcel Delépine.

Étude systématique de l'hydrogénation catalytique de l'oxo-3 diphényl-5.6 dihydro-2.3 triazine-1.2.4 et de ses dérivés. Description d'une méthode d'obtention de l'oxo-3 diphényl-5.6 hexahydrotriazine-1.2.4.

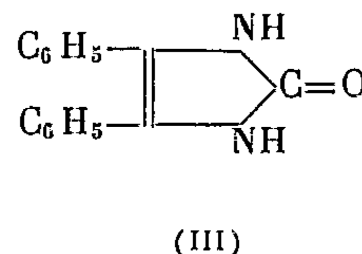
Depuis les travaux de Biltz [1], on sait que par réduction, au moyen du zinc en milieu acétique, l'oxo-3 diphényl-5.6 dihydro-2.3 triazine-1.2.4 (I) conduit à l'oxo-3 diphényl-5.6 tétrahydro-2.3.4.5 triazine-1.2.4 (II), tandis qu'une réduction plus poussée donne la diphénylimidazolone (III).



(I)



(II)



(III)

Nous avons étudié systématiquement l'hydrogénation catalytique de la triazine (I) et de quelques uns de ses dérivés, en vue d'obtenir des produits dont le noyau soit entièrement saturé et de comparer les dérivés intermédiaires avec ceux préparés par la méthode de Biltz.

Le nickel Raney, en milieu aqueux alcalin, conduit avec un rendement quantitatif à la tétrahydrotriazine (II) F 276° [2] (trouvé %, C 71,77; H 5,40; N 16,48; calculé %, C 71,68; H 5,21; N 16,73), identifiée par son dérivé diacétylé F 140-141° (VI).

En milieu hydroalcoolique au même pH, l'hydrogénation ne s'arrête pas là et provoque la rupture du cycle triazinique, avec dégagement d'ammoniac.

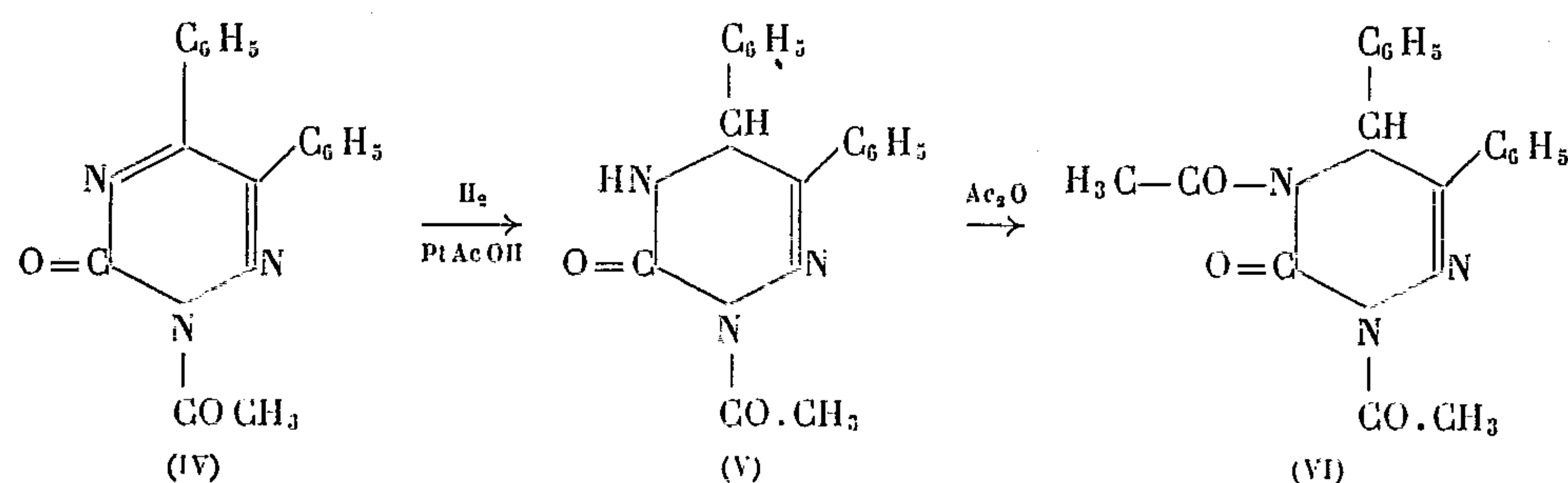
Le platine d'Adam, en milieu alcalin hydroalcoolique, fournit le même dérivé (II); en milieu acétique, l'hydrogénation va plus loin, sans qu'il soit possible cependant d'isoler d'autre dérivé.

Par le platine, en milieu acétique, l'acétyl-2 diphényl-5.6 dihydro-2.3 triazine (IV) fixe une molécule d'H_2 en 4-5 pour donner l'acétyl-2 oxo-3 diphényl-5.6 tétrahydro-2.3.4.5 triazine-1.2.4 (V) F 207-209° (trouvé %, C 69,92; H 5,07; N 14,36; calculé %, C 69,59;

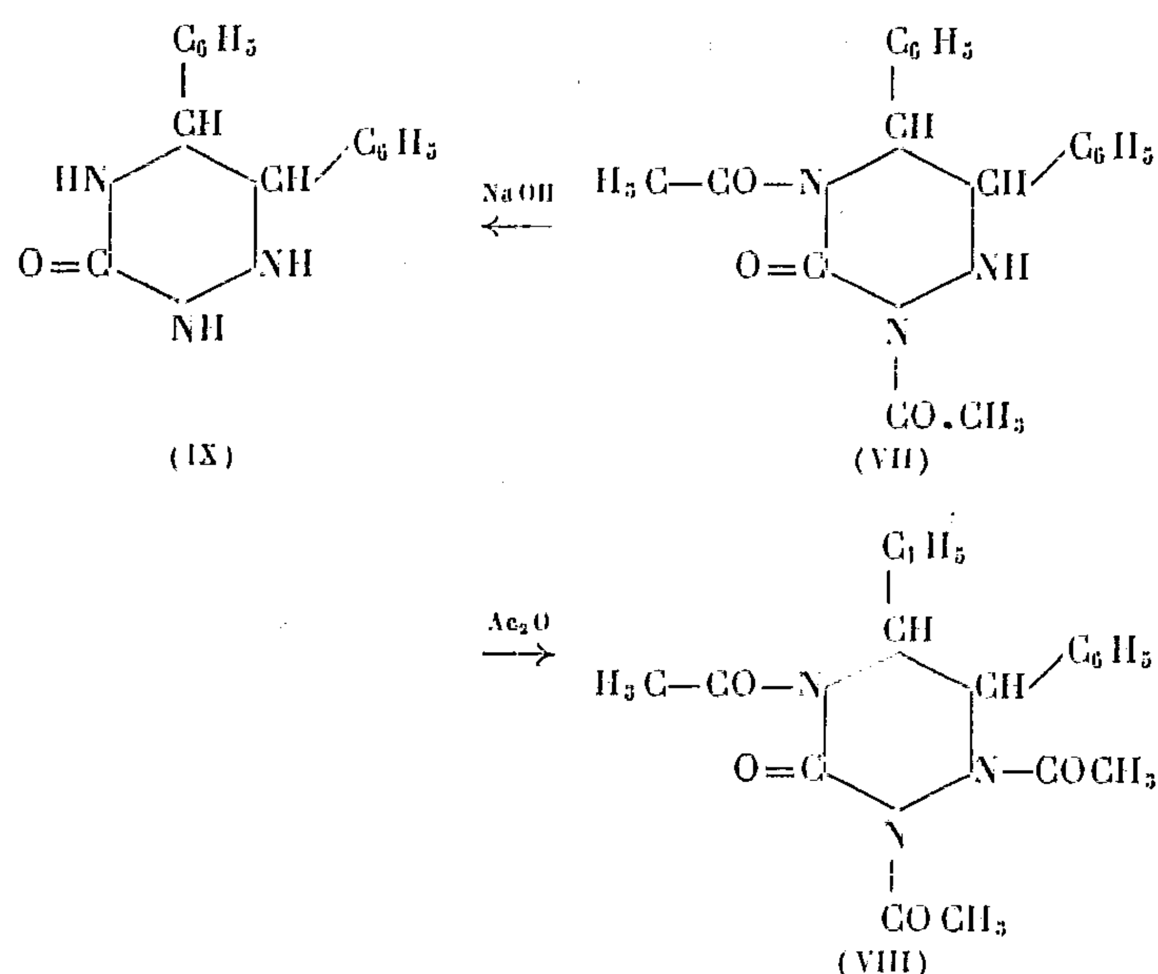
(1) *Ann. Chem.*, **339**, 1905, p. 262.

(2) Pris au bloc Maquenne.

H 5,16; N 14,33) dont la structure est prouvée par l'hydrolyse alcaline, qui fournit l'oxo-3 diphényl-5.6 tétrahydro-2.3.4.5 triazine-1.2.4 (II), et par l'action de l'anhydride acétique qui conduit au dérivé diacétylé (VI) F 140-141°.



L'hydrogénation de (VI) (2 g) dans un mélange acétate d'éthyle (40 cm³), acide acétique (5 cm³), en présence de platine (0,3 g), n'est pas sélective; cependant, après absorption d'une molécule d'hydrogène, on peut isoler, avec un rendement d'environ 40 %, un dérivé diacétylé de l'oxo-3 diphényl-5.6 hexahydrotriazine-1.2.4 (VII), F 218-219° (trouvé %, C 67,98; H 5,80; N 12,70; calculé %, C 67,62; H 5,68; N 12,48), qui, par action de l'anhydride acétique conduit à un dérivé triacétylé (VIII) F 203-204° (trouvé %, C 66,00; H 5,81; N 11,09; calculé %, C 66,46; H 5,58; N 11,08). L'hydrolyse alcaline de ces deux dérivés acétylés (VII) et (VIII) donne la même oxo-3 diphényl-5.6 hexahydrotriazine-1.2.4, F 293° (déc.) (trouvé %, C 70,79; H 5,97; N 16,91; calculé %, C 71,1; H 5,96; N 16,50) non encore décrite.



L'hydrogénation catalytique de (VI) suivie d'une hydrolyse, constitue une méthode de préparation indirecte de cette hexahydrooxotriazine (IX) qui n'avait pu être obtenue par réduction directe ni de l'oxotriazine (I), ni de son dérivé hydrogéné (II).

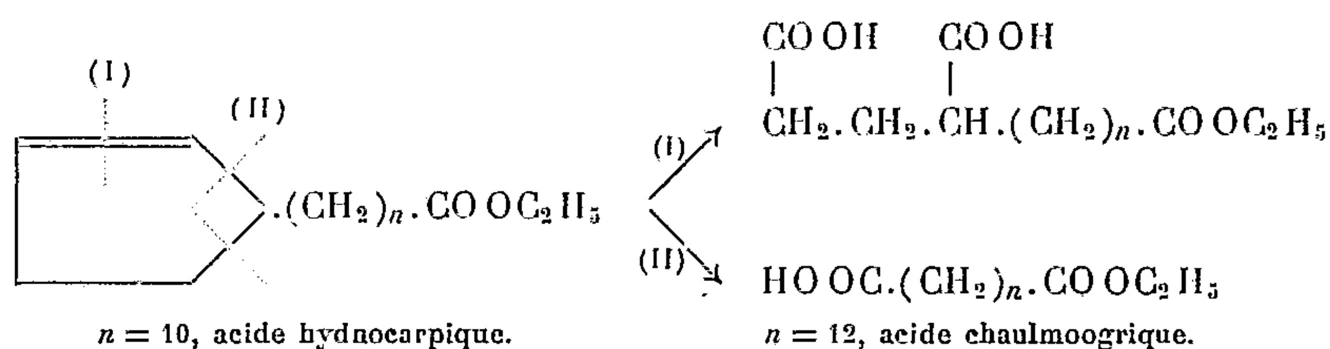
L'hexahydrooxotriazine donne, après court chauffage, en présence d'une molécule de brome en milieu acétique, la tétra-hydrooxotriazine (II), et, après chauffage prolongé en présence de deux molécules de brome, la dihydrooxotriazine (I).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation des acides hydnocarpique et chaulmoogrique par la méthode de Hilditch.* Note de M. **Gjorgje Stefanović** et Mlle **Ivanka Pejković**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acides hydnocarpique et chaulmoogrique n'ont été oxydés jusqu'à présent que dans des solutions alcalines ou acides. En étudiant la constitution de l'acide chaulmoogrique, Power et ses collaborateurs ([1]), ([2]) ont obtenu, par oxydation avec le permanganate de potassium, des divers acides monocarboniques, dicarboniques et tricarboniques, selon le solvant et la quantité de permanganate employée. Les auteurs n'ont pas indiqué les rendements.

Nous avons étudié l'oxydation de ces acides en solution neutre, par la méthode de Hilditch ([3]), dans le but *d'obtenir exclusivement des acides tricarboniques correspondants, de cycliser leurs esters en acyloïnes et enfin d'en obtenir des polyamides et des polyesters.* Dans cette communication nous donnerons la première partie de nos recherches, c'est-à-dire l'oxydation des acides hydnocarpique et chaulmoogrique.

Par oxydation d'hydnocarpate et de chaulmoograte d'éthyle avec le permanganate de potassium dans l'acétone anhydre, le noyau cyclopenténique se rompt d'après le schéma :



$n = 10$, acide hydnocarpique. $n = 12$, acide chaulmoogrique.

et comme produits principaux on obtient des acides tricarboniques correspondants, avec un rendement de 65 %, et des acides dicarboniques avec un rendement de 28 et 25 % respectivement. Le rendement est calculé sur les esters préparés par estérification du mélange des demi-esters isolés après l'oxydation.

Partie expérimentale. — *Oxydation d'hydnocarpate d'éthyle.* — On dissout 50 g d'ester dans 500 cm³ d'acétone anhydre, on porte la solution à l'ébullition

([1]) F. B. Power et F. H. Gornall, *J. Chem. Soc.*, 85, 1904, p. 853.

([2]) M. Barrowcliff et F. B. Power, *J. Chem. Soc.*, 91, 1907, p. 557.

([3]) E. F. Armstrong et T. P. Hilditch, *J. Soc. Chem. Ind.*, 44, 1925, p. 431.

de sorte qu'il n'y ait qu'un très faible reflux et l'on y ajoute, en agitant, par petites portions, au cours d'une heure et demie, 207 g de permanganate de potassium pulvérisé. On continue à chauffer et à agiter pendant 16 heures. On chasse l'acétone et après l'addition d'un litre d'eau on fait passer un courant de SO_2 jusqu'à la décoloration de la solution. On acidifie et l'on extrait à l'éther l'huile qui s'est séparée. On lave la solution éthérée d'abord par l'eau et ensuite par une solution de carbonate de potassium à 20 %. On sépare la couche alcaline, on l'acidifie et on l'extrait à l'éther. La solution éthérée est séchée et l'éther est chassé. Les demi-esters résiduels sont estérifiés par l'alcool éthylique et ClH gazeux. Les esters ainsi obtenus (99,7 g) sont distillés dans un ballon de 200 cm³ surmonté d'une colonne Widmer de 25 cm. Lorsqu'on distille lentement (15 gouttes par minute) sous vide de 0,1 mm on obtient deux fractions bouillant à :

(A) 130–150° (27,8 g; 27,9 %) et (B) 190–195° (64,7 g; 64,9 %).

La fraction (A) fournit, après saponification, comme produit principal, l'acide *n*-décanedicarbonique, F 127°. On redistille la fraction (B) de la même manière. La majeure partie qui passe entre 188-190° (56,4 g) est saponifiée en acide tricarbonique (44,4 g). Pour purifier complètement l'acide on prépare son ester méthylique qui distille à 197° sous 0,9 mm et fond à 27-28°; recristallisé dans l'alcool méthylique il fond à 28°. Pour identifier l'acide tricarbonique on a préparé aussi son trianilide.

Trianilide de l'acide n-tridécane-αα'γ-tricarbonique. — Dans une solution alcoolique (5 cm³) d'acide tricarbonique (1 g) on ajoute de l'aniline (10 cm³), on chasse l'alcool et l'on chauffe le mélange pendant 14h à 220-230° dans une atmosphère d'azote. Après refroidissement on y ajoute de l'éther et le trianilide se précipite immédiatement. Recristallisé dans l'alcool il fond à 172-174°. Rendement 95 % (trouvé %, C 75,39; H 7,88; N 7,95; $C_{34}H_{43}O_3N_3$, calculé %, C 75,41; H 7,94; N 7,77).

Oxydation du chaulmoograte d'éthyle. — L'oxydation a été effectuée par le même procédé que pour l'hydnocarpate d'éthyle. A partir de 250 g d'ester (pour 50 g d'ester on emploie 187 g de permanganate de potassium) on obtient 247,5 g d'esters bruts. Ces esters, rectifiés dans le vide de 0,9 mm, dans les mêmes conditions déjà décrites, donnent deux fractions :

(A) 155–175° (62,3 g; 25,1 %) et (B) 225–230° (162,3 g; 65,7 %).

La fraction (A) fournit, après saponification, comme produit principal l'acide *n*-dodécanedicarbonique, F 124°. On redistille la fraction (B) de la même manière. La majeure partie qui passe entre 228-230° (141,7 g) est saponifiée en acide tricarbonique (113,6 g). Son ester méthylique distille dans le vide de 2 mm à 230° et fond à 36-37°; recristallisé dans l'alcool méthylique il fond à 38,5°.

Trianilide de l'acide n-pentadécane-αα'γ-tricarbonique, fond à 171-172°. Rdt 95 % (trouvé %, N 7,64; $C_{36}H_{47}O_3N_3$, calculé %, N 7,38).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction condensatrice du mélange d'un ester aliphatique et de l'acétophénone par le sodium en milieu anhydre.* Note de M. **Joseph Wiemann**, Mme **Lonka Mamlok** et M. **Georges Sobolewski**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction du mélange d'un ester aliphatique, RCOOR' et de l'acétophénone, $C_6H_5COCH_3$ par le sodium divisé en milieu anhydre a permis d'obtenir le cétol mixte $RCOC(OH)CH_3C_6H_5$.

La réduction du mélange d'une cétone R_1COR_2 ou d'un aldéhyde ($R_2 = H$) et d'un ester RCOOR', effectuée par le sodium en présence d'eau et de benzène à froid, a déjà été étudiée ([1]). A côté des produits de réduction duplicative, des composés séparés $R_1R_2C(OH).C(OH)R_1R_2$ et RCO.CHOHR, elle donne des produits mixtes, le cétol $R_1R_2C(OH)COR$ et le glycérol $R_1R_2C(OH).CR(OH).C(OH)R_1R_2$ avec de mauvais rendements; mais pour les esters supérieurs gras et des cétones non aliphatiques comme l'acétophénone la réaction a pratiquement échoué.

L'action du sodium sur les esters des diacides ou des acides gras supérieurs a été très étudiée ces dernières années ([2]), ([3]), ([4]) et a permis d'obtenir des acyloïnes cycliques et à longue chaîne avec un bon rendement. Nous avons donc essayé d'effectuer nos condensations dans des conditions analogues.

Dans le cas des mélanges d'esters gras supérieurs et d'acétophénone, la réaction devant s'effectuer vers 120°C donne surtout la β-dicétone par réaction de Claisen avec très peu d'α-cétol. Ainsi le mélange d'une molécule-gramme de stéarate d'éthyle pour une d'acétophénone réduit par un tiers d'atome-gramme de sodium dans le xylène vers 130° donne 8 % de la β-dicétone, la phényl-1 eicosane-dione-1,3, $C_{26}H_{42}O_2$ (F 68-69°, dérivé cuivrique, F 102-103°, isoxazole $C_{26}H_{41}ON$, F 60,5-61°) et 2,4 % d'α-cétol mixte, la phényl-2 eicosanol-2 one-3, $C_{26}H_{44}O_2$ (F 39,5-40,5°).

Le palmitate d'éthyle et l'acétophénone donnent un rendement de 3,9 % en β-dicétone, la phényl-1 octadécanedione-1,3, $C_{24}H_{38}O_2$ (F 64-65°, dérivé cuivrique F 100-105°) et de l'ordre de 1 % d'α-cétol mixte, la phényl-2 octadécanol-2 one-3, $C_{24}H_{40}O_2$ (F 19-20°, oxime $C_{24}H_{41}O_2N$, F 65-66°).

(1) J. Wiemann, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 697; 220, 1945, p. 606; J. Kapron et J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [5], 12, 1945, p. 945.

(2) V. Prelog, L. Frenkiel, Magrit Kobelt et P. Barman, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1741.

(3) M. Stoll et J. Hulstkamp, *Helv Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1815.

(4) V. L. Hansley, *Am. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2303; F. Bouquet et Ch. Paquot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1948, p. 1165.

Le butyrate d'éthyle et l'acétophénone peuvent se réduire à la température ordinaire, ce qui diminue la réaction de Claisen. Les quantités moléculaires de butyrate d'éthyle et d'acétophénone traitées par quatre atome-grammes de sodium à la température ambiante donnent 4 % d'α-cétol mixte, la phényl-2 hexanol-2 one-3, $C_{12}H_{16}O_2$ ($É_{0,3}$ 74-75°), de l'ordre de 1 % de la β-dicétone, la phényl-1 hexanedione-1,3 et 17 % de diphényl-2,3 butanediol-2,3.

Le mécanisme de la réaction doit se faire par les métaux cétyles, c'est-à-dire des radicaux libres, ceux-ci ayant été mis en évidence dans la réduction des cétones arylées par les métaux; ces composés intermédiaires prenant naissance à la surface du métal, sont orientés et rapprochés, ce qui facilite la condensation; mais celle-ci n'est pas très sélective et le rendement en chaque produit RCOCHOHR, $R_1R_2C(OH).C(OH)R_1R_2$, $RCO.C(OH)R_1R_2$ dépend largement des réactants, ceci au moins quand ces derniers sont pris en proportions équimoléculaires; la division du métal et la basse température favoriseront la réaction hétérogène désirée, une température plus élevée accentuera la réaction de Claisen, comme le montre l'expérience.

Le détail des opérations paraîtra dans un autre recueil.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constantes de dissociation et structure : étude potentiométrique et spectrophotométrique de l'acidité de quelques phénols.* Note (*) de MM. **Fernand Kieffer** et **Paul Rumpf**, présentée par M. Louis Hackspill.

On observe un bon accord entre les valeurs des pK_H de 14 phénols, déterminées au moyen de l'électrode à hydrogène et par la méthode spectrophotométrique. Critique de résultats trop élevés obtenus antérieurement à l'aide de l'électrode de verre. Effet d'un groupement méthyle et additivité des effets de deux méthyles. Pas de différences nettes entre phénols dérivés de l'*o*-xylène, de la tétraline et de l'indane. Acidités des naphtols.

Dans le cadre d'une étude des rapports entre la constante de dissociation et la structure, nous avons déterminé, à $\pm$ 0,05 unité près, les pK_H de quelques phénols, au moyen de l'électrode à hydrogène, en mesurant les pH de leurs solutions à demi-neutralisées. Pour certains de ces phénols que nous avions étudiés au cours d'un travail antérieur [1], l'électrode de verre nous avait fourni des valeurs du pK_H plus élevées. Afin de vérifier que ce désaccord n'était pas dû à l'introduction accidentelle d'impuretés oxydantes dans le milieu réducteur que constitue l'électrode à hydrogène, nous avons refait toute la série de mesures par la méthode spectrophotométrique récemment décrite [2]. Les résultats obtenus concordent avec ceux de l'électrode à hydrogène dans les limites de l'erreur admise.

Les résultats trop élevés que l'électrode de verre nous avait généralement donnés provenaient probablement du fait que nous avions employé la potasse caustique dans les titrages (pour éviter les erreurs pouvant

Phénols étudiés.	pKH de la littér. à 25°.	Électrode de verre à 25° (1).	A. Électrode à hydrogène. Conc. M.10⁻³.	t°.	pKH mes.	pKH à 25° (**).	B. Méthode spectrophotométrique. Conc. M.10⁻⁴.	t°.	pKH mes.	pKH à 25° (**).	Moyenne de A et B à 25°.	pKH calculé par additivité.
Phénol......	9,85 (5) (*)	–	10	22	9,88	9,84	0,5 / 2,5	23	9,92	9,89	9,87	–
o-Crésol.....	10,22 (3) / 10,19 (5)	10,15	10	19	10,26	10,17	2,5	23	10,14	10,11	10,14	–
m-Crésol.....	10,01 (3)	10,00	10	19	10,04	9,95	2,5	22	10,01	9,96	9,96	–
p-Crésol.....	10,17 (3) / 10,10 (5)	10,22	10	19	10,20	10,11	2.5	23	10,14	10,11	10,11	–
o-Xylénol-3.	–	10,50	4,3	16	10,49	10,36	2,5	22	10,42	10,37	10,37	10,23
Tétralol-5..	–	10,48	6,3	16	10,48	10,35	1,0	21,5	10,32	10,27	10,31	(10,23)
o-Xylénol-4.	10,28 (3)	10,32	4,2	16	10,25	10,12	2,5	22	10,26	10,21	10,17	10,20
Tétralol-6..	–	10,28	5,0	16	10,32	10,19	2,5	22	10,29	10,24	10,22	(10,20)
Indanol-5...	–	10,32	5,5	16	10,27	10,14	2,5	23	10,24	10,21	10,18	(10,20)
m-Xylénol-4..	10,49 (5)	–	10	17,5	10,61	10,50	2,5	25	10,45	10,45	10,48	10,38
m-Xylénol-5..	–	10,15	3,7	19	10,13	10,04	2,5	24,5	10,02	10,01	10,03	10,05
p-Xylénol....	10,32 (3)	–	10	16	10,31	10,18	2,5	24	10,22	10,20	10,19	10,20
α-Naphtol....	–	–	4,0	17,5	9,34	9,23	1,25	20,5	9,30	9,23	9,23	–
β-Naphtol....	9,60 (4)	–	5,0	19	9,52	9,43	2,5	19,5	9,57	9,49	9,46	–

(*) Nombreuses valeurs, surtout entre 9,80 et 10,00.

(**) En admettant que $\Delta pK_H/\Delta t° = -0,015$ [*voir* (2)].

(*) Séance du 1er février 1954.

(1) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 2302.

(2) F. Kieffer et P. Rumpf, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 360.

(3) D. R. Boyd, *J. Chem. Soc.*, **107**, 1915, p. 1540 (hydrolyse des sels de sodium).

(4) J. Eisenbrand, *Z. Phys. Chem.*, (A), **144**, 1929, p. 441-462 (fluorescence).

(5) G. R. Sprengling et C. W. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 5709-5711.

résulter de la perméabilité de l'électrode de verre pour les ions sodium, aux pH élevés), tout en nous servant d'une courbe d'étalonnage extrapolée linéairement au-dessus du dernier point (pH 9,2) donné par une solution tampon au borate de sodium. Il semble que, contrairement à ce que nous avions supposé, la perméabilité à l'ion sodium joue déjà un rôle important à pH 9,2, tout au moins dans le cas de l'électrode ordinaire que nous utilisions alors, à défaut d'une électrode spéciale pour solutions alcalines. Nous aurions vraisemblablement pu éviter ces erreurs en employant des tampons alcalins au potassium jusqu'à des pH plus élevés, de façon à avoir des courbes d'étalonnage sans extrapolation.

Le tableau montre que les valeurs déterminées par d'autres auteurs sont souvent trop élevées, elles aussi, lorsqu'il s'agit de travaux relativement anciens ([3]), ([4]). Par contre, les valeurs d'un mémoire tout récent, obtenues par spectrophotométrie, sont en très bon accord avec les nôtres ([5]).

Nos résultats pour le phénol et les trois crésols montrent que l'introduction d'un groupement méthyle produit une augmentation du pK_H de 0,27 en *ortho*, 0,09 en *méta* et 0,24 en *para*. Les pK_H des divers xylénols, calculés par additivité, concordent bien avec les valeurs expérimentales : chacun des deux méthyles apporte sensiblement la même contribution que s'il était seul. L'accord est pratiquement parfait pour le *p*-xylénol, l'*o*-xylénol-4 et le *m*-xylénol-5. On observe un pK_H plus élevé que celui calculé par additivité (c'est-à-dire un léger renforcement des effets des deux méthyles) lorsque les deux substituants sont disposés moins symétriquement par rapport au groupement OH : + 0,10 pour le *m*-xylénol-4, + 0,14 pour l'*o*-xylénol-3.

Les acidités très peu différentes de l'*o*-xylénol-3 et du tétralol-5 d'une part, et de l'*o*-xylénol-4, du tétralol-6 et de l'indanol-5 d'autre part, confirment nos conclusions ([1]) relatives au manque d'influence de l'effet Mills-Nixon sur ces dérivés.

Le fait que l'α-naphtol soit un acide plus fort que le composé β indique le rôle prépondérant que joue, dans ce cas, la conjugaison de l'atome d'oxygène avec le noyau : en effet, cette conjugaison, plus forte en α qu'en β, favorise davantage le départ du proton en α où elle rend l'oxygène plus positif.

MINÉRALOGIE. — *La solubilité des différentes formes de silice dans la vapeur d'eau sous des pressions élevées.* Note de MM. **Jean Wyart** et **Germain Sabatier**, présentée par M. Charles Mauguin.

Détermination de la solubilité du quartz, de la tridymite, de la cristobalite et du verre de silice à 400° dans la vapeur d'eau de densité 0,56, sous la pression de 480 bars et du quartz dans la vapeur d'eau de densité 0,20 à 410 et 470°.

Pour mieux comprendre le rôle de l'eau dans les synthèses hydrothermales des minéraux des roches, on est conduit à déterminer la solubilité de certaines substances solides dans la vapeur d'eau soumise à des pressions élevées, et notamment de la silice.

La solubilité du quartz a déjà été mesurée, au voisinage de 400° C et pour des pressions de l'ordre de 500 bars, par C. J. van Nieuwenburg et P. M. van Zon (1) par une méthode statique, et plus récemment par G. W. Morey et J. M. Hesselgessen (2) par une méthode dynamique. Ces derniers auteurs ont également étendu leurs expériences à la silice vitreuse. Pour s'assurer qu'il s'agit bien là de solubilité au sens thermodynamique du mot, nous avons repris ces mesures non seulement pour le quartz et la silice vitreuse, mais aussi pour la tridymite et la cristobalite, avec l'intention de les étendre ultérieurement à des pressions plus élevées. L'intérêt pétrographique et géologique de telles expériences est évident.

Dispositif expérimental. — Notre appareillage est voisin de celui employé par Nieuwenburg et Zon. On suspend dans un tube laboratoire, en acier inoxydable, dont les extrémités sont fermées par des joints étanches, et à la partie supérieure du tube, un creuset en argent contenant une masse connue de silice. On introduit d'autre part dans ce tube, dont le volume est connu et de l'ordre d'une centaine de centimètres cube, la quantité d'eau nécessaire pour obtenir la pression désirée à la température de l'essai.

Le tube laboratoire est lui-même suspendu dans un autoclave de 1000 cm^3 qui joue le rôle de thermostat; à cet effet l'autoclave est rempli d'eau, avec le même coefficient de remplissage que le tube laboratoire pour égaliser les pressions, et il est chauffé à une température maintenue constante par un régulateur. De cette façon le tube laboratoire baigne dans la vapeur qui le maintient à une température définie et bien homogène que l'on calcule à partir du coefficient de remplissage de l'autoclave et de la pression lue sur le manomètre.

Après établissement de la pression, le chauffage est arrêté au bout d'un temps connu, et l'on mesure la perte de poids de la silice dont on déduit la solubilité.

Critique de la méthode. — Cette méthode est sujette à de nombreuses causes d'erreur. Les courants de convection peuvent entraîner la silice hors du creuset lorsqu'elle s'y trouve sous forme de poudre, comme c'est le cas pour les essais faits avec la cristobalite et la tridymite. Cette cause de perturbation est particulièrement à craindre lorsque l'on opère avec

(1) *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 54, 1935, p. 129-132.

(2) *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.*, 73, n° 7, 1951, p. 865-875.

des densités de vapeur supérieures à la densité critique, puisqu'alors la surface de séparation liquide-vapeur se déplace vers le haut au cours du chauffage, et finit par atteindre le bord du creuset. Il semble toutefois que cette cause d'erreur ait été très surestimée puisqu'en comparant les résultats obtenus avec de gros grains de quartz et du quartz très finement divisé, on n'observe pas de différences significatives.

Il faut aussi être sûr que l'équilibre est atteint au moment de l'arrêt du chauffage. Si l'on suit la perte de poids de la silice en fonction du temps, on constate, après une perte de poids très rapide pour des durées de chauffage de quelques heures, une diminution plus lente, mais qui continue même après plusieurs jours. Cet effet est important pour des tubes laboratoire depuis longtemps en service, et dont la surface intérieure est très corrodée. Il peut être réduit, mais non annulé, avec des tubes laboratoire neufs et dont l'intérieur est poli. Nous avons donc attribué cet accroissement continu de la solubilité apparente à une combinaison de la silice, en solution, avec les parois du tube. Pour éliminer cette cause d'erreur la perte de poids employée pour le calcul des solubilités est obtenue en extrapolant, au temps zéro, des mesures faites pour des durées de chauffage allant de 20 à 150 h.

La meilleure justification de cette méthode se trouve dans la comparaison des résultats obtenus avec des tubes laboratoire de volumes intérieurs différents : toutes choses égales par ailleurs, les pertes de poids sont proportionnelles au volume comme on doit l'observer s'il s'agit d'une solubilité véritable.

Résultats. — Pour une température de 400° C, une densité de vapeur de 0,56, la pression étant de 480 bars, on trouve ainsi pour le quartz une solubilité de 650 mg/kg de vapeur, pour la tridymite 1020 mg/kg, pour la cristobalite 1050 mg/kg. Les résultats obtenus avec la silice vitreuse ne sont pas très reproductibles, mais ils sont toujours supérieurs aux valeurs obtenues pour la cristobalite et de l'ordre de 1200 mg/kg.

On voit que la solubilité croît lorsque l'on passe du quartz à la tridymite, puis à la cristobalite, et enfin à la silice vitreuse conformément à l'ordre des stabilités admis à la suite des travaux classiques de Fenner, et aux évaluations thermodynamiques plus récentes de M. A. Moseman et K. S. Pitzer [3].

D'autres mesures ont été faites, dans le cas du quartz, et pour une densité de vapeur égale à 0,20. A 410° C (285 bars) la solubilité est de 130 mg/kg; à 470° C (380 bars) de 270 mg/kg.

Ces résultats sont en accord, quant à l'ordre de grandeur des solubilités

---

[3] *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2348-2356.

et l'influence de la pression et de la température, avec les observations des auteurs déjà cités.

En résumé, ces expériences nous apportent une information directe sur la stabilité des diverses formes de la silice au voisinage de 400° C. Elles montrent aussi que la méthode statique, la seule que l'on puisse, semble-t-il, envisager pour étendre les mesures à des pressions très supérieures, peut fournir des valeurs, au moins approchées, des solubilités.

GÉOLOGIE. — *Essai de chronologie du volcanisme récent de l'Ahaggar.* Note de M. **Pierre Bordet**, présentée par M. Paul Fallot.

On sait que l'Ahaggar est constitué essentiellement par un socle précambrien métamorphique sur lequel reposent des massifs volcaniques importants dont les principaux sont : l'Atakor, au Nord de Tamanrasset, le Tahalra à l'Ouest, l'Edjéré en bordure orientale de l'oued Irharhar, le massif de Sérouénout comprenant les Imoulassènes et l'ensemble du Telerhteba, enfin l'Adrar-n-Ajjer à l'Ouest-Nord-Ouest de Djanet.

L'âge de ces massifs n'a pas pu être déterminé jusqu'ici directement, car il n'existe aucune formation fossilifère qui y soit interstratifiée.

Pourtant, la découverte de bois silicifiés dans la série de Sérouénout (1) a permis de conclure que le massif volcanique superposé est postérieur au « Continental intercalaire » (Crétacé moyen).

Voici quelques remarques sur lesquelles on peut s'appuyer pour essayer de préciser la chronologie de ces différents centres volcaniques.

Variations climatiques. — L'étude des bois fossiles du Sahara a permis à M. E. Boureau (2) de mettre en évidence une évolution climatique que l'on peut schématiser de la manière suivante : pendant le Continental intercalaire, le climat était chaud et relativement sec; la végétation, assez abondante, présentait des caractères nettement xérophiles. A l'extrême fin du Crétacé, le climat change rapidement et devient chaud et humide; les bois sont alors de type tropical. Ce climat persiste jusqu'à la fin du Tertiaire, puis il se produit un nouveau changement rapide qui aboutit, lors du Quaternaire supérieur, au climat désertique actuel.

Tectonique. — On peut déceler, dans les formations récentes de l'Ahaggar, l'action de deux sortes de mouvements. Une phase tectonique, faible mais nette, a affecté le Continental intercalaire de Sérouénout; elle est caractérisée par la formation de nombreuses failles à rejet parfois important; des compartiments sont inclinés; les pendages peuvent atteindre une trentaine de degrés. Par ailleurs, il existe des gauchissements à grand rayon

(1) P. Bordet, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 500.

(2) E. Boureau, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1953, p. 207 et renseignement oral.

de courbure et des flexures, dont certains au moins sont, ainsi que je l'ai montré (³), postérieurs au début de l'activité volcanique.

Évolution morphologique. — La morphologie de l'Ahaggar a évolué notablement depuis le dépôt du Continental intercalaire : par exemple le creusement des vallées, depuis cette époque, a atteint localement 500 m. L'étude des ensembles volcaniques montre qu'ils ne sont pas tous dans le même état de conservation : certaines parties sont très usées tandis que d'autres sont fraîches; certains appareils sont intacts et leur période d'activité ne doit remonter qu'à quelques millénaires.

Mais pour interpréter correctement cette évolution, il faut se souvenir qu'elle s'est faite, jusqu'à une période récente, sous climat tropical, c'est-à-dire dans un pays soumis à de grosses précipitations et protégé par un important manteau végétal.

Les traits essentiels de la morphologie actuelle de l'Ahaggar sont ceux d'une région tropicale et non pas ceux d'une région désertique; les transformations morphologiques subies depuis le dernier changement climatique sont peu importantes et superficielles.

En résumé, les points sur lesquels on peut s'appuyer sont les suivants :

— le volcanisme récent est dans son ensemble postérieur au Continental intercalaire;

— les formations de latérites ou de sols latéritiques que j'y ai signalées (⁴) ne sont pas antérieures au début du Tertiaire;

— à titre d'hypothèse, par comparaison avec ce qui existe dans les grandes chaînes méditerranéennes et en l'absence de tout renseignement local, on peut supposer que l'Ahaggar a subi deux périodes d'activité tectonique, l'une au début, l'autre à la fin du Tertiaire; elles auraient été suivies des phases paroxysmales de l'activité volcanique.

C'est sur ces bases que j'ai dressé le tableau chronologique suivant :

Secondaire inférieur : Pénéplaination très poussée de l'Ahaggar.

Crétacé moyen : Premier gauchissement et dépôt de la série de Sérouénout.

Crétacé supérieur : Formation du massif volcanique de Sérouénout; il est maintenant très usé, faillé, mais ne contient pas de latérites.

Tertiaire inférieur : Phase tectonique affectant les formations de Sérouénout.

Tertiaire moyen : Début de l'activité volcanique dans l'Atakor, puis dans le Tahalra, puis dans l'Edjéré; la latéritisation, nette à la base de ces formations, disparaît vers le sommet.

Tertiaire supérieur : Gauchissements dans l'ensemble du socle précambrien et surrection de l'Atakor.

(³) P. Bordet, *Cong. géol. int. Alger*, 1952, mon. reg., 1re série, n° 11.

(⁴) P. Bordet, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1951, p. 97.

Tertiaire terminal et Quaternaire : Reprise de l'activité volcanique basaltique en de nombreux points : région de Tamanrasset, d'Idélès, Edjéré oriental, etc.

Cette chronologie est en accord avec les constatations faites par M. Lelubre au Fezzan ([5]), région où les principales formations volcaniques récentes sont postérieures à l'Éocène marin daté.

GÉOLOGIE. — *Structure de la chaîne Basco-Cantabrique entre le Massif du Gorbea et la Plaine de Durango (Espagne).* Note de M. **Pierre Rat**, présentée par M. Paul Fallot.

La région comprise entre le massif du Gorbea et l'impressionnante muraille de calcaires à faciès urgonien qui limite vers le Sud-Ouest la plaine de Durango fait partie de ce que j'ai appelé la *zone anticlinale de Bilbao*. Sa structure est plus complexe que ne le laissent supposer les coupes déjà anciennes d'Adán de Yarza et celles, très schématiques, d'Emilio de Jorge.

Trois anticlinaux parallèles la traversent du Sud-Est au Nord-Ouest :

1. *Anticlinal de la vallée d'Arratia.* — Ce pli, le plus méridional, est disloqué par un accident, très net près de Villaro, qui en fait disparaître à peu près complètement le flanc nord. L'autre flanc, par contre, plongeant doucement sous le Crétacé supérieur de la plaine de Vitoria, montre, sans perturbation, dans le massif du Gorbea, la succession stratigraphique habituelle de la région.

Vers le Nord-Ouest, l'anticlinal se prolonge jusque dans les monts de Galdames. Dans l'autre sens, je l'ai suivi jusqu'au col d'Arlaban.

2. *Anticlinal de Dima.* — Ce deuxième pli double, au Nord-Est, le précédent. L'abaissement de son axe au Sud-Est fait affleurer autour du sanctuaire d'Urquiola la série schistogréseuse supra-urgonienne. Aussi bien vers le Nord-Ouest que vers le Sud-Est, l'axe se relevant, les calcaires urgoniens sortent sous cette série. Vers le Nord-Ouest en particulier, ils dessinent une belle voûte périclinale qui enveloppe la boutonnière wealdienne de Dima. Un dispositif du même style, mais moins régulier, s'observe au Sud-Est autour de la dépression d'Aramayona.

De l'autre côté de Dima, les calcaires perdent de leur importance et passent latéralement aux schistes gréseux à Orbitolines du Mandoya dans lesquels le pli se ferme.

3. *Anticlinal de Mañaria.* — Séparé du précédent par une ligne continue

([5]) M. Lelubre, *Bull. Soc. géol. France*, 5e série, 19, 1949, p. 251-262; *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, Trav. réc. collab., 3, 1952, p. 111-148.

de dislocation, ce dernier anticlinal est plus serré et plus brisé que les deux autres. Toutefois, sa voûte calcaire est encore conservée à l'Ouest de la peña Mugarra, près du col 769. Au delà, vers le Nord-Ouest, il se poursuit dans la sierra d'Aramotz. Partout ailleurs, seul est observable son flanc nord dont le front est constitué par les calcaires urgoniens redressés et disloqués.

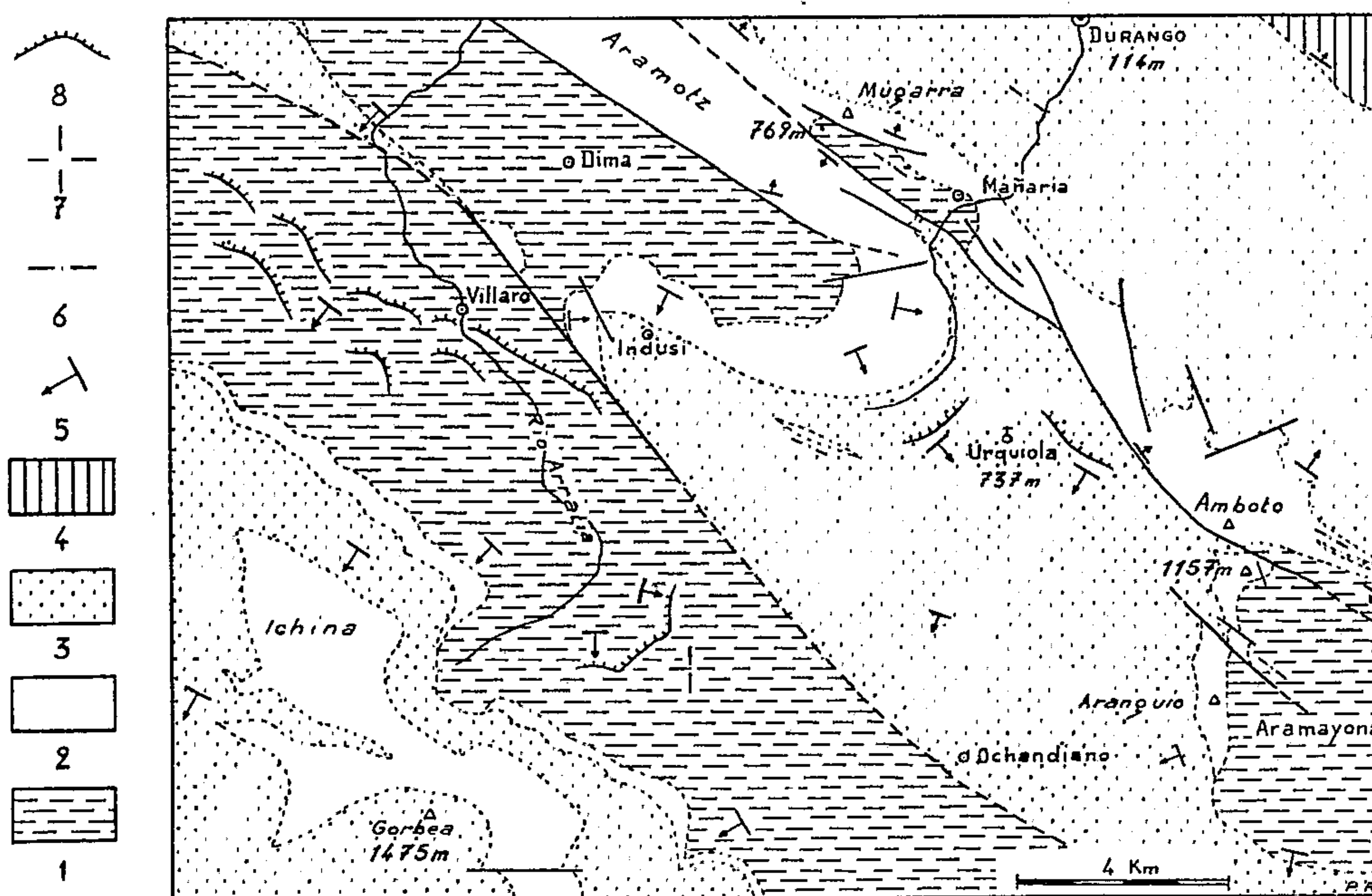


Schéma géologique de la région correspondant à la carte d'Elorrio au 1/50 000.

Terrains : 1, schistes et grès inférieurs (Wealdien); 2, calcaires à faciès urgoniens; 3, schistes et grès superposés aux calcaires ou intercalés entres les masses urgoniennes (Aptien-Cénomanien); 4, flysch marneux à Rosalines (Crétacé supérieur). *Plongements :* 5, obliques; 6, verticaux; 7, horizontaux. *Morphologie :* 8, principales crêtes gréseuses à disposition monoclinale soulignant la structure.

Au Sud-Est de l'Amboto, les calcaires du flanc nord s'amenuisent rapidement en changeant de faciès et prennent un plongement Sud-Ouest de 70 à 80°. De plus, quelques bancs calcaires subverticaux, paraissant représenter un reste du flanc sud, sont situés au-dessous de la masse très brisée de la peña 1157 qui serait donc légèrement chevauchante vers le Nord-Est.

Entre ces trois plis, les synclinaux, profondément affectés par les dislocations manquent de régularité et de continuité :

1. *Synclinal d'Indusi.* — Le long de l'accident de Villaro, l'anticlinal de Dima est bordé par un repli synclinal (synclinal d'Indusi) qui s'atténue vite et disparaît dans la plaine d'Ochandiano où toutes les couches observables ont un plongement au Sud-Ouest.

2. *Synclinal de la sierra d'Aramotz.* — Contrairement aux figurations qui en ont été données, l'énorme masse de la sierra d'Aramotz ne représente pas seulement le flanc nord de l'anticlinal de Dima. Entre l'accident rectiligne qui la sépare de ce pli et la prolongation de l'anticlinal de Mañaria, la sierra occupe une position synclinale. Elle se trouve, d'ailleurs, dans le prolongement de l'avancée synclinale que dessinent les schistes et les grès d'Urquiola en enveloppant le mouvement périclinal des calcaires urgoniens.

En résumé, la structure de la région étudiée se complique et se resserre progressivement depuis le Gorbea jusqu'à la plaine de Durango. Ce fait, ainsi que la dissymétrie des anticlinaux, le renversement local des plongements et peut-être le léger chevauchement de la peña 1157 traduisent une *poussée dirigée vers le Nord-Est.* D'autre part, le style tectonique de la région se montre influencé aussi par les variations très rapides d'épaisseur des lentilles calcaires et par leur comportement souvent brisant à l'intérieur d'un ensemble schistogréseux beaucoup plus souple.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur l'origine organo-détritique des craies coralliennes de la Mer Rouge.* Note de M. **Vladimir Nesteroff**, présentée par M. Charles Jacob.

De nombreux échantillons de craies coralliennes actuelles ont été dragués en Mer Rouge lors de la campagne d'hiver 1951-1952 du bâtiment océanographique *Calypso.* La presque totalité de ces échantillons provenait du banc Farzan et de l'archipel Souakim, c'est-à-dire à peu près du 19e parallèle Nord, tant rive orientale qu'occidentale.

Ces craies, que les auteurs de langue anglaise appellent « *coral mud* », occupent en général le fond des lagons. A l'extérieur des récifs, l'apport pélagique devient rapidement très important et masque l'apport organo-détritique. Les craies, mêlées aux boues à Ptéropodes et Globigérines, perdent ainsi leur caractère.

Ce sont des sédiments fins, pulvérents, et de couleur blanche. On y distingue trois fractions : $>$ 0,5 mm (1 à 5 %), de 500 à 40 μ (90 %), $<$ 40 μ (5 à 9 %).

La fraction grossière est, comme les sables coralliens, constituée par des débris de Madrépores, de coquilles et de larves de Lamellibranches et de Gastéropodes, d'Oursins, de Foraminifères, de spicules d'Éponges, etc. On observe, sur les bords des lagons, le passage continu des sables aux craies. La fraction moyenne est composée de débris calcaires anguleux; elle présente une très grande homogénéité granulométrique : la dimension des particules variant seulement de 50 à 100 μ. Enfin, la fraction fine est représentée par une poudre calcaire (particules $<$40 μ).

L'origine des craies coralliennes a préoccupé de nombreux auteurs. Aux Bahamas et dans le Pacifique on a signalé que, dans certaines condi-

tions, des précipités de poudre calcaire se produisent sur les platiers des récifs [1]. Le mécanisme invoqué est *physicochimique*. Les platiers sont recouverts d'une mince couche d'eau qui subit, durant la journée, une insolation intense. L'eau de mer est sursaturée en CO_3Ca en surface dans les régions chaudes; lorsque la température croît la solubilité du calcaire diminue et un précipité calcaire se forme. Bavendamm [2] avait donné quelques indications sur la possibilité d'une intervention bactérienne dans ces processus. A marée basse, ces craies coralliennes sont entraînées dans les lagons et au large. D'autres auteurs cependant attribuent une origine *détritique* aux craies coralliennes [3].

Dans les matériaux de la Mer Rouge, la fraction grossière est détritique; elle est identique aux sables coralliens. Il est intéressant de rappeler l'étude par Rusdi Saïd de la fraction $< 20\ \mu$ des craies coralliennes du « Mabahiss » (Mer Rouge). En comparant les proportions d'aragonite et de calcite dans les spectres des sables et des craies coralliens, cet auteur a montré l'origine détritique de ces dernières.

La masse du sédiment (90 à 94 %) est toutefois représentée par la fraction moyenne. Les débris ne sont pas identifiables par les méthodes optiques. Leur aspect anguleux et les traces de cassures sont en faveur d'une origine détritique.

En suivant une suggestion de MM. Ranson et Cherbonnier, j'ai soumis ces particules à une décalcification très lente à l'acide acétique fortement dilué. La préparation était ensuite colorée au bleu poirier.

On sait que le CO_3Ca produit par les organismes vivants contient *toujours* un substratum organique [4]. Ce substratum subsiste après le départ du calcaire et garde la forme de l'édifice primitif. C'est bien ce que l'on observe pour la fraction moyenne des échantillons de la *Calypso*.

Je suis donc conduit à penser que *l'essentiel de cette fraction moyenne provient des coraux et de la faune associée aux récifs.*

Parmi les facteurs de destruction des récifs, la prépondérance semble devoir être donnée aux agents biologiques, en particulier à certains poissons. Cela ne veut pas dire que l'on ne rencontre pas de particules de précipitation physicochimique en Mer Rouge, mais leur importance, du point de vue pourcentage dans la masse des sédiments, demeure négligeable.

L'apport terrigène, quoique très faible (0,1 %) peut être mis en évidence.

---

(1) M. A. Black, *Geol. Mag.*, 70, 1933, p. 455-466; C. Teichert, *Proc. Linn. Soc.*, N.S.W., 71, 1947, p. 145-196.

(2) *Arch. fur. Mikrobiologie*, 3, 1932, p. 205-276.

(3) Rusdi Saïd, *Science*, 113, 1951, p. 517-518.

(4) W. Woodland, *Quart. J. Microsc. Science*, 49, 1906.

Il s'agit d'un sablon de quartz, de micas et de minéraux lourds. Le mode de transport semble être le vent.

En surface, comme en profondeur, ces craies présentent un caractère *réducteur*, en dépit de leur couleur blanche. A leur sortie de l'eau, elles dégagent une légère odeur d'hydrogène sulfuré. Abandonnées dans un bocal fermé, leur couleur vire lentement au noir. Cette évolution semble être due à des bactéries sulfato-réductrices et à des rhodothio-bactéries (observations non publiées de M. Debyser du laboratoire Créo de La Rochelle). Des observations analogues ont été effectuées par les chercheurs de l'expédition de la Grande Barrière [5]. L'observation morphoscopique permet souvent d'y déceler des paillettes de pyrite (détermination due à Mlle Lagrange) allant jusqu'à 1 mm de long.

Les craies coralliennes de la Mer Rouge semblent donc avoir une origine organodétritique.

OCÉANOGRAPHIE. — *Description d'un appareil pour la capture de la faune des eaux souterraines littorales sous la mer.* Note de M. **Claude Delamare Deboutteville**, présentée par M. Louis Fage.

Des recherches récentes ont permis de montrer qu'il existe deux types de benthos littoral : un benthos interstitiel superficiel, entièrement constitué par des lignées marines du type classiquement étudié et un benthos interstitiel profond, spécialisé, à vaste répartition, comprenant entre autres, des lignées de la faune souterraine continentale.

Il m'a semblé qu'il serait particulièrement intéressant de chercher à savoir si les animaux trouvés sous les plages, dans les eaux souterraines, vivaient également sous la mer, ainsi que certaines rencontres accidentelles inclinaient à le supposer (Levi, 1950, Dahl, 1952) [1]. Pour y parvenir il fallait pouvoir pomper l'eau interstitielle contenue entre les grains de sable, sans prendre le sable, de façon à obtenir une concentration microfaunique analogue à celle que l'on obtient par la méthode P. A. Chappuis [2].

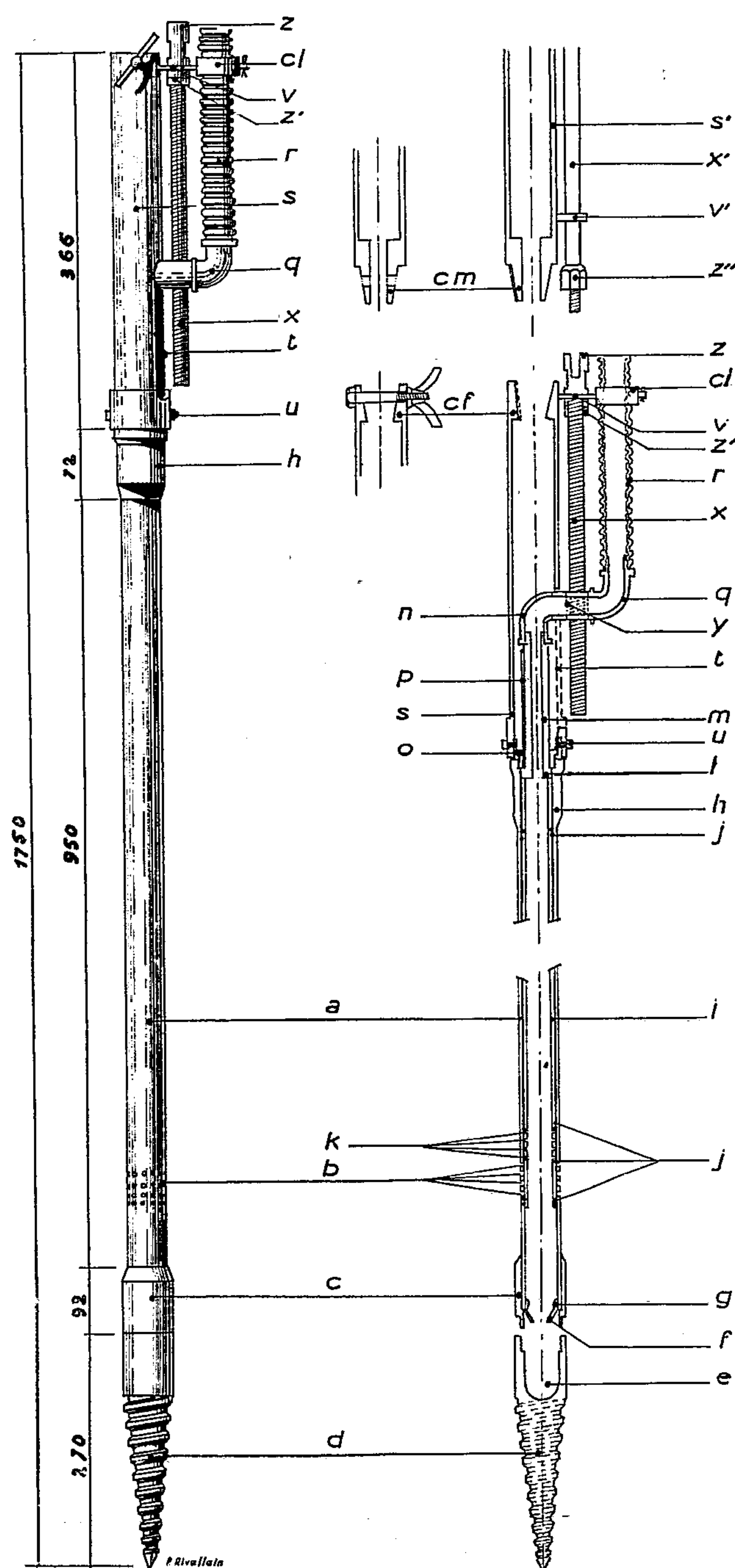
Le principe de l'appareil construit est simple. Deux cylindres (*a* et *i*) coulissant l'un dans l'autre, portent chacun des rangées de trous (*b* et *k*). Le cylindre externe se termine par un pas de vis (*d*), permettant l'enfoncement de l'appareil dans le sable, tandis que le cylindre interne communique avec un dispositif de pompage (*q*, *r*), assujetti à une pompe permettant d'attirer l'eau interstitielle dans l'appareil. Afin de pouvoir opérer une première concentration de la faune, le cylindre externe porte un petit entonnoir (*f*) délimitant une

(5) S. M. Marshall et A. P. Orr, « *Great Barrier Reef Expedition* », 1, 1931, p. 93-133.

(1) C. Lévi, *Arch. zool. Exp. gén.*, 87, 1950; E. Dahl, *Lunds Univ. Arssk.*, 48, 1952.

(2) *Bull. Acad. Roum.*, Sect. Sc., 29, 1, 1946, p. 1-8.

nasse (e). Le maniement de l'appareil peut se faire à diverses profondeurs par adjonction d'éléments (s, s') s'emboîtant les uns dans les autres (cm, cf). L'appareil est renforcé par des bagues (c, g, h. u).



Au moment de l'emploi, l'appareil est enfoncé dans le sable. L'ouverture est produite par un déplacement du cylindre interne dans le cylindre externe amenant en superposition

les trous des deux cylindres. Ce mouvement est produit par une vis sans fin (x) ayant pour point fixe (v, z') une bague portée par le tube rallonge et pour point mobile (y) un pas de vis porté par le coude du tube de la pompe joint au cylindre interne, coulissant dans une fente (t) du tube rallonge lié au cylindre externe. La fermeture de l'appareil est produite par un nouveau déplacement dans le même sens. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par des segments (j) correspondant aux diverses positions de l'appareil en état de marche.

L'appareil ainsi construit peut fournir de bons résultats à de faibles profondeurs (0-3 m). Son emploi nous a permis de faire les constatations suivantes :

1° Dans la zone de ressac, au-dessus du niveau réel de la mer, on retrouve un certain nombre des éléments de la zone des Otoplanides (*Otoplana*, *Diurodrilus*, *Protodrilus*, *Turbanella*, *Xenotrichula*, *Tetranchyroderma*, *Halacarus anomalus*). A partir de 25 cm de profondeur on constate, en outre, la présence d'animaux interstitiels profonds (Mystacocarides et quelques Microparasellides : *Angeliera phreaticola* Chappuis et Delamare).

2° Dans la zone de ressac, au-dessous du niveau de la mer et jusqu'à la première ride sous-marine on ne trouve, jusqu'à 50 cm de profondeur, en raison de l'agitation des grains de sable, qu'un benthos très appauvri.

3° Au delà de la zone de ressac on peut faire les mêmes constatations en surface, mais à 1 m de profondeur on retrouve tous les éléments de la faune souterraine littorale (Mystacocarides, *Angeliera phreaticola*, *Enoplolaimus litoralis*, *Enoploïdes Brunettii*, *Theristus setifer*, *Prochromadorella subterranea*). A cette profondeur l'eau est considérablement dessalée (16,25 ‰), résultat du ruissellement continental.

Ces résultats ne sont valables que pour la Méditerranée, mer sans marée. Dans une prochaine publication nous analyserons les résultats que nous avons obtenu dans le Golfe de Gascogne.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les esters phosphoriques de divers tissus de la Betterave.* Note de MM. **Eugène Bougy** et **Marcel Quillet**, présentée par M. Raoul Combes.

Si l'on veut bien admettre que les esters hexoses phosphoriques sont de bons tests de la saccharogénie, leur taux dans divers tissus de la Betterave montre que les tissus vasculaires, et spécialement ceux des pétioles et des limbes, jouent un rôle primordial dans la synthèse du saccharose.

Afin de préciser le lieu où se forme le saccharose dans la Betterave, A. Willam puis nous-même [1] avons dosé dans divers tissus, disséqués soigneusement, le réducteur et le disaccharide, en les rapportant chaque fois à un même poids d'organe frais.

---

(1) A. Willam, *Public. Inst. Belge Amélior. Betterave*, 13, 1945, p. 255; E. Bougy, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 546.

Si, comme il est très vraisemblable, la synthèse du saccharose à partir des glucides réducteurs se fait par l'intermédiaire des hexoses phosphates, un dosage du phosphore organique doit aussi nous renseigner sur l'activité saccharigène des diverses régions. Il était donc intéressant de compléter les analyses globales fournies récemment par O. A. Pavlinova ([2]), en précisant le pourcentage de ces esters dans divers tissus de la plante.

La difficulté de la recherche provient surtout de l'infime quantité de phosphore dosable dans les prises d'essai (généralement de l'ordre du centième de milligramme). La méthode colorimétrique appliquée à la technique coeruleo-molybdique suffit dans la plupart des cas; elle doit, cependant, être parfois contrôlée par une précipitation du phosphore à l'état de phospho-molybdate, quand l'extrait reste trop coloré après défécation; il faut, dans ce cas, des prises d'essais plus importantes, souvent difficiles à obtenir.

Le phosphore glucidique extrait par l'eau des tissus broyés se trouve toujours mélangé à du phosphore minéral et à du phosphore protéinique. Une défécation élimine ce dernier, mais, suivant le pH auquel on opère et la méthode de réduction que l'on emploie, les esters glucidiques sont eux-mêmes hydrolysés ou non.

Une défécation à l'acide trichloroacétique en milieu très acide (pH 1) suivie d'une réduction par le mélange hydroquinone-sulfite libère le phosphore des esters glucidiques labiles : pratiquement, on dose ainsi tout le phosphore non protéinique extrait à l'eau.

Une défécation par le sulfate d'ammoniaque dans une solution tampon acéto-acétique (pH 4) suivie d'une réduction par l'acide ascorbique touche très peu aux esters phospho-glucidiques si l'on opère vite : pratiquement, on ne dose ainsi que le phosphore minéral.

Par différence, on a les quantités d'esters phosphoriques cherchées.

Voici quelques-uns des résultats typiques, exprimés en milligrammes de phosphore pour-cent de substance fraiche, obtenus en 1952 et 1953 sur diverses variétés sucrières (Vilmorin, Kuhn, Hilleshög, Variété X).

Feuilles.

	Limbes.		Pétioles (Tiers sup.).		Pétioles (Tiers inf.).	
	Paren.	Nerv.	Paren.	Faisc.	Paren.	Faisc.
P. org. (Po).....	6	15	8	24	11	30
P min. (Pm).....	16	24	22	33	19	32
(Po) + (Pm)....	22	39	30	57	30	62
(Po)/(Pm)......	0,40	0,62	0,36	0,72	0,57	0,93

([2]) *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 83, 1952, p. 597.

Sans prétendre établir un parallélisme rigoureux entre le pourcentage des esters glucidiques et l'activité saccharogène des tissus, il faut reconnaître que la haute teneur des tissus vasculaires en phosphore organique désigne ces régions comme le lieu d'élection de la saccharogénèse et apporte une confirmation précieuse à l'hypothèse suggérée par le dosage des sucres.

Cette conclusion nous semble d'autant plus valable qu'on est loin de trouver de tels pourcentages de phosphore organique dans les tissus vasculaires des feuilles ou des pétioles d'autres végétaux cultivés exactement dans les mêmes conditions : Grand Soleil, Chicorée sauvage, Escarole, Figuier, dont nous avons analysé des échantillons. Nos essais ont porté également sur des *Beta Maritima* récoltées sur les côtes normandes ou bretonnes : le taux de phosphore organique y est faible dans les vaisseaux et voisin de celui des parenchymes. La Betterave fouragère (Vauriac), par contre, donne des résultats assez proches de ceux des sucrières.

La richesse en esters phosphoriques des tissus vascularisés des feuilles apparaît donc comme un trait caractéristique des Betteraves capables de constituer une réserve plus ou moins importante de saccharose.

Tiges et racines.

	Tige.		Racine (milieu).	
	Paren.	Reg. vasc.	Paren.	Reg. vasc.
P. org. (Po)	14	12	7	4
P. min (Pm)	20	25	17	16
(Po) + (Pm)	34	37	24	20
(Po)/(Pm)	0,70	0,48	0,41	0,25

Au point de vue de la teneur en phosphore minéral ou organique la courte tige des sucrières paraît bien en continuité avec la région inférieure des pétioles et le collet plus long des Vauriac donne un résultat analogue. Le taux du phosphore soluble s'abaisse notablement dans la racine proprement dite.

Dans les deux organes, contrairement à ce qui se voit dans les feuilles, le rapport du phosphore organique au phosphore minéral est plus faible dans les régions vascularisées que dans les parenchymes : cette constatation souligne leur rôle conducteur de la sève brute. Cependant, dans la tige, la teneur en esters phosphoriques reste loin d'être négligeable devant la teneur en sucre : le métabolisme phosphoré susceptible de conduire au saccharose doit y garder une certaine intensité, tandis qu'il apparaît vraiment très affaibli dans la racine.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Fonctionnement du point végétatif de* Luzula pedemontana *Boiss. et Reut.* (*Joncacées*). Note de Mlle **Anne-Marie Catesson**, présentée par M. Raoul Combes.

Des vagues de mitoses acropètes, issues de l'aisselle de chaque nouveau primordium, provoquent des oscillations de l'anneau initial au cours d'un plastochrone. La formation elle même des primordiums successifs rend visible la progression de l'hélice foliaire autour de l'apex.

Les recherches de Buvat sur les apex des Dicotylédones (1) ainsi que sur celui du Blé (2) nous ont conduite à étudier par comparaison une autre Monocotylédone. Le point végétatif d'une *Luzula pedemontana* ayant plus de cinq feuilles visibles constitue un petit dôme aplati d'une hauteur maximum de 40 μ. Ses deux assises tunicales entourent un *corpus* réduit à une quinzaine de cellules. Cet apex est entouré par la base des feuilles engainantes. Chaque nouveau primordium s'initie à partir de divisions périclines de la seconde assise tunicale et, en s'individualisant, empiète largement sur le territoire apical.

Nous avons fait des relevés statistiques de mitoses et nous les avons groupés en trois séries correspondant à des stades différents d'un plastochrone. Sur les coupes longitudinales on distingue dans les trois cas (*fig.* 1 à 3) deux bandes allongées, de chaque côté de l'apex, où les mitoses sont plus abondantes. Elles représentent la section de l'*anneau initial* et les primordiums s'initient à l'intérieur de ces bandes (*fig.* 1). La région axiale est dépourvue de mitoses à son sommet : *la partie apicale axiale du point végétatif est donc inactive.* Au-dessous se trouve une zone où les cloisonnements sont en majorité perpendiculaires à l'axe de l'apex, ce qui définit le *méristème médullaire.*

Lorsque se forme un initium foliaire de rang *n*, il empiète largement sur l'anneau initial. Celui-ci se trouve réduit en hauteur à deux ou trois cellules au-dessus de l'initium (*fig.* 1). Sur le flanc opposé de l'apex, il est beaucoup plus épais et monte plus haut vers le sommet. L'anneau initial est donc incliné vers l'initium *n*. Une poussée de mitoses de régénération de cet anneau, née à l'aisselle du primordium *n*, remonte ensuite presque au sommet de l'apex (*fig.* 2). L'anneau s'incline alors du côté opposé au primordium *n*. *Cette oscillation de l'anneau initial, née d'inductions prolifératrices venues du primordium en direction du sommet de l'apex provoque*

(1) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 13, 1952, p. 202-300.

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1989.

un balancement de la zone apicale inactive. La fin du plastochrone est une phase d'entretien (*fig.* 3). L'apex s'élargit là où il a été entamé par la formation du primordium tandis que sur son autre flanc, on voit apparaître des divisions périclines sous-épidermiques, assurant la fermeture de la gaine de la feuille *n*.



Fig. 1 à 3. — Distribution des mitoses dans l'apex de *Luzula pedemontana* (3 états plastochroniques successifs). o : prophases; — : métaphases; = : anaphases et télophases.

Fig. 4. — Section transversale montrant l'hélice foliaire (*en traits discontinus*) et sa progression pendant l'initiation. $n-2$, $n-1$, n, feuilles successives; *en pointillé* : initium $n+1$; gn : gaine de la feuille *n*.

D'autre part, l'examen des coupes transversales nous montre que le primordium *n* prend naissance au seul point laissé libre autour de l'apex par les bases des deux feuilles précédentes. Ce point est beaucoup plus rapproché de la feuille $n-1$ que ne le laisse prévoir la disposition phyllotaxique. Une croissance dissymétrique de l'ébauche rétablit la disposition normale, provoquant une rotation du plan médian du primordium de l'ordre de 55° (*fig.* 4). Cette rotation autour de l'axe de l'apex se fait dans le sens de l'enroulement de l'hélice foliaire, qui est unique sur les plantes de première année. Le primordium $n+1$ prend naissance sur cette hélice en *contiguïté* avec l'ébauche *n*. Ainsi la vague de divisions partie d'un primordium ne se propage pas seulement en direction du sommet de l'apex, mais *le long d'un des flancs* en suivant la direction de l'hélice. Ainsi cette *Luzula* nous a permis, chance rare, de constater que la genèse même des primordiums *matérialise la progression de l'hélice autour de l'apex*.

En conclusion, l'impulsion proliferatrice est en sens contraire de ce que l'on admet habituellement, comme Buvat l'a déjà observé sur le Blé [2]. Ces deux Monocotylédones ont un apex exigu et les impulsions provenant de l'anneau initial atteignent fréquemment le sommet tout proche. Dans les deux cas, la zone apicale passive est donc très réduite par rapport à celles des Dicotylédones et suggère un rapprochement avec les apex d'*Equisetum* où une seule cellule, l'apicale tétraédrique, est pratiquement inactive.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Anomalies mitotiques dans les germinations de Blé en atmosphère appauvrie en oxygène.* Note de Mlle **Mireille Marty**, présentée par M. Raoul Combes.

La privation d'oxygène entrave la germination du Blé et provoque des stathmocinèses dans la plantule. Les modalités de reprise des cinèses, après retour en atmosphère normale, suggèrent l'existence de deux fuseaux achromatiques indépendants.

Des grains désinfectés de *Triticum vulgare* variété *Fylgia* sont mis à germer à l'obscurité, dans une atmosphère contenant au départ de 0,50 à 1,50 ± 0,001 % d'oxygène selon les expériences. La pression est sensiblement la pression atmosphérique et la température est constante (18°). Les expériences durent de 3 à 14 jours.

Le taux de germination qui était de 92,5 % en atmosphère normale est abaissé à 14 % après 14 jours sous 1 % d'oxygène. La vitesse de germination est ralentie. Les grains germés ont le coléoptile et la coléorhize hypertrophiés; les racines normalement dirigées à l'opposé du coléoptile sont recourbées sous le caryopse.

La pénurie d'oxygène diminue de plus de moitié la fréquence des mitoses, et modifie profondément les proportions des diverses phases.

Pourcentages de....	Prophases.	Métaphases.	Anaphases.	Télophases.
Atmosphère normale...........	43	28,5	11,5	15,5
Atmosphère appauvrie en O_2.....	23,7	74,6	0	1,7

Plus l'atmosphère est pauvre en oxygène, plus les écarts sont accentués.

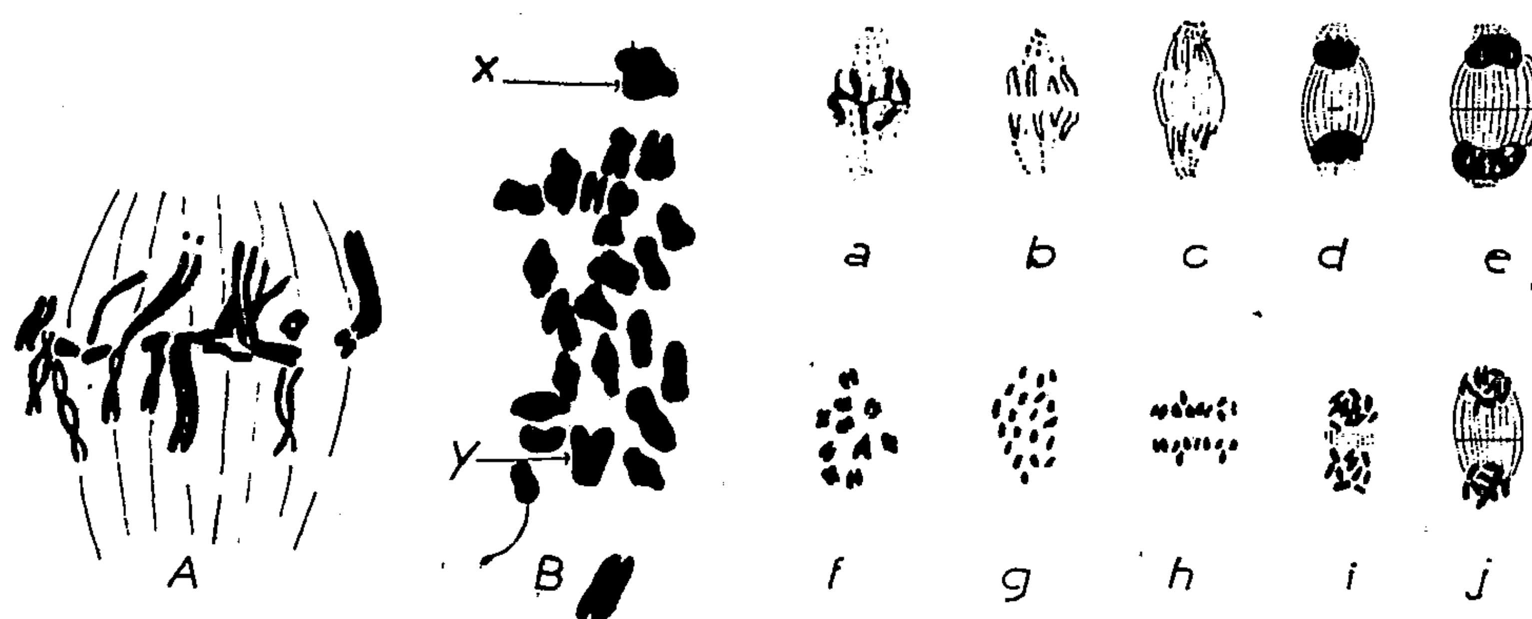
Les chromosomes ont un aspect modifié; ils sont remarquablement contractés et épaissis par tassement de la spirale mineure; ils prennent un aspect massif (B). La chromatine semble plus dense. Le centromère, incolore, est bien visible, ainsi que le clivage qui a lieu avant le tassement : *ce sont donc les branches des chromatides qui se raccourcissent* et ont tendance à s'écarter, ce qui produit des figures en Y ou en X (B).

Les chromosomes qui devraient se disposer en plaque équatoriale, s'étalent en nappe dans le cytoplasme. Toutefois, la disparition du nucléole et de la membrane nucléaire, la dispersion même des chromosomes clivés, permettent de reconnaître ce stade comme une pseudo-métaphase. La disparition des phases suivantes : anaphases et télophases, montre que la mitose s'arrête en pseudo-métaphase, ce qui explique le pourcentage élevé de ces figures (74,6 contre 28,5 %). On constate d'ailleurs que le fuseau métaphasique ne se forme pas et que la division des centromères est inhibée. Nos résultats diffèrent en ce point de ceux de P. Lamardelle [1].

[1] *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1055.

Signalons que l'effet du traitement n'est sensible qu'après un temps de latence; les premières divisions sont normales. L'anoxie modifie d'abord la structure des chromosomes puis empêche la formation du fuseau. Les mitoses ayant dépassé le stade métaphase lorsque l'action stathmocinétique apparaît, se poursuivent jusqu'à leur terme.

Si l'on remet les germinations dans l'atmosphère normale, le taux de germination s'élève progressivement. Les anomalies anatomiques s'atténuent tandis que les cellules semblent guérir de leurs anomalies cytologiques.



Métaphase normale (A) et pseudo-métaphase (B).
a à *e* : mitose normale; *f* à *g* : évolution des pseudo-métaphases; *pointillés* : fuseau de caryocinèse; *traits pleins* : fuseau de cytodiérèse.

Les figures *f* à *j* résument les divers phénomènes survenant au cours de l'évolution des mitoses arrêtées en pseudo-métaphases : les chromosomes en croix se dispersent (*f*), les chromatides se séparent par division des centromères (*g*); il semble que les deux chromatides issues d'un même chromosome se repoussent bien qu'il n'y ait toujours pas de fuseau (*h*). Par suite de cette répulsion les chromosomes fils se groupent en deux ensembles plus ou moins bien séparés. Un fuseau apparaît alors, léger, discret, entre les deux groupes (*i*). Dans chacun de ces groupes les chromosomes se rapprochent les uns des autres mais il n'y a rien là d'équivalent au tassement polaire d'une télophase normale. Le fuseau télophasique s'épaissit et fonctionne comme phragmoplaste : il produit la plaque cellulaire (*j*) et achève la séparation des cellules filles.

La reprise de la cinèse après l'anoxie montre deux anomalies qu'il convient de rapprocher car toutes deux dépendent vraisemblablement de l'altération des calottes polaires : 1° on ne voit apparaître aucune trace de fuseau métaphasique et 2° il n'y a pas de tassement polaire. Il paraît significatif d'opposer, d'une part l'altération irréversible des calottes polaires et l'absence de restauration du fuseau métaphasique, c'est-à-dire de la fibrillation qui s'étend entre les calottes polaires et les chromosomes,

et d'autre part la formation d'un fuseau, d'aspect normal, entre les chromosomes fils, après leur séparation labile et indécise. En effet, ces différences suggèrent fortement que le fuseau métaphasique, issu des calottes polaires, responsable de l'ascension et du tassement polaire, est un *fuseau de caryocinèse différent du fuseau de cytodiérèse* qui se forme entre les chromosomes fils lors de l'ascension polaire. D'ailleurs dans les échantillons normaux, le fuseau métaphasique est discret, représenté par quelques stries tandis que les stries qui se trouvent entre les deux lots de chromosomes fils sont très serrées. Nous sommes donc tentée d'admettre l'existence de deux fibrillations successives et différentes dans la mitose normale, hypothèse que nous souhaiterions voir soumise à l'épreuve des recherches spéciales.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Isolement de la serpentine des racines de* Rauwolfia heterophylla *Roem. et Schult.* Note de MM. **Maurice-Marie Janot**, **Robert Goutarel** et **Alain Le Hir**, transmise par M. Marcel Delépine.

La présence de deux alcaloïdes cristallisés : narcotine et réserpine, a récemment été signalée dans les racines de *Rauwolfia heterophylla* Roem. et Schult. (« Chalchupa » du Guatémala ou « piñique-piñique » de Colombie) (1). Nous avons isolé un troisième alcaloïde cristallisé : la serpentine déjà caractérisée dans l'espèce asiatique *Rauwolfia serpentina* Benth.

La première étude chimique du « Chalchupa » du Guatemala : *Rauwolfia heterophylla* Roem. et Shult. a été faite, en 1937, par E. C. Deger (2) qui a séparé deux alcaloïdes amorphes : les chalchupines A et B.

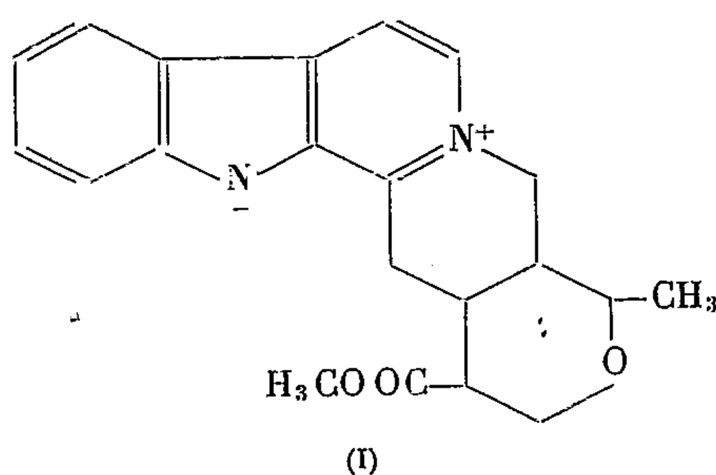
L'un de nous, en collaboration avec R. Mendoza (3), a montré que la drogue colombienne « Piñique-piñique » était identique au « Chalchupa ».

Une étude chimique du *Rauwolfia* colombien a été faite par R. Paris et R. Mendoza (4) qui ont caractérisé les chalchupines A et B.

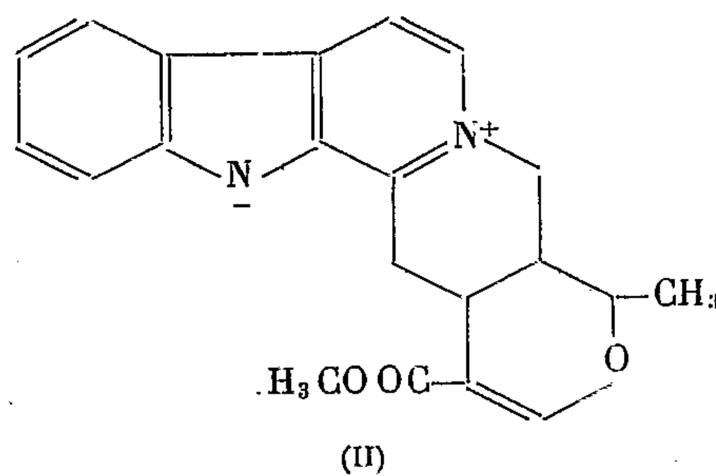
Récemment (1) il a été montré que par chromatographie des bases faibles de *Rauwolfia heterophylla*, on pouvait isoler deux alcaloïdes cristallisés : la *l*-narcotine et la réserpine, nouvel alcaloïde que venaient de découvrir J. M. Müller, E. Schlittler et H. J. Bein (5) et dont la constitution vient d'être établie (6).

(1) C. Djerassi, M. Gorman, A. L. Nussbaum et J. Reynoso, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5446.
(2) *Arch. der Pharm.*, 275, 1937, p. 496.
(3) M.-M. Janot et R. Mendoza, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 653.
(4) R. Paris et R. Mendoza, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 48, 1941, p. 146.
(5) *Experientia*, 8, 1952, p. 338.
(6) L. Dorfman, A. Furlenmeier, C. F. Huebner, R. Lucas, H. B. Mac-Phillamy, J. M. Mueller, E. Schlittler, R. Schwyzer et A. F. Saint-André, *Helv. chim. Acta*, 37, 1954, p. 59.

En plus des bases faibles déjà signalées, nous avons isolé une base forte : la serpentine caractérisée sous forme de perchlorate : aiguilles jaune pâle, F 262°; $\alpha_D^{20} + 188° \pm 6°$ (acétone; $c=0,22$). Trouvé %, C 55,61; H 5,02; $C_{21}H_{22}O_3N_2$, ClO_4H, calculé % C 55,94; H 5,14. Les constantes physiques de ce perchlorate, le spectre ultraviolet [Max : $\lambda m\mu$ 251, $\log\varepsilon$ 4,51; $\lambda m\mu$ 308, $\log\varepsilon$ 4,30; $\lambda m\mu$ 370, $\log\varepsilon$ 3,67 (alcool éthylique). Max : $\lambda m\mu$ 284, $\log\varepsilon$ 4,63; $\lambda m\mu$ 330, $\log\varepsilon$ 4,06; $\lambda m\mu$ 425, $\log\varepsilon$ 3,51 (potasse alcoolique 0,01 N)] et le spectre infrarouge sont identiques à ceux du perchlorate de la serpentine isolée de *Rauwolfia serpentina* Benth.



(I)



(II)

Partie expérimentale. — 100 g de racines pulvérisées sont épuisés par lixiviation avec de l'alcool à 85° ammoniacal (2 %).

Le percolat est acidifié par de l'acide acétique et concentré sous vide à 100 cm³. On alcalinise à pH 8 par du carbonate neutre de sodium et extrait les bases faibles à l'éther. La phase aqueuse est alcalinisée fortement à la soude et épuisée au chloroforme. Les solutions chloroformiques rouges neutralisées par de l'acide chlorhydrique (virage au jaune pâle) sont distillées à sec sous vide. Le résidu est repris dans 10 cm³ d'eau acétique (2 %). La solution est filtrée, décolorée et additionnée de 1 cm³ de solution concentrée de nitrate de sodium. Le nitrate de serpentine (130 mg) est repris par 5 cm³ d'eau, la solution est additionnée de 1 cm³ de solution de perchlorate de sodium à 20 %.

Le perchlorate de serpentine (130 mg) est recristallisé une fois dans l'acétone et deux fois dans l'acétone-eau (1-1).

Il est intéressant de noter que l'on retrouve dans le *Rauwolfia* américain le même alcaloïde jaune que dans le *Rauwolfia* asiatique, tandis que dans les espèces africaines *Rauwolfia vomitoria* Afzel et *Rauwolfia obscura* K. Schum., E. Schlittler, H. Schwarz et F. Bader (7) ont isolé l'alstonine, alcaloïde jaune déjà signalé dans une apocynacée australienne : *Alstonia constricta* F. Muell (8).

Les constitutions de la serpentine I (9) et de l'alstonine II (10), (11) montrent

(7) *Helv. chim. Acta*, 35, 1952, p. 271.

(8) O. Hesse, *Annalen*, 205, 1880, p. 360.

(9) H. Schwarz, *Helv. chim. Acta*, 33, 1950, p. 1463.

(10) R. C. Elderfield et A. P. Gray, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 506.

(11) F. E. Bader, *Helv. chim Acta*, 36, 1953, p. 215.

que ces alcaloïdes appartiennent tous les deux au groupe des β-carbolines quaternaires, dérivant biogénétiquement de la condensation du tryptophane et de la dioxyphénylalanine ([12]).

PHYTO-VIROLOGIE. — *Action des ultrasons sur des suspensions de virus X de la Pomme de terre.* Note de M[lle] **Hélène Augier de Montgremier**, M. **Pierre Grabar** et M[lle] **Odile Croissant**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On sait que sous l'action des ultrasons (U. S.) ([1]), ([2]), les particules du virus de la Mosaïque du Tabac se fragmentent. Ce mode de traitement permet de rechercher les dimensions minimales des particules de virus qui conservent encore leur pouvoir infectieux. D'après Stanley et ses collaborateurs ([3]), une particule de 280 mμ représente l'unité de matière virulente. Or, F.C. Bawden ([4]) pense que la structure de ces éléments est une association linéaire de particules élémentaires d'une longueur de 35 mμ, assimilables à des molécules du virus. Dans ces conditions, on peut se demander si le pouvoir infectieux est vraiment lié à l'intégrité d'une structure plurimoléculaire, définie par la longueur de 280 mμ.

Dans les expériences sur l'action des U. S. citées plus haut, aucune précaution n'a été prise pour éviter les effets chimiques des U. S. ([5]). L'étude du mécanisme de ces effets a permis d'élaborer une technique qui préserve la suspension de virus des phénomènes d'oxydations tout en conservant l'action mécanique des U. S. ([6]).

Nous avons étudié l'action des U. S. sur le virus X de la Pomme de terre dans le but de préciser les dimensions minimales des particules infectieuses. Pour cela, nous avons utilisé cette technique spéciale qui consiste à soumettre la suspension à l'action des U. S., dans une atmosphère d'hydrogène, et en présence de quelques gouttes d'éther. L'appareil C. A. M., muni d'un quartz piézoélectrique émettant des U. S. de 800 kHz était utilisé, et l'on faisait varier soit le temps d'exposition, soit l'intensité mise en œuvre.

Les suspensions de virus provenaient soit d'un extrait brut de feuilles de Tabac, infecté, congelé et clarifié par centrifugation, soit de produits purifiés

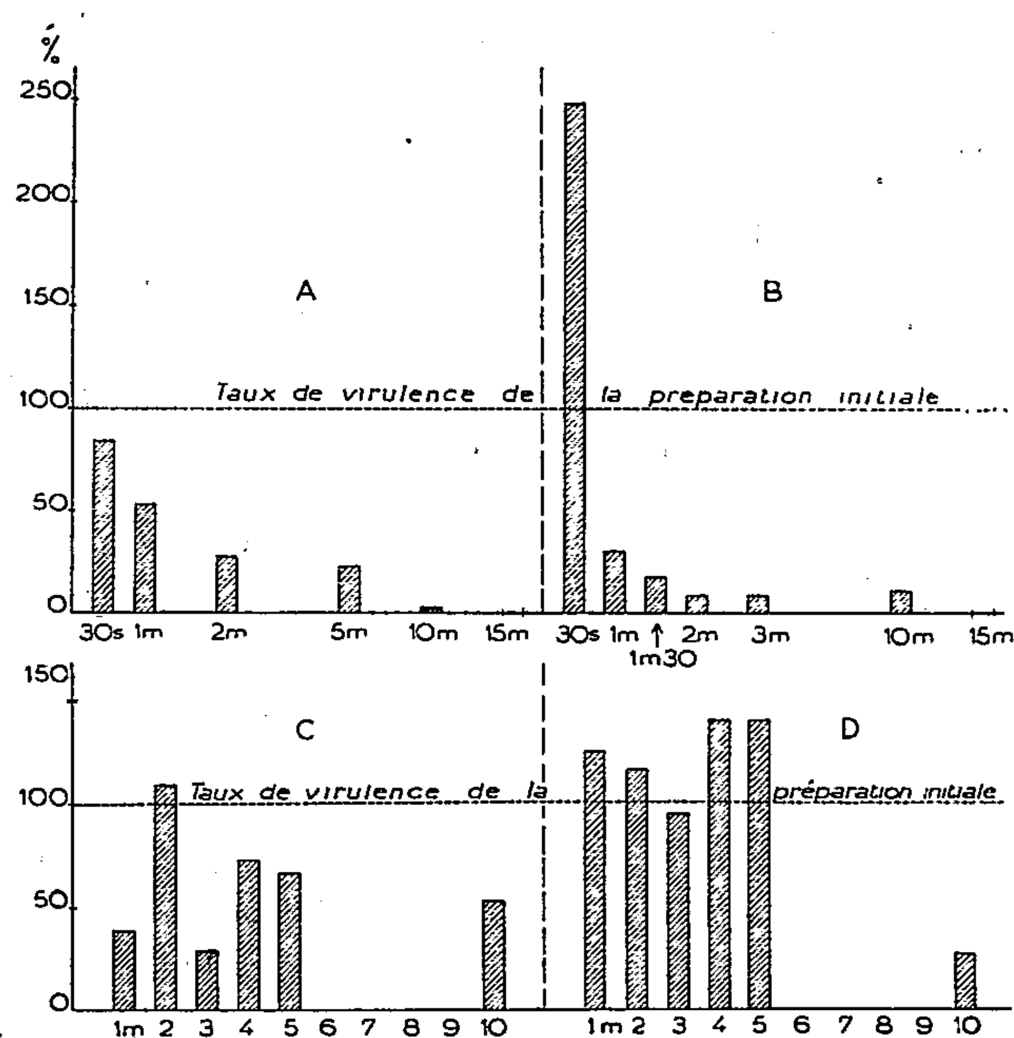
---

([12]) M.-M. Janot et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim.*, 18, 1951, p. 588.

([1]) G. Oster, *J. gen. Physiol*, 31, 1947, p. 89.
([2]) G. A. Kausche, E. Pfankuch et H. Ruska, *Naturwissenschaften*, 38, 1947, p. 573.
([3]) T. Sigurgeirsson et W. M. Stanley, *Phytopathology*, 37, 1947, p. 26.
([4]) *Plant viruses and virus diseases*, 2e édit., Waltham, Chronica Botanica, 1943, p. 226.
([5]) P. Grabar et R. O. Prudhomme, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1821.
([6]) R. O. Prudhomme et P. Grabar, *Ann. Inst. Pasteur*, 76, 1949, p. 460.

par relargage fractionné avec du $SO_4(NH_4)_2$ et hypercentrifugation pendant 1 h à 17 000 t/mn sous vide.

Le premier mode d'extraction, très peu brutal pour le virus, nous a permis d'obtenir la courbe de fréquence des longueurs des particules. La fréquence la plus élevée correspond à la longueur 466 mμ. Le produit purifié, qui est une suspension de virus dans une solution-tampon de phosphates à pH : 7,1 a



l'avantage d'être pratiquement exempt de protéines normales ou d'impuretés qui entravent l'action des U. S. Les suspensions (30 cm³) ont étés placées dans des cloches en verre, munies d'un fond constitué par une mince membrane en nitrocellulose. De petits prélèvements (1,5 cm³) permettaient de suivre l'action des U. S. en fonction du temps, sans modifier notablement le volume total traité. Le pouvoir infectant a été déterminé par inoculation à des feuilles de *Gomphrena globosa*, et exprimé par rapport à celui de la préparation initiale.

Le sectionnement des particules de virus X sous l'action des U. S. (800 kHz, 900 mA) a donné des fragments (mesurés sur des photomicrographies électroniques) de 333, 266, 222, 199, 155, 133, 111, 66 et 33 mμ; ces nombres paraissent approximativement des multiples de 33 mμ. Lorsqu'on traite dans les mêmes conditions deux échantillons d'une même suspension, l'un dans l'air et l'autre dans une atmosphère d'hydrogène, et additionné d'éther, on constate après 30 s d'exposition, une augmentation importante du pouvoir infectieux dans la suspension protégée par l'éther et l'hydrogène (248 % contre 84 % dans la suspension témoin traitée, graphiques B et A). En diminuant

l'intensité du courant (600 mA) pour étaler le phénomène dans le temps, on note la même différence entre les deux séries ([7]), mais on observe deux augmentations successives pour 1 et 4 mn de traitement (125 et 140 %, graphique D), tandis que la suspension témoin ne présente qu'une seule et légère augmentation du pouvoir infectant (109 %, graphique C) après 2 mn d'exposition.

Nous espérons que des expériences en cours d'exécution nous permettront de préciser la part d'augmentation de virulence qui revient au clivage des chaînes de particules de 466 m μ, et celle qu'on pourrait attribuer à la fragmentation de ces dernières.

PHYTO-VIROLOGIE. — *Sur la présence de sucres réducteurs chez les Pommes de terre atteintes du virus de l'Enroulement.* Note de M. **Claude Martin**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons entrepris récemment la comparaison de plantes saines et de plantes atteintes du virus de l'Enroulement chez la Pomme de terre. Notre étude a porté principalement sur la teneur en sucres réducteurs glucose et fructose.

Les analyses furent faites sur des Pommes de terre récoltées en 1953 et remises en végétation dès le mois d'octobre : l'état sanitaire de ces plantes avait été suivi durant la période végétative. La présence des sucres réducteurs fut mise en évidence dans les feuilles adultes de ces plantes cultivées en serre, par trois méthodes :

1° Par un dosage des sucres réducteurs totaux suivant la méthode de Bertrand.

2° Par un dosage analogue de sucres réducteurs totaux suivant la méthode de Nelson.

3° Par chromatographie sur papier.

Pour les deux premiers dosages, 5 g de « feuilles adultes » étaient broyées au mortier en présence de 5 ml d'eau distillée. Les jus obtenus, centrifugés jusqu'à clarification, étaient amenés à 20 ml par addition d'eau distillée et déféqués par 1 ml d'acide perchlorique : une nouvelle centrifugation éliminait le précipité. La solution ainsi obtenue était amenée à une dilution convenable pour chaque dosage. Voici les résultats de ces derniers :

Dosages au Nelson (650 m μ).			
Plantes malades.	Plantes saines.	Plantes malades.	Plantes saines.
312	73	315	39
280	61	350	70
195	51	335	50

([7]) Dans cette expérience, seul l'éther a été utilisé.

Les dosages par la méthode de Bertrand ont pleinement confirmé ces résultats : la quantité de sucres réducteurs chez les plantes malades augmente par rapport à celle présente dans les jus de plantes saines dans le rapport de 1 à 6 et même parfois, lorsque l'on ne compare que des « feuilles adultes » dans le rapport de 1 à 10.

Ces résultats furent confirmés par une étude chromatographique; cette chromatographie avait lieu sur papier Whatmann n° 4, le solvant étant constitué par le mélange butanol-acide-acétique eau (40-10-50). Ces analyses, très significatives et confirmant pleinement les dosages précédents nous ont permis de vérifier qu'il s'agissait de glucose et de fructose, la différence la plus spectaculaire étant celle relative à la teneur en glucose.

A la suite de ces résultats, nous avons pensé qu'il serait peut-être possible de mettre au point un test permettant le diagnostic de cette maladie : nous avons adopté le principe de la méthode que Van Duren (1) a récemment appliquée au diagnostic de la jaunisse de la Betterave. On dépose sur une feuille de papier filtre une goutte de jus extrait de feuilles de Pommes de terre et centrifugé; on laisse sécher à l'air et l'on pulvérise alors sur le papier une solution de phtalate d'aniline (960 mg d'acide phtalique + 1460 mg d'aniline en solution dans 100 ml de butanol saturé d'eau). On place ensuite le papier dans une étuve à 100-110° C, pendant 5 à 10 mn. Les taches correspondant aux jus extraits de plantes malades prennent alors une coloration brun noir, alors que celles correspondant aux jus de plantes saines sont très légèrement jaunâtres.

Nous insistons sur le prélèvement de feuilles dites « adultes » : nous entendons par ce terme, les feuilles qui, ayant terminé leur croissance, assimilent normalement. Il faut donc éliminer les feuilles jeunes et les feuilles en voie de dépérissement.

Ce test simple et rapide fera l'objet d'une étude plus précise au cours de l'année 1954. Il n'a été appliqué jusqu'à présent qu'à 200 plantes prélevées dans trois variétés différentes. Mais nous voudrions attirer l'attention sur le comportement particulier du virus de la jaunisse de la Betterave et du virus de l'Enroulement de la Pomme de terre :

— Ces deux virus n'ont jamais été isolés à l'état pur. Leur transmission uniquement réalisée, jusqu'à ce jour par des pucerons, nécessite la présence de l'insecte vecteur sur la plante pendant plusieurs heures, alors que pour la grande majorité des autres virus des plantes, un stage de quelques minutes suffit. D'autre part, une période dite de « latence » individualise également ces deux virus : l'insecte vecteur n'est capable de transmettre le virus qu'après un « temps de latence » de plusieurs heures (*cf.* travaux sur transmission dans le liber).

(1) Van Duren, *VIe Colloquim de la Jaunisse*, Bergen op Zoom.

— Il y a accumulation de glutamine chez les Betteraves ([1]) atteintes de jaunisse et chez les Pommes de terre atteintes d'Enroulement ([2]).

— Il y a accumulation de sucres réducteurs chez ces mêmes plantes herbergeant leur virus respectif ([1]). Ces deux derniers caractères n'ont pas été retrouvés chez d'autres maladies à virus mieux connues telles que : Mosaïque du Tabac, Mosaïque du Concombre, Virus X et Y de la Pomme de terre, etc.).

— Ces deux virus font partie d'un groupe assez restreint de ces agents pathogènes qui augmentent le rapport glucide sur azote protéique lorsqu'ils sont installés chez leurs hôtes respectifs. La majorité des autres virus font diminuer ce rapport.

Cette analogie d'action sur le métabolisme de la plante hôte, et cette différence d'action d'avec les autres virus méritent d'être étudiés d'une façon plus approfondie.

PHYSIOLOGIE. — *Corrélations neuro-sympathiques entre les glandes génitales et les glandes salivaires chez le Cobaye.* Note (*) de M. **Roger Coujard** et Mlle **Henriette Daum**, présentée par M. Christian Champy.

L'un de nous a pu récemment montrer ([1]) l'influence trophique du sympathique périphérique et notamment des ganglions para-prostatique et para-utérin sur la trophicité du tractus génital et de la glande génitale elle-même. D'une part, les lésions directes de ce sympathique par section du déférent, cautérisation du ganglion, provoquent des troubles trophiques profonds, directs ou croisés, d'autre part les lésions indirectes (notamment par arrêt artificiel de la migration du testicule) ont les mêmes résultats. Nous avons montré aussi que les lésions du sympathique peuvent être décelées histologiquement par la formation de petits névromes qui se développent le long des fibres interrompus, ou dont le développement est gêné ou, encore, autour des cellules ganglionnaires déficientes ([2]). Enfin, nous avons montré que les agressions ou irritations faites sur le sympathique périphérique n'ont pas seulement une action régionale, mais peuvent retentir à grande distance montrant soit une action rapide, déjà étudiée par Reilly, soit une action trophique lente qui peut se manifester après plusieurs mois ([3]).

C'est un cas particulier de ces actions que nous voulons signaler ici,

([2]) R. M. Allison, *Nature*, 171, n° 4352, 1953, p. 573.

(*) Séance du 16 novembre 1953.

([1]) *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1360.

([2]) *C. R. Soc. Biol.*, séance du 17 octobre 1953.

([3]) *C. R. Acad. Médecine*, 1953, nos 5 et 6, p. 92.

Les lésions portant sur le sympathique génital (fibres péri-déférentielles ou ganglion prostato-vésiculaire) aussi bien que les manœuvres amenant une atrophie ou une destruction massive de fibres de ce système (telles que l'orchidopexie abdominale ou l'injection de salicylate dans le testicule) retentissent vivement sur les glandes salivaires, notamment sur la sous-maxillaire que nous avons pris comme objet d'étude pour des raisons de commodité et parce qu'elle est sensible à la sexualité chez quelques Rongeurs (Lacassagne) (4).

On note, en effet, après ces interventions, une atrophie variable de tel ou tel lobe de la glande et surtout un développement anormal des canaux excréteurs qui ne manque guère; quand l'expérience a été assez longue, on note même très souvent de véritables adénomes canaliculaires développés çà et là entre les lobules, formant de petites tumeurs. Une dilatation et un développement anormal des acini muqueux est également fréquent. Nous ne saurions détailler ici ces altérations. Elles ne sont sûrement pas d'origine hormonale, car elles sont apparues dans nos expériences alors que l'un au moins des testicules était intact, et on sait qu'un seul suffit pour assurer la fonction endocrine.

D'autre part, si on agit sur le sympathique de la glande salivaire elle-même par phénolisation discrète des voies excrétrices principales, riches en filets sympathiques et en micro-ganglions, on obtient, dans la glande, des lésions tout à fait comparables à celles qui sont produites par une agression dans la sphère génitale.

Enfin, la réciproque est vraie; ces lésions du sympathique sous-maxillaire retentissent sur la glande génitale et on trouve, quelque temps après les avoir pratiquées, soit des atrésies folliculaires marquées chez les femelles, soit des aspermatogenèses polaires en larges zones chez le mâle.

L'étude du ganglion para-prostatique dans ces cas montre l'existence de cellules ganglionnaires atrophiques d'une part et de petits névromes qui témoignent des lésions des fibres sympathiques. Cela garantit la nature sympathique de la corrélation, confirmée par le fait qu'une lésion unilatérale suffit à provoquer la réaction qui est tantôt homo-latérale, tantôt croisée, parfois bilatérale.

Outre que ces faits confirment l'existence de relations sympathiques *trophiques* à *très grande distance*, allant jusqu'à la production de petites tumeurs *localisées* (remarquons que l'on n'a jamais détruit toutes les fibres); cette expérience a un certain intérêt purement médical : on connaît de curieuses relations pathologiques entre glandes salivaires et génitales, dans la maladie ourlienne, notamment. S'il est difficile de comprendre comment un même virus peut avoir une affinité *élective* pour des tissus

(4) *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1939, p. 180 et 539.

aussi différents, on conçoit aisément qu'une inflammation qui atteint le sympathique salivaire provoque, par réflexe, une lésion des glandes génitales (commençant généralement par de l'œdème dans les expériences courtes) qui sensibilise celles-ci à l'inflammation.

Mais nous retiendrons surtout la démonstration de corrélations régulatrices trophiques éloignées par voie sympathique. Nous ne savons pas encore s'il s'agit d'un seul neurone, se projetant à grande distance, ou d'une chaîne de neurones trophiquement subordonnés les uns aux autres, hypothèse que suggère la dégénérescence de cellules ganglionnaires para-prostatiques après lésions du sympathique de la sous-maxillaire, ou encore de relations passant par l'hypothalamus dont les lésions directes reproduisent dans quelques cas celles qu'on obtient par destruction de centres sympathiques périphériques.

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de la thyroxinisation de jeunes Truites arc-en-ciel* (Salmo gairdneri) *sur la teneur en lipides viscéraux et périviscéraux.* Note de Mlle **Marie-Madeleine Baraduc**, présentée par M. Paul Portier.

La thyroxinisation de la Truite arc-en-ciel, par ingestion de thyroxine ou de caséine iodée, entraîne une diminution notable des lipides de réserve, après un à trois mois de traitement.

On admet généralement que l'hormone thyroïdienne entraîne la diminution des graisses de dépôt. C'est du moins ce qui a été observé chez les Mammifères après administration de thyroxine ou de protéines iodées à doses convenables.

Il nous a paru intéressant de rechercher si, chez les Pœcilothermes, un tel traitement pouvait exercer une action analogue. En effet, d'après de nombreux auteurs, la thyroxine et les composés iodés voisins, administrés par diverses voies, n'agissent pas sur le métabolisme respiratoire des Poissons, même à doses élevées [E. Drexler et B. Issekutz, 1935 (1); R. W. Root et W. Etkin, 1937 (2); W. Etkin, R. W. Root et B. P. Mofshin, 1940 (3); A. D. Hasler et R. K. Meyer, 1942 (4); D. S. Smith et G. M. Everett, 1943 (5); A. Punt et J. Jongbloed, 1945 (6)]. Seuls, D. C. Smith et S. A. Matthews, 1948 (7) ont obtenu, dans certaines conditions, pour des

(1) *Arch. Exp. Path. Pharmakol*, 177, 1935, p. 435-441.
(2) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 37, 1937-1938, p. 174-175.
(3) *Physiol Zool.*, 13, 1940, p. 415-429.
(4) *J. Exper. Zool.*, 91, 1942, p. 391-404.
(5) *J. Exper. Zool.*, 94, 1943, 2, p. 229-240.
(6) A. Punt et J. Jongbloed, *Arch. Neerl. Zool.*, 7, 1945, 1/2, Leiden.
(7) D. C. Smith et S. A. Matthews, *J. Physiol.*, 153, 1948, p. 215-221.

poissons d'une taille donnée, une réponse positive avec des extraits de thyroïde de Poisson et J. Muller, 1952 [8] a observé une élévation très notable de la consommation d'oxygène à la suite d'une injection de thyroxine, chez le Cyprin, mais après un temps de latence particulièrement court.

Nous avons donc nourri de jeunes Truites Arc-en-ciel (*Salmo gairdneri*), pesant au départ de 20 à 30 g, avec de la viande de bœuf ou de cheval additionnée soit de caséine pure, soit de caséine iodée, soit de caésine thyroxinée. Des séries d'expériences ont été poursuivies en hiver et au printemps, chacune d'une durée de deux à trois mois. Un lot recevait de la caséine iodée à la dose de 50 à 70 mg par jour (dose croissant du début à la fin de l'expérience), l'autre lot les mêmes poids de caséine pure et un troisième lot les mêmes poids de caséine additionnée de thyroxine de telle sorte qu'elle fût d'activité équivalente à celle de la caséine iodée utilisée (activité déterminée par l'action sur le métabolisme respiratoire du Rat et correspondant à 1,2 %). Les détails des protocoles expérimentaux seront donnés dans un Mémoire ultérieur.

Voici quels ont été les résultats obtenus :

La thyroxinisation des Truites entraîne une diminution notable des lipides viscéraux et péviscéraux.

A titre d'exemple, sur une série de printemps (température de l'eau variant de 14 à 21° C), alors que les viscères (foie excepté) des animaux témoins renfermaient, pour 13 Truites expérimentées, 63,04 ± 4,11 g [9] de lipides pour 100 du poids sec, les viscères des poissons sacrifiés un à deux mois après le début du traitement à la caséine iodée n'en renfermaient plus que 42,25 ± 3,03 g % (16 individus). La différence était statistiquement significative $P < 0,05$. Cette diminution est plus accentuée chez les Truites recevant de la caséine iodée que chez celles nourries à la caséine thyroxinée pour lesquelles nous n'avons jamais trouvé de différence significative avec les poissons témoins. Dans cette même série, les viscères des animaux ayant reçu de la caséine additionnée de thyroxine renfermaient encore 52,32 ± 6,17 g de lipides pour 100 (pour-cent du poids sec).

On peut émettre l'hypothèse que cette différence d'action est due à ce que l'influence des iodoprotéines est dominée plus par le degré et la vitesse de leur assimilation que par la teneur en thyroxine [J. Roche 1950 [10]]. Il est vraisemblable que cette vitesse d'assimilation de la caséine

---

(8) J. MULLER, *Z. Vergl. Physiol.*, 1952, p. 1-12.

(9) Erreur standard de la moyenne $\sqrt{[S(x-\bar{x})^2/n(n-1)]}$.

(10) J. ROCHE, *Rend. Dell'Ist. Sup. Di San.*, 13, 1950, p. 938-957.

iodée est pour le Poisson différente de celle du Rat sur lequel le dosage biologique a été effectué.

La teneur en lipides du muscle ne subit pas, du moins après les durées de traitement citées, de diminution sensible. Toujours pour cette même série, alors que le muscle des Truites témoins renfermait $15{,}09 \pm 0{,}68$ g de lipides pour 100 du poids sec, la teneur de celui des animaux traités était $14{,}35 \pm 0{,}60$ pour ceux nourris à la caséine iodée et $15{,}32 \pm 0{,}98$ pour ceux ayant reçu de la caséine thyroxinée.

La diminution de la teneur en lipides de réserve est plus grande au cours des expériences de printemps, mais nous ne pouvons dire actuellement si c'est là la conséquence d'une action de la saison elle-même ou de l'élévation de la température de l'eau.

Nous avons enfin déterminé les consommations d'oxygène de Truites ayant subi cette thyroxinisation et dont les caractères morphologiques externes (argenture notamment) prouvaient qu'elles y avaient été sensibles. Nous n'avons pas observé d'augmentation notable du métabolisme respiratoire, constatation en accord avec celles de nombreux auteurs ayant expérimenté des traitements thyroïdiens divers sur les Poissons. Ce résultat apparaît donc favorable à l'hypothèse ([11]) émise à la suite de recherches sur les Mammifères et selon laquelle l'hormone thyroïdienne n'agit pas sur les dépôts de lipides périviscéraux par augmentation du métabolisme.

ENTOMOLOGIE. — *Les modalités de la piqûre chez les larves primaires de quelques Chermesidæ (= Adelgidæ) pendant la diapause.* Note (*) de M. **Robert Gaumont**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez de nombreuses espèces de *Chermesidæ* (Insectes Homoptères), deux générations morphologiquement différenciées subissent à leur premier stade un long arrêt de développement; ce sont, sur l'hôte primaire (Epicea) : la fondatrice, et sur l'hôte secondaire (*Larix, Pseudotsuga*) : le *sistens*.

Nous avons étudié principalement les modalités de la piqûre chez la larve du sistens (Neosistens) du *Chermes cooleyi* (Gillette) qui nous a paru un matériel de choix ([1]). Peu après son éclosion, en mai ou juin, la larve neosistens se fixe sur les aiguilles du *Pseudotsuga Douglasii* (Carr.) (Abié-

([11]) *Voir* notamment J. Stamler et E. Silber et coll., *J. Lab. and Clin. Med.* 35, 1950, p. 351.

(*) Séance du 1er février 1954.

([1]) En France cette espèce est commune sur *Pseudotsuga Douglasii* où elle se maintient par parthénogénèse indéfinie, l'hôte primaire, *Picea sitchensis* d'origine américaine étant une essence rare en Europe.

tinées) de préférence sur la face inférieure et y séjourne sans évoluer jusqu'au printemps suivant. Des coupes, pratiquées de juillet à février sur des aiguilles du *Pseudotsuga* supportant ces larves, nous ont permis de suivre le trajet des stylets buccaux de l'insecte à travers les tissus du végétal, au cours des différentes saisons. En effet, si l'insecte n'évolue pas, il n'en reste pas pour autant complètement inactif; ses stylets en particulier se déplacent constamment comme en font foi les nombreuses « gaines résiduelles » qu'on peut observer dans le parenchyme foliaire à la fin de l'hiver.

L'ensemble de nos observations nous permet de conclure que la piqûre du sistens de *Chermes cooleyi* se fait selon des modalités différentes au cours de l'été et pendant la saison froide.

Pendant l'été la pénétration des stylets dans les tissus de la plante ne se fait pas obligatoirement par l'ouverture d'un stomate. Dans bien des cas l'épiderme de l'aiguille est perforé en un point quelconque et si l'insecte se tient de préférence à la face inférieure dans la zone des stomates, on peut cependant observer des piqûres pratiquées dans l'épiderme supérieur de l'aiguille. A cette saison, le cheminement des soies rostrales dans la plante se fait dans une direction quelconque à travers les tissus lacuneux et palissadique. Les stylets, qui ne pénètrent pas à l'intérieur des cellules, peuvent se diriger vers le canal sécréteur ou vers les vaisseaux libéro-ligneux, mais en aucun cas ils ne pénètrent dans l'endoderme ou dans le tissu libérien.

En hiver, au contraire, la pénétration se fait presque toujours par l'ouverture d'un stomate. Les stylets qui cheminent, comme en été, entre les cellules du tissu lacuneux se dirigent toujours, alors, vers les vaisseaux libéro-ligneux; ils traversent les cellules de l'endoderme et pénètrent dans le tissu libérien se localisant dans les cellules dites « cellules à gros noyau ».

Il convient de souligner que la présence des stylets dans le tissu libérien ne s'observe que pendant la saison froide, c'est-à-dire à une période pendant laquelle la circulation de la sève est considérablement ralentie. Pendant l'été, alors que la sève élaborée circule abondamment dans les tissus du liber, les stylets de l'insecte cheminent entre les cellules du parenchyme qui est un tissu pauvre. Dans les deux cas la piqûre de l'insecte se localise donc dans des tissus de faible valeur nutritive, car l'alimentation ne semble pas résulter chez les Chermes, d'une lyse cellulaire mais elle paraît s'effectuer principalement aux dépens de la sève.

A l'opposé d'un tel comportement, les formes sans diapause dites formes « *progrediens* » de cette même espèce, tant ailés qu'aptères, enfoncent directement leurs stylets dans le liber durant tout l'été. On ne peut donc invoquer la dureté des parois cellulaires du végétal comme obstacle à

la pénétration des stylets dans les faisceaux libéro-ligneux dans le cas des sistens; d'ailleurs cette pénétration se fait précisément après la lignification des membranes.

En résumé, la diapause du néo-sistens de *Chermes cooleyi* comprend deux périodes successives : une phase estivale pendant laquelle la piqûre se fait uniquement dans les tissus parenchymateux des aiguilles de la plante hôte et une phase d'hivernation au cours de laquelle les stylets pénètrent sélectivement dans les tissus du liber.

C'est sans doute à ces deux phases de la diapause qu'il faut rapporter le comportement d'autres formes de *Chermesidæ*. Le sistens du *Chermes strobilobius* (Kalt.) qui éclôt dans le courant de juillet reste pendant un mois environ sur les aiguilles du mélèze (piqûre dans le parenchyme foliaire) avant de se fixer définitivement sur les rameaux en fin août. Les larves de fondatrices du *Chermes tardus* (Dreyf.) (race paracyclique du *Ch. strobilobius*) éclosent en août-septembre; elles restent tout d'abord sur les aiguilles de l'épicéa mais leurs stylets ne pénètrent pas dans les vaisseaux libéro-ligneux; ce n'est qu'à la fin d'octobre qu'elles gagnent les bourgeons sur lesquels elles passeront l'hiver. Notons enfin que si ces fondatrices sont expérimentalement placées sur Mélèze, elles évoluent tout d'abord normalement sur les aiguilles mais périssent peu après leur fixation sur les bourgeons.

A l'opposé de ces cas, on peut citer celui de *Dreyfusia nüsslini* (Börner) dont l'*estivosistens* pique dans les vaisseaux libériens des tiges d'*Abies* pendant toute la durée de sa diapause. Mais alors on observe que celles-ci est de courte durée et que l'insecte mue dans le courant de l'été ou en automne.

BIOLOGIE. — *Mutation d'un bactériophage induite par l'irradiation des seules bactéries-hôtes avant l'infection.* Note de M. **François Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'irradiation d'*Escherichia coli* K 12 S par le rayonnement ultraviolet, suivie de l'infection par le phage λm intact augmente fortement le nombre absolu des mutants λv dans la population de phages libérés.

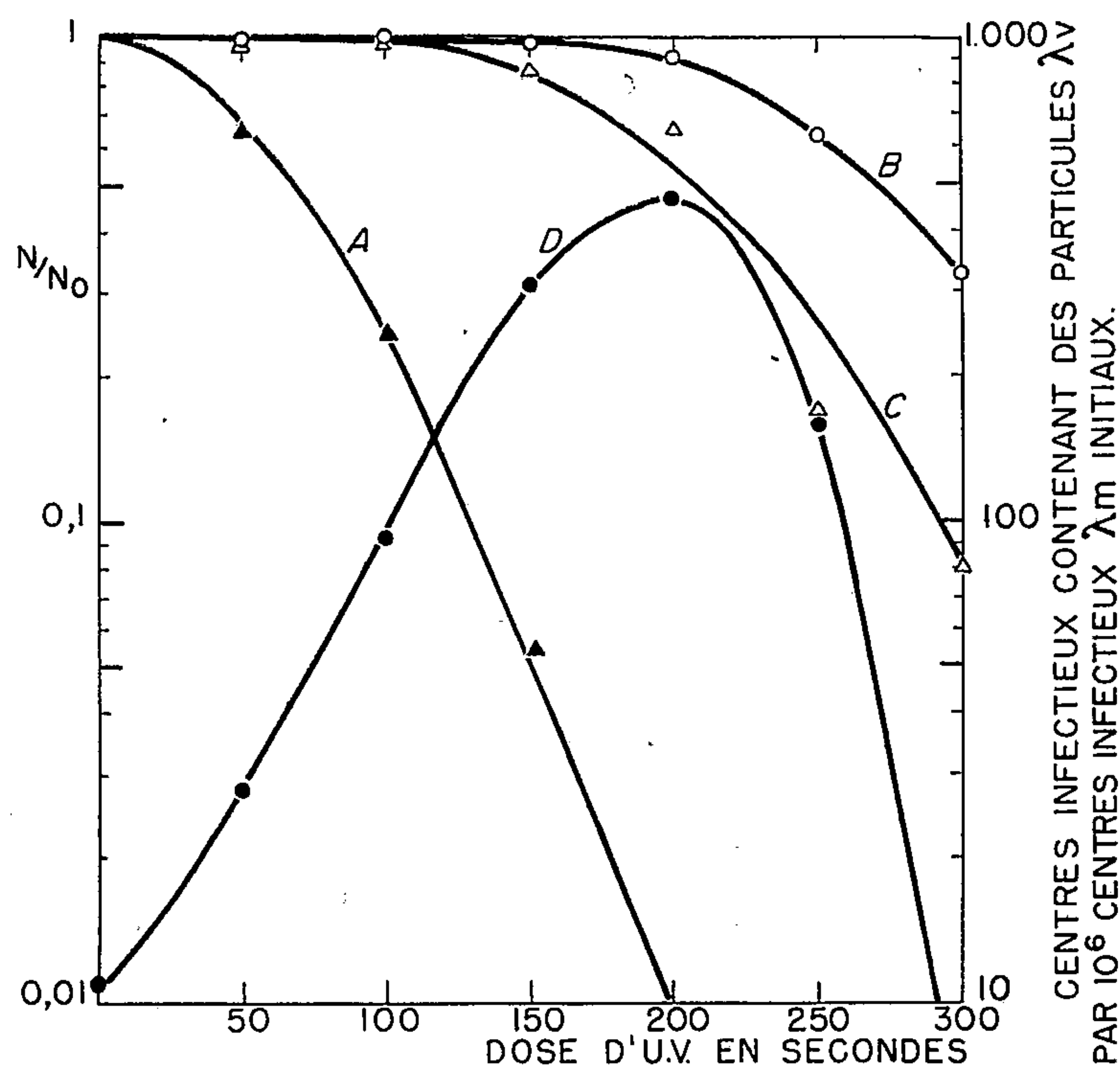
Les tentatives faites pour induire des mutations de bactériophage sont, pendant longtemps, échoué. Récemment, on a observé que l'on augmentait la proportion de mutants, soit en irradiant indépendamment les *deux composants* phage et bactérie avant l'infection (1), (2), soit en traitant,

(1) J. J. Weigle, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 39, 1953, p. 628.

(2) J. J. Weigle et R. Dulbecco, *Expérientia*, 9, 1953, p. 372.

par des agents mutagènes, les *complexes* constitués par les bactéries infectées ([1]), ([3]).

Nous avons également observé que les populations de phages, libérés par *E. coli* K 12 (λ) lysogène exposé à une dose élevée de rayonnement ultraviolet ou d'ypérite azotée, contenaient un forte proportion de mutants. Ceci nous a conduit à rechercher si l'effet mutagène pouvait se manifester après traitement d'un seul des constituants du complexe phage-bactérie.



E. coli K 12 S en tampon est irradié avec des doses croissantes d'U. V. Après chaque irradiation, un échantillon est dilué de moitié en bouillon et infecté avec une muliplicité d'environ 0,3 phages λ*m*. Après adsorption et traitement par le sérum spécifique anti-λ, les suspensions sont étalées, avant et après la lyse, respectivement sur K 12 S et K 12 (λ). *En abscisse*, la dose d'U. V. en secondes. *En ordonnée*, A : survie des bactéries (comme formatrices de colonies). B : capacité des bactéries à reproduire λ*m*. C : rendement moyen en λm. D : nombre total de centres infectieux contenant des phages λ*v* par 10^6 centres infectieux λ*m* initiaux.

L'irradiation du *phage* λ *seul*, suivie de son adsorption sur des bactéries sensibles K 12 S non irradiées, n'accroît pas la proportion de mutants parmi les descendants des phages survivants. Par contre, l'irradiation des *bactéries sensibles seules*, suivie de l'infection par du phage λ intact, augmente considérablement la probabilité de mutation au cours du développement du phage. Ces mutations affectent au moins trois *loci* connus. L'effet

([3]) R. I. DE MARS, *Nature*, 172, 1953, p. 964.

mutagène n'a pu être analysé avec une précision suffisante que grâce à la découverte d'un mutant λ_m capable lui-même d'acquérir le caractère « virulent » (λ_v) qui lui confère le pouvoir de former des plages sur K 12 (λ) lysogène. Comme le caractère λ_v est immédiatement exprimé, sans « mélange phénotypique », toutes les bactéries sensibles K 12 S infectées par λ_m, puis étalées avant la lyse sur K 12 (λ), formeront une plage à condition qu'elles contiennent au moins une particule λ_v.

L'effet mutagène a été recherché de la manière suivante: des bactéries sensibles K 12 S ont été irradiées avec des doses croissantes d'ultraviolet, puis infectées avec du phage λ_m non irradié; on a mesuré, en fonction de la dose d'ultraviolet, la survie des bactéries, leur « capacité » à reproduire le phage λ_m, le rendement moyen et le nombre de centres infectieux contenant λ_v (*fig.* 1). On voit qu'une irradiation qui ne modifie pas la « capacité » et qui ne diminue que peu le rendement moyen augmente d'environ 40 fois le nombre total des centres infectieux contenant des mutants λ_v. Celui-ci diminue avec les doses plus fortes qui réduisent considérablement la « capacité » et le rendement moyen. La distribution des mutants dans les productions individuelles semble être clonale, ce qui indiquerait que l'irradiation des bactéries augmente la probabilité de mutation par duplication de particule végétative. Le lavage des bactéries après l'irradiation ne modifie pas l'effet mutagène. Si, après l'irradiation, on agite les bactéries en milieu complet à l'obscurité à 37° C et si on les infecte à temps variable, on constate que le nombre de bactéries produisant des mutants augmente tout d'abord en fonction du temps, atteint un maximum après 20 à 30 mn, puis décroît progressivement. L'exposition des bactéries à l'action de l'ypérite azotée avant l'infection par le phage intact provoque également une augmentation du nombre absolu des bactéries produisant des phages mutants.

Ces expériences révèlent, non pas une augmentation relative du nombre des mutants parmi les phages survivants, mais un accroissement du nombre absolu de mutations. Elles démontrent donc la possibilité d'induire la mutation d'un virus par l'action d'agents mutagènes sur la seule cellule-hôte.

CHIMIE BIOLOGIQUE THÉORIQUE. — *Structure probable des complexes formés par les enzymes et les pigments respiratoires.* Note de M[me] **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur émet des hypothèses sur la structure du complexe enzyme-substrat ou pigment-substrat en tenant compte des résultats expérimentaux dus aux mesures spectrophotométriques et des susceptibilités magnétiques et en utilisant les données de la Mécanique ondulatoire appliquée à la structure moléculaire et dans la théorie donneur-accepteur de Mulliken.

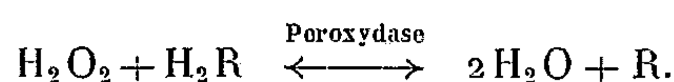
Le coenzyme d'un certain nombre d'enzymes respiratoires et l'hème des pigments respiratoires sont constitués par un ion fer lié aux quatre atomes N des noyaux pyrrols par quatre des six liaisons hybrides équivalentes. Le mode selon lequel sont occupées les deux autres et le changement de valence de l'ion métal, donnent d'après nous la spécificité d'action de chacun de ces corps.

L'interaction des quatre noyaux pyrrols n'intervient que pour stabiliser la configuration ([1]).

1. *Peroxydases et Hémoglobine.* — L'ion central au coenzyme des peroxydases est ferrique, alors que celui de l'hémoglobine est ferreux. Cependant lorsque l'ion central d'une peroxydase est réduit à l'état ferreux par un corps autre qu'un peroxyde il devient inactif. L'enzyme réduit et le pigment sanguin ont la même teinte rouge des complexes ioniques ferreux et les mesures magnétiques donnent dans les deux cas quatre électrons impairs qui peuvent correspondre aux quatre électrons non partagés dans les orbites $3d$ de l'ion ferreux.

Il est admis que dans l'hémoglobine l'ion métal est lié directement à la protéine, il n'a pas été possible de l'établir pour les peroxydases. H. Théorell ([2]) croit que le métal est lié à un groupe hydroxyl. Nous supposons que d'après le processus d'action des peroxydases nous pouvons lui attribuer pour coenzyme($Fe^{+++}[(OH)_2, 4py]$.

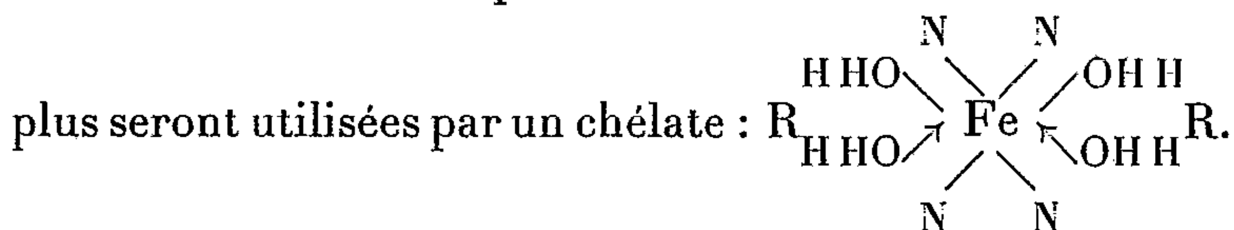
La réaction peroxydasique est schématisée par



$$H_2O_2 + H_2R \xleftrightarrow{\text{Peroxydase}} 2H_2O + R.$$

Nous pensons pouvoir expliquer cette réaction à partir de la théorie donneur-accepteur : la peroxydase est initialement à l'état ferrique, si cet enzyme est en présence d'une molécule H_2O_2, celle-ci va jouer le rôle de donneur vis-à-vis de Fe^{+++}. La molécule H_2O_2 a deux structures possibles HO—OH et $O—O\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$, cependant, comme elle réagit de la même façon que ROOH, on doit la considérer sous la forme HO—OH. Il va se former un complexe peroxydase-peroxyde ferreux où deux liaisons hybrides sont occupées par des groupements $(OH)_2$.

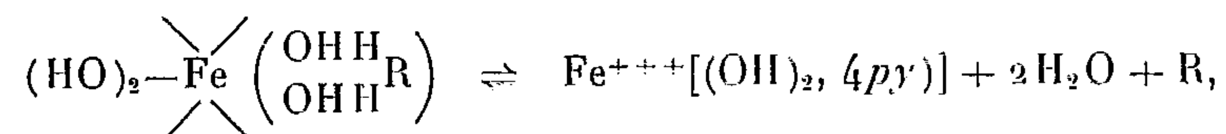
D'une façon générale, l'ion fer s'allie à des éléments électro-négatifs pour donner des complexes octaédriques qui sont des ions électropositifs se conduisant comme des bases protoniques. En présence de molécules telles que H_2R, il va se former un complexe intermédiaire où une ou deux liaisons hybrides an plus seront utilisées par un chélate :



([1]) L. PAULING, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 22, 1936, p. 159 et 210.

([2]) SUMNER, *The enzymes*, 1952.

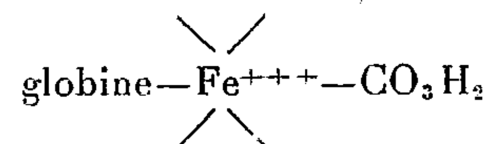
En appliquant la théorie de Mulliken sur les réactions de transfert de charge, nous pouvons dire que ce complexe intermédiaire est un complexe ionique de transfert de charge dissociatif, une partie de la charge négative de l'ion central passant sur le substrat, nous avons une réaction que nous écrivons



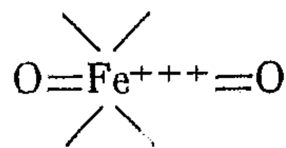
L'ion ferreux de l'Hb a une grande affinité pour O_2, CO_2, CO et CN, avec chacun de ces deux derniers il forme une liaison double donnant pour le pigment un complexe covalent stable ([1]). Nous ne pensons pas qu'il en soit ainsi avec O_2, l'hémoglobine HbO_2 n'étant pas stable. Nous supposons ici que la sixième liaison hybride équivalente est déjà occupée par une molécule H_2O dans l'hémoglobine.

Les deux atomes O étant liés par deux liaisons à trois électrons et une liaison simple dans :Ȯ:Ȯ: nous supposons dans HbO_2 un réarrangement des électrons dans la molécule d'oxygène aboutissant à la formation d'une liaison par paire entre un atome O et les deux atomes H, laissant deux liaisons simples entre les deux atomes O. Nous pensons que cette structure de l'oxyhémoglobine permet d'expliquer l'absence d'électrons célibataires sans qu'il y ait de liaison double entre l'ion central et le substrat, l'oxygène ne restant que faiblement lié à l'hémoglobine puisqu'il peut être déplacé facilement sans que l'ion central intervienne.

De la même façon l'hémoglobine fixe CO_2 en un complexe



Catalase et méthémoglobine. — La catalase forme avec deux molécules de substrat un complexe II à deux électrons impairs d'après les mesures magnétiques ([3]) électrons qui proviennent d'une molécule d'oxygène liée à l'ion métal du coenzyme ([4]).



La méthémoglobine se forme a partir de l'oxyhémoglobine sous certaines conditions (oxydants toxiques, sang desséché à l'air) l'ion central devenant ferrique.

On a voulu rapprocher le pigment méthémoglobine et l'enzyme catalase par certains résultats communs dans leurs mesures spectrophotométriques et magné-

---

([3]) *Science*, 16, 1951, p. 202.

([4]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1239.

tiques, ces dernières donnant cinq électrons impairs pour le ferrihème comme pour la catalase et deux électrons impairs pour le complexe méthémoglobine III comme pour le complexe catalase-substrat II.

En partant de la structure de l'oxyhémoglobine que nous venons de proposer nous admettrons que la formation de la méthémoglobine est due à ce que Fe^{++} étant donneur et O accepteur, si la molécule O_2 se trouve suffisament près de l'ion fer (départ de H_2O dans le cas du sang séché) cela donne lieu à une double liaison entre l'ion fer et la molécule d'oxygène pour former un complexe ferrique covalent stable globine—Fe^{+++}=O—O_1, qui présente deux électrons célibataires, ceux de la molécule O_2.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse enzymatique* in vitro *d'un phosphopolypeptide*. Note de MM. **Nguyen van Thoai** et **Paul Pin**, présentée par M. Maurice Javillier.

Nous avons récemment signalé l'isolement d'un phosphopolypeptide à partir du lait de chèvre (1). Le produit, purifié sous forme de sel de baryum, présente un rapport N/P constant et égal à 1,75. Il renferme huit acides aminés (sérine, thréonine, glycine, alanine, leucine, arginine, acide aspartique, acide glutamique) que nous avons caractérisés par chromatographie sur papier de son hydrolysat chlorhydrique. Le polypeptide, obtenu à partir du lait fraîchement recueilli, peut constituer un précurseur de la caséine ou un produit de protéolyse *in situ* de cette dernière. Nous avons essayé d'en faire réaliser la synthèse enzymatique *in vitro* par la mamelle.

Des homogénéisats de 30 g de mamelles de chèvre, dont la technique de préparation sera décrite ultérieurement, ont été incubés en présence de 10^{-2}M de sérine, thréonine, glycine, alanine, leucine, arginine, acide aspartique, acide glutamique, 10^{-3}M d'acétate de Na, 10^{-3} M d'acide α cétoglutarique, 10^{-3} de glucose, 10^{-3} M d'acide adénosine 5 monophosphorique, 5.10^{-3} M de CO_3HNa, 10^{-2}M de phosphates renfermant 1 millicurie de ^{32}P. Le mélange (300 ml), de pH final : 7,2, est incubé à 37° C pendant 2 h avec barbotage au mélange de CO_2 95 % et O_2 5 %.

Après déprotéinisation à l'acide trichloracétique, l'ensemble des combinaisons phosphorées est précipité sous forme de sels de plomb, le précipité plombique est lavé, puis décomposé par SH_2; les phosphates minéraux sont éliminés par la mixture magnésienne et le produit final purifié sous forme de sel de baryum précipitant par l'éthanol 60 %.

Le corps isolé est un polypeptide phosphoré marqué. En effet, le rapport N/P des préparations est égal à 2,2, l'activité spécifique du phos-

(1) N. V. Thoai et P. Pin, *Tagung der Biochemische Gesellschaft Homburg*, Sarre, octobre 1953.

phore étant de 64 800 coups-mn/mg P. Après traitement de 20 h à 110° en tube scellé et en présence d'HCl 5N, l'hydrolysat concentré sous vide à siccité, redissous dans l'eau, passé sur Dowex 50, et chromatographié (papier Whatman n° 1, phénol saturé d'eau) s'est montré renfermer de la sérine, de la glycine, de l'alanine, de l'arginine, des acides aspartique et glutamique (révélation à la ninhydrine).

Ce polypeptide a été traité par ailleurs 9 h au bain-marie bouillant en présence d'acide chlorhydrique 2,5 N, selon le procédé indiqué par F. Lipmann pour isoler le sérinephosphate de la caséine (²). Son hydrolysat a été concentré sous vide à siccité; le résidu a été repris par de l'eau, la solution obtenue neutralisée et traitée par un très léger excès de sulfate de Na. Après centrifugation, le liquide surnageant a été chromatographié sur papier Whatman en solvant éthanol, pyridine, ammoniaque, eau (3 : 3 : 3 : 1) (corps de référence : phosphate de Na et sérinephosphate préparé à partir de la caséine; révélation selon Hanes et Isherwood (³)]. Le corps marqué présent dans l'hydrolysat du peptide a été caractérisé. La répartition de la radioactivité sur le chromatogramme indique que ^{32}P est concentré principalement sur une tache correspondant au sérinephosphate, en dehors de la ligne de départ.

Par ailleurs 150 g de mamelles prélevées et homogénéisées dans les mêmes conditions ont été extraits avec 300 ml d'eau distillée et traités comme ci-dessus en vue d'isoler les produits éventuellement préformés. Après élimination des phosphates minéraux, il ne nous a pas été possible d'isoler aucune trace de produit barytique hydrosoluble et précipitable par l'alcool 60 %.

Le rapport N/P du corps isolé, la présence de sérinephosphate marqué à ^{32}P dans son hydrolysat, sa composition en acides aminés montrent que le produit formé est un phosphopolypeptide. Aussi semble-t-il désormais possible de réaliser la synthèse enzymatique *in vitro* de polypeptides de plus longue chaîne que le glutathion.

Conclusion. — Des homogénéisats de mamelles de chèvre, mis ne présence d'un mélange d'acides aminés et de phosphate marqué, dans les conditions précisées ci-dessus, réalisent la synthèse d'un polypeptide phosphorylé, dont l'hydrolyse en présence d'HCl, libère du sérinephosphate marqué et au moins cinq autres acides aminés (glycine, alanine, arginine, acides aspartique et glutamique). Il ne nous est pas encore possible de préciser si le produit isolé constitue un précurseur de la caséine.

(²) *Biochem. Z.*, 262, 1933, p. 3.
(³) *Nature*, 164, 1949, p. 1107.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'action simultanée de deux enzymes de sources différentes sur un même substrat.* Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. Maurice Javillier.

Les résultats obtenus dans l'étude de l'action combinée, sur le saccharose, de deux saccharases de sources différentes semblent confirmer l'hypothèse de la formation instantanée et *non réversible* d'un complexe enzyme-substrat, se décomposant ensuite, avec une vitesse finie, conformément à la loi d'action de masse, en libérant le glucose et le fructose.

La plupart des auteurs semblent admettre, pour expliquer les particularités de l'hydrolyse diastasique, l'hypothèse de Michaëlis et Menten, d'après laquelle la formation du complexe enzyme-substrat serait une réaction *réversible*, le complexe étant constamment en équilibre avec ses constituants, enzyme et substrat libres. On a dû reconnaître que certains faits ne paraissent pas confirmer cette théorie ; pour notre part, nous n'avons jamais observé, au cours d'une hydrolyse, quelles que soient les conditions de concentrations du substrat et du ferment, une zone intermédiaire entre une cinétique d'ordre 0 et une cinétique d'ordre 1, telle qu'on devrait l'obtenir quand la concentration moléculaire du substrat est du même ordre de grandeur que la constante de Michaëlis.

Il nous a paru que l'étude de l'action simultanée de deux liqueurs ou poudres diastasiques différentes sur un même substrat serait susceptible d'apporter quelques précisions sur le mécanisme de la réaction. Nous avons étudié le saccharose, sur lequel nous avons fait agir l'« Invertase concentrate » seule, la Taka-diastase Parke et Davis seule et le mélange de ces deux saccharases. Les concentrations des deux diastases, agissant séparément ou simultanément, ont été dans nos expériences de 1/10000 en volume pour l'« Invertase concentrate », de 1 g % pour la Taka-diastase. Une série d'essais nous avait permis de déterminer le « pouvoir fixateur » de chacune des deux saccharases, c'est-à-dire la concentration de saccharose pour laquelle, avec les doses de ferments utilisées, la vitesse d'inversion atteint sa valeur maxima : 1,30 g % pour l'« Invertase concentrate » et 1,15 g % pour la Taka-diastase. Voici les résultats de deux expériences : dans la première, la concentration du saccharose est de 2,50 g % dans les liqueurs A et B renfermant une seule saccharase, de 5 g % dans la liqueur C renfermant le mélange des deux ferments; la seconde correspond au cas où la concentration du sucre est la même, 2,50 g %, pour les trois solutions. Dans les tableaux, le temps en demi-heures figure dans la première colonne; les trois autres colonnes indiquent, en gramme pour 100 cm^3, les quantités de saccharose hydrolysées dans les liqueurs A (Invertase), B (Taka-diastase), C (Invertase + Taka-diastase).

Expérience I ($t = 12^{\circ}$C).

Temps (1/2 h).	Saccharose hydrolysé. A.	B.	C.
1	0,12	0,07	0,18
2	0,25	0,15	0,40
3	0,38	0,23	0,61
4	0,50	0,32	0,83
5	0,63	0,40	1,03
6	0,75	0,48	1,24
7	0,88	0,56	1,44
8	1,01	0,65	1,65
9	1,13	0,73	1,86
10	1,25	0,82	2,07
11	1,36	0,91	2,27
12	1,47	1,00	2,47
13	1,57	1,09	2,65
14	1,66	1,18	2,79
15	–	1,27	–
16	1,84	1,35	3,03
17	–	1,43	–
18	2,00	1,50	3,22

Expérience II ($t = 14^{\circ}$C).

Temps (1/2 h).	Saccharose hydrolysé. A.	B.	C.
1	0,13	0,08	0,21
2	0,27	0,17	0,40
3	0,41	0,26	0,58
4	0,54	0,35	0,74
5	0,68	0,43	0,89
6	0,81	0,53	1,03
7	0,95	0,62	1,16
8	1,09	0,71	1,27
9	1,23	0,80	1,37
10	1,35	0,90	1,46
–	–	–	–
12	1,46	1,08	1,63

Comme le montre le tableau I : 1° la réaction est d'ordre o pendant 5 h, 8 h, 6 h, selon qu'il s'agit des solutions A, B ou C; 2° la quantité de saccharose dédoublé à chaque instant dans la liqueur C est, pendant les six premières heures, égale à la somme des quantités dédoublées séparément dans les liqueurs A et B; 3° les masses de saccharose restant en solution quand la vitesse commence à décroître sont respectivement égales à 1,25 g, 1,16 g, 2,53 g. Les résultats de la deuxième expérience sont bien différents; alors que l'hydrolyse de chacune des liqueurs A et B comporte une phase d'ordre o, la vitesse décroît tout au long de la réaction dans la liqueur C et les quantités de sucre hydrolysées à chaque instant dans cette dernière solution sont nettement inférieures à la somme des quantités correspondantes relatives aux liqueurs A et B. Ces faits ne sauraient surprendre si l'on admet : *a* que chacun des deux enzymes fixe instantanément et *de façon irréversible* une quantité déterminée de substrat; *b* que chacun des deux complexes formés se décompose en libérant glucose et fructose avec une vitesse finie proportionnelle à la concentration du complexe. Reste à examiner le cas où l'on commence l'hydrolyse avec une seule saccharase (Taka-diastase), l'« Invertase concentrate » étant ajoutée au cours de la réaction. On hydrolyse, à 18° C, une solution de saccharose à 2,50 g % par la Taka-diastase à 1 g %; après 2 h, la quantité de saccharose dédoublé étant de 0,43 g, on effectue deux prélèvements de 20 cm³ pour ajouter, à l'un 1 cm³ de solution active d'« Invertase concentrate » à 1/500ᵉ, à l'autre

la même quantité de la même solution inactivée; on répète la même opération 5 h plus tard, alors que le poids de saccharose hydrolysé dans la liqueur primitive atteint 1,50 g. Les résultats sont :

Saccharose hydrolysé (en grammes pour 100 cm³).

Temps (heures).	Solution primitive.	Prélèvement après 2 h. I. C. active.	Prélèvement après 2 h. I. C. inactivée.	Prélèvement après 7 h. I. C. active.	Prélèvement après 7 h. I. C. inactivée.
1....	0,21	–	–	–	–
2....	0,43	–	–	–	–
3....	0,65	0,70	0,63	–	–
4....	0,86	0,96	0,84	–	–
5....	1,08	1,19	1,04	–	–
6....	1,30	1,39	1,25	–	–
7....	1,50	1,57	1,44	–	-
8....	1,68	–	–	1,66	1,66
9....	1,85	–	–	1,83	1,82
10....	2,01	–	–	1,96	1,96
11....	2,15	--	–	2,08	2,08

Conclusion immédiate : on constate une augmentation de la vitesse d'inversion si l'« Invertase » est ajoutée après 2 h alors qu'il reste du susbstrat libre dans la liqueur; l'addition d'« Invertase » est sans effet si elle est faite après 7 h, quand le poids du sucre non hydrolysé en solution est inférieur à celui qui correspond au pouvoir fixateur de la Taka-diastase

PARASITOLOGIE. — *Facteurs exaltants de la virulence de* Plasmodium berghei. *Effets comparés de la hyaluronidase et de la phénylhydrazine.* Note de MM. **Henri Galliard**, **Jacques Lapierre** et **Yves Golvan**, présentée par M. Léon Binet.

Nous avons étudié récemment (1953) les effets inhibiteurs de l'hormone somatotrope dans les infections à *Plasmoidum berghei.* Nous avons cherché si un facteur de diffusion, comme la hyaluronidase, pouvait au contraire exalter le parasitisme. Dans le cas de ce *Plasmodium* chez la Souris, elle accélère nettement l'évolution au début. Mais la mort survient dans les délais normaux. Chez le Rat, les effets sont plus démonstratifs en raison de la tendance à la chronicité dès qu'il a atteint un certain âge. L'évolution est fulminante et la mort peut se produire en 12 jours (rats de 60 g) contre 25 jours chez les témoins, avec 70 à 80 hématies parasitées pour 100. Ce qui démontre aussi l'efficacité de la hyaluronidase, c'est que le Rat traité, que nous n'arrivons pas à infecter normalement par la voie sous-cutanée, présente dans ce cas une infection mortelle comme les témoins noculés par le péritoine. Il y a donc diffusion et en plus exaltation, alors que dans nos expériences avec *Trypanosoma cruzi*, *T. brucei*, *T. gam-*

biense, *Babesia rodhaini*, il n'y a qu'un phénomène de perméabilité accrue permettant une diffusion plus rapide du parasite au début.

Par ailleurs, Fabiani et ses collaborateurs (1952) ont constaté que la phénylhydrazine (0,5 à 2 mg) avait une action exaltante très nette chez le Rat infecté de *P. berghei*. La phénylhydrazine est connue comme un produit d'une grande toxicité. C'est un poison méthémoglobinisant, provoquant chez le Rat une anémie importante, mais transitoire, et l'apparition immédiate d'une réticulocytose considérable (Fiessinger et Laur, 1932).

Nous avons comparé les modes d'action de ce produit et de la hyaluronidase et cherché une explication de cette exaltation de la virulence du parasite. Il y a une différence fondamentale entre elles. La hyaluronidase seule ne provoque chez le Rat aucune anémie, ni aucune réticulocytose et chez l'animal infecté, la courbe des réticulocytes épouse étroitement la courbe du parasitisme, comme dans les infections habituelles. Au contraire, en traitant préalablement le Rat avec la phénylhydrazine, on provoque chez lui une anémie intense (perte de 5 millions d'hématies, avec 1,5 mg, en 5 jours) et une réticulocytose brutale qui peut atteindre 70 % le 6e jour. Si on l'infecte à ce moment, l'infection est, ici aussi, fulminante et la mort se produit, dans presque tous les cas chez les sujets jeunes, en 12 jours environ.

Quelle peut être la cause de cette exaltation ? On sait que certains *Plasmodium* comme *P. vivax* semblent avoir une préférence pour les cellules jeunes, alors que d'autres, les plus nombreux, sont indifférents. L'un de nous (H. Galliard) a montré que le *P. berghei* parasitait spécialement les hématies jeunes (polychromatophiles, hématies nucléées). Fabiani et collaborateurs ont pensé que la gravité de l'infection était conditionnée par l'augmentation du nombre des réticulocytes et que l'on pouvait ainsi expliquer l'action de la phénylhydrazine.

Mais nous avons constaté que l'exaltation provoquée par la hyaluronidase ne nécessitait qu'une réticulocytose normale au départ (3 à 5 % pour un rat de 25 g). Nous avons vu aussi que la vitamine B 12, à dose massive, provoque une réticulocytose importante et a plutôt une action favorable sur le cours de l'infection.

Dans le cas du *P. berghei*, nous estimons que la réticulocytose n'a aucune signification pronostique autre que celle de traduire une réaction de la moelle, pour compenser la destruction globulaire intense provoquée par le parasite (nous avons démontré par ailleurs que la chute des hématies débute immédiatement après l'inoculation) ou par une intoxication chimique (phénylhydrazine). La réticulocytose n'est donc pas une cause mais un effet.

La courbe des réticulocytes ne traduit ni l'aggravation ni la tendance à la guérison : elle peut accompagner le parasitisme qui monte en flèche

jusqu'à la mort, ou le suivre étroitement vers la guérison. Elle peut au contraire monter quand le parasitisme décroît. Sous l'effet de la phénylhydrazine, la réticulocytose est toujours intense (60 %) et aussi marquée dans les cas mortels que dans ceux terminés, chez les rats âgés surtout, par la guérison. Il n'y a à notre avis qu'un seul cas où l'on peut poser un pronostic avec certitude : c'est lorsque la courbe du parasitisme monte verticalement et que celle des réticulocytes devient stable ou tend à décroître. En d'autres termes, cela correspond au moment où les *Plasmodium* commencent à parasiter les hématies matures par défaut de réticulocytes. Ainsi *P. berghei* a une prédilection pour les cellules jeunes, mais il peut s'en passer quand leur nombre devient insuffisant. Et ce phénomène traduit non une sidération de la moelle osseuse par la virulence de l'infection, mais montre que la limite de production des cellules jeunes est atteinte.

En conclusion, l'exaltation de la virulence de *P. berghei* peut être due à des produits agissant de façon aussi dissemblable que la hyaluronidase et la phénylhydrazine. La réticulocytose, normale dans le premier cas et excessive dans l'autre, est un phénomène contingent de réparation, conséquence de l'anémie provoquée par le parasitisme ou par le produit toxique.

Ceci est démontré aussi par le fait que le *Plasmodium* peut se passer du réticulocyte et est capable de parasiter les cellules mûres quand sa virulence s'exalte et que sa multiplication l'y oblige. Ainsi les phénomènes d'exaltation d'une part et d'immunité de l'autre doivent trouver une autre explication en ce qui concerne tout au moins *Plasmodium berghei*.

MICROBIOLOGIE. — *Étude sur les bactéries ligninolytiques*. Note de MM. **André-Romain Prévot**, **Gerhard Fischer**, **Bernard Bizzini**, et **Marcel Raynaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La dégradation de la lignine par les bactéries a été longtemps mise en doute. Les travaux de Gottlieb et Pelczar avaient fait prévoir qu'elle était possible et Fischer a prouvé qu'elle existait. Nous avons isolé de terres de forêt vingt souches ligninolytiques appartenant au genre *Pseudomonas*, détruisant jusqu'à 80 % de phénol-lignine, d'amyl-lignine et d'ammoniaque-lignine.

L'existence des bactéries ligninolytiques a été longtemps discutée (1), (2). G. Fischer (3) a étudié une série de souches bactériennes qui attaquent la phénol-lignine et l'ammoniaque-lignine. Nous avons réexaminé certaines de ces souches

(1) S. Gottlieb et M. J. Pelczar, *Bacteriological Revs.*, 15, 1951, p. 55.

(2) S. Waksman et I. Hutchings, *Soil Science*, 42, 1936, p. 119.

(3) *Arkiv. f. Microb.*, 18, 1953, p. 397; *Dissertation*, Stuttgart, 1952.

ainsi que vingt nouvelles obtenues plus récemment à l'Institut Pasteur de Garches. L'isolement a été réalisé à partir de terres, prélevées en forêt, sur milieu synthétique comportant comme seule source de carbone, soit la phénol-lignine, soit ultérieurement un composé à noyau aromatique (nous avons employé la tyrosine). Tous ces germes ont une parenté morphologique manifeste : il s'agit de bâtonnets mobiles, de taille variable, généralement réduite (0,8 à 1 $\mu \times$ 0,4 à 0,6 μ) possédant un seul groupe de cils polaires.

Les colonies obtenues sur pomme de terre sont fortement colorées (en jaune, orangé ou rouge), phénomène que l'on ne retrouve pas sur les milieux ordinaires (bouillon gélosé). Sur ces derniers, les bactéries élaborent, pour la plupart, un pigment fluorescent. Elles appartiennent au genre *Pseudomonas*. Ce résultat nous a amenés à étudier les propriétés ligninolytiques d'une série de *Pseudomonas* prélevés dans la collection de l'Institut Pasteur. Les diverses souches que nous avons essayées ont toutes attaqué la phénol-lignine.

Nous donnons dans le tableau, le pourcentage d'attaque de la phénol-lignine en cultures non agitées, effectuées en flacons d'Erlenmeyer, d'une capacité de 100 ml, contenant 25 ml du milieu suivant : phénol-lignine 2 g; $PO_4(NH_4)_2H$ 0,50 g; PO_4K_2H 0,5 g; SO_4Mg7H_2O 0,20 g; $FeCl_3$ 0,02 g; H_2O 1000 ml; pH = 6,8.

1° Souches anciennes	6 F	4 B	3 B			
Pourcentage de lignine attaquée	31	46	12			
2° Souches récemment isolées	T	21	22	23	24	25
Pourcentage de lignine attaquée	47,5	35,2	38,8	42	42	39
3° Souches de collection	([a])	([b])	([c])	([d])	([e])	([f])
Pourcentage de lignine	67	84	80	85	83	95

([a]) *Ps. æruginosa* Vallon; ([b]) *Ps. æruginosa* A 22; ([c]) *Ps. æruginosa* E. F.; ([d]) *Ps. fluorescens putridum*; ([e]) *Ps. statzeri*; ([f]) *Ps. tabaci*.

La nomenclature adoptée est celle qui est employée pour la désignation des souches de la collection de l'Institut Pasteur.

La phénol-lignine a été préparée suivant L. Kalb, V. Schoeller et L. Mastaglio ([4]). Elle est utilisée en solution alcoolique. L'alcool est éliminé par ébullition. Le milieu, après stérilisation à l'autoclave, est très opalescent et de couleur jaune clair. La culture est effectuée à 25° pendant 10 jours.

L'amyl-lignine a été préparée d'après E. Hägglund et H. Urban ([5]).

Ces résultats ont été confirmés par mesure de la consommation d'oxygène par des suspensions bactériennes en présence de phénol-lignine et d'ammoniaque-lignine dans l'appareil de Warburg (*fig.* 1 et 2).

Les bactéries ligninolytiques que nous avons étudiées appartiennent au genre

([4]) *Cellulose-Chemie*, 4, 1923, p. 38.
([5]) *Cellulose-Chemie*, 8, 1927, p. 69.

Pseudomonas. Or, on sait que de nombreuses espèces de ce genre sont capables d'attaquer par enzymes adaptatifs, divers substrats à noyau aromatique ([6]) ([7]).

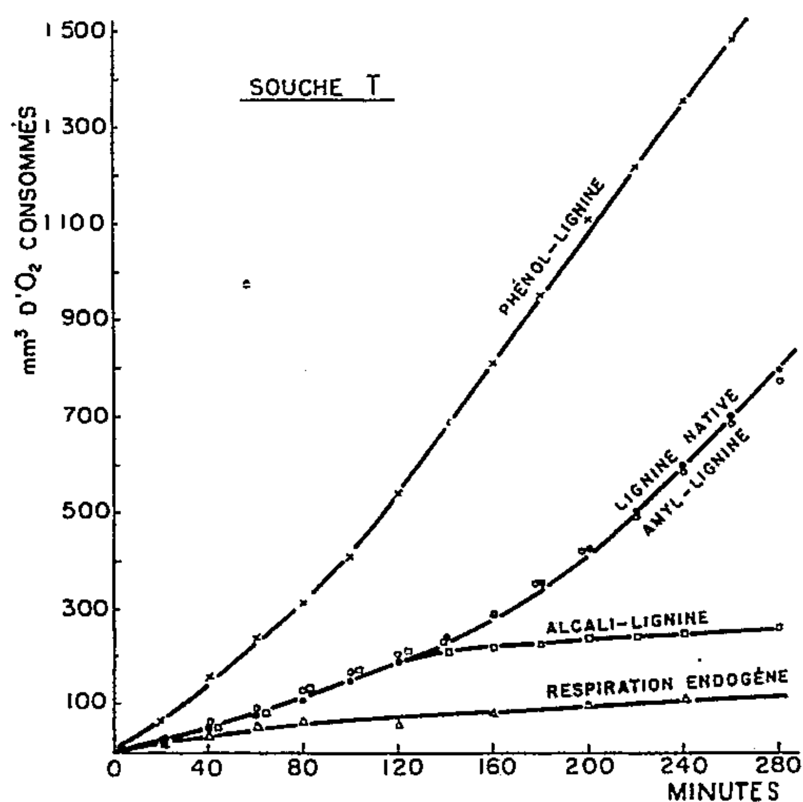


Fig. 1.

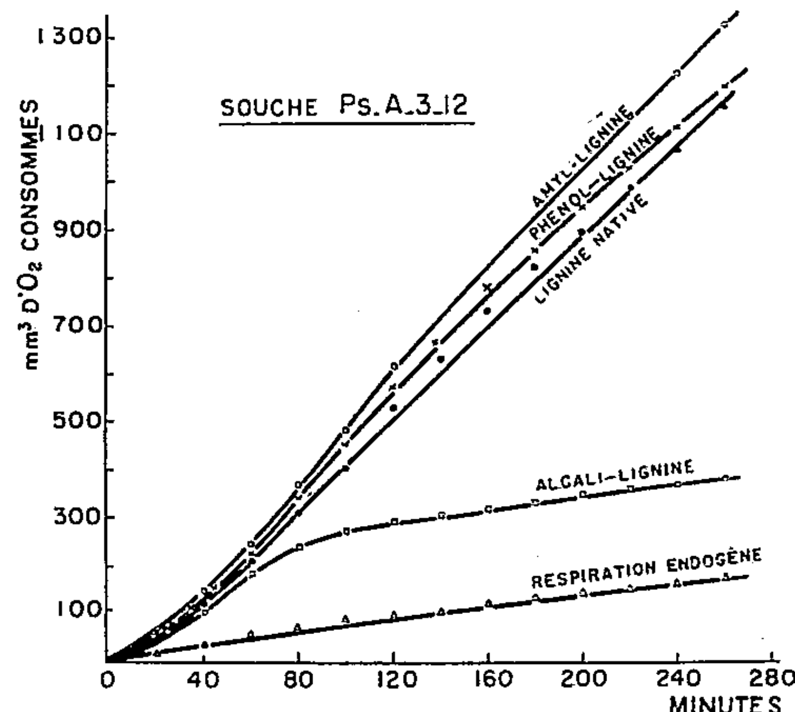


Fig. 2.

Fig. 1. — Attaque de divers types de lignine par une suspension de *Pseudomonas* T. (4,96 mg d'azote bactérien par cupule).

Fig. 2. — Attaque de divers types de lignine par une suspension de *Pseudomonas* A — 3 — 12 (*) (4,08 mg d'azote bactérien par cupule).

(*) Cette souche nous a été envoyée par le Docteur Stanier.

Il est donc possible que cette dernière propriété soit un caractère associé, dérivant de l'activité ligninolytique que ces germes exerceraient dans leur habitat naturel.

CHIMIE MICROBIENNE. — *Mise en évidence et titration d'une substance lytique non reproductible en série (lysine) accompagnant la production d'un Bactériophage*. Note (*) de MM. **Jacques Panijel** et **Joseph Huppert**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Sertic ([1]) a montré que la multiplication du phage Fcz par infection de *Escherichia coli* Fb ([2]) s'accompagne de la production d'une substance lytique non reproductible en série (lysine) : l'école de d'Herelle considère cette substance comme un enzyme spécifique produit par le phage. Nous

([6]) W. C. Evans, *Biochem. J.*, 41, 1947, p. 373.
([7]) R. Stanier, *J. Bact.*, 54, 1947, p. 339.

(*) Séance du 1er février 1954.
([1]) *Centr. Bakt. Parasit. u. Inf.*, 1929, 110, p. 125.
([2]) Nous devons ces souches au Dr Boulgakov.

avons repris l'étude de ce phénomène qui nous paraît présenter un intérêt théorique général incontestable.

Il convient en premier lieu de préciser que cette substance n'appartient pas au groupe des colicines : elle exerce en effet son action à la fois sur le *coli* Fb vivant et sur le *coli* Fb tué, et ce, aussi bien en milieu liquide qu'en milieu gélosé. Ce fait permet d'établir une méthode de dosage fondée sur la mesure de l'activité lytique : celle-ci peut être effectuée en mesurant par turbidimétrie la diminution de densité optique d'une suspension de bactéries tuées, soumises à l'action de la substance.

Le milieu d'incubation utilisé est celui-même qui sert à la culture du Coli Fb et à la production de lysine (milieu 70 à pH 7,6) :

Asparagine, 2,5 g; PO_4H_2K, 2 g; KOH 10 N, 2,4 cm^3; SO_4Na_2, 1 g; SO_4Mg, 0,2 g; Cl_2Ca, 0,01 g; SO_4Fe, 0,0005 g; eau distillée q. s. p., 1000 cm^3.

(La source de Carbone ajoutée pour la culture est constituée par le mélange suivant : glucose 1,5 ‰, lactose 0,5 ‰).

Il faut, bien entendu, pour que le dosage soit valable, que le phénomène de lyse relève de la seule substance lysante (origine de la courbe au point o) et que, sur une échelle de dilutions suffisante, il y ait proportionnalité entre la quantité de substance mise en jeu et la lyse produite. Ce résultat a pu être atteint en utilisant comme substrat une poudre acétonique de *E. coli* Fb cultivé en milieu 70, prélevé en phase exponentielle (7.10^8 bact/cm^3), lavé à plusieurs reprises à froid par l'acétone, puis par l'éther et séché sous vide phosphorique; dans ces conditions 1 mg de poudre correspond à environ $1,2.10^9$ bactéries.

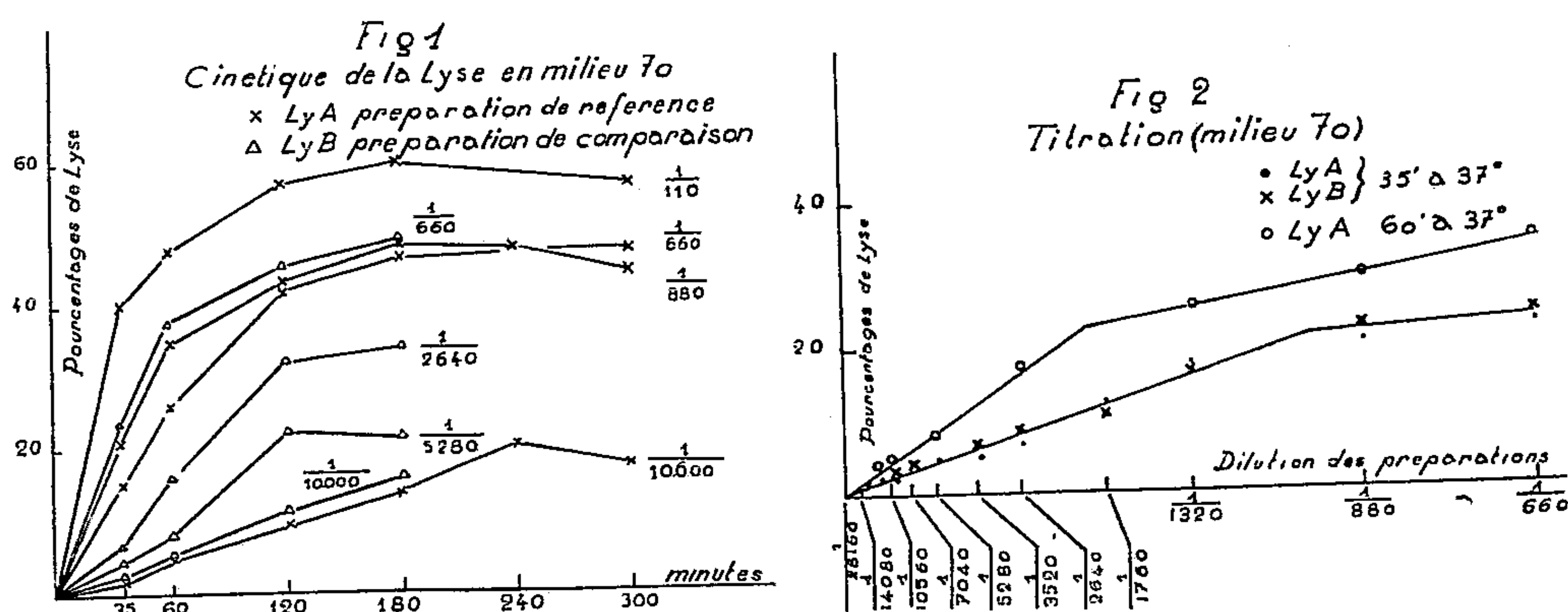
La préparation de substance lysante choisie comme référence (Ly A) est obtenue à partir d'une culture de *E. coli* Fb à 3.10^8 bact/cm^3 infectée par Fcz à raison d'une multiplicité d'infection 4, incubée à 37° pendant 4 h et centrifugée à grande vitesse (25 000 t/m) pendant 30 mn : le surnageant contient alors simultanément la substance Ly A et le phage au titre $2,5.10^{10}$ phages/cm^3. La courbe de la figure 1 montre que la lyse est linéaire pendant les 60 premières minutes. De plus, en effectuant la lecture soit à 35 mn, soit à 60 mn, on obtient, comme le montrent les courbes de la figure 2, une mesure satisfaisante de la lyse en fonction de la quantité de substance pour des dilutions allant de 1/28 000 à 1/900, quantité au delà de laquelle le plateau de lyse est atteint.

Il est possible de vérifier que ce plateau traduit non pas l'épuisement de la substance, qui se trouve en excès dans la suspension, mais l'hétérogénéité de la masse bactérienne dont une fraction seulement (correspondant à 20 % de la d.o.) est très sensible à la lyse.

En effet :

a. d'une part, l'étude cinétique montre que le maximum de lyse est

atteint d'autant plus lentement que la concentration de substance active est plus faible. Mais, si celle-ci est en excès, la vitesse d'action évolue de telle sorte que les premiers 20 % de la masse bactérienne sont toujours les plus rapidements lysés. Le temps d'incubation de 35 mn que nous avons finalement choisi pour nos dosages s'explique selon cette perspective; la concentration de substance correspondant à la lyse de cette première fraction (1/880) effectue cette lyse en 35 mn.



b. d'autre part, lorsqu'on se trouve dans cette zone du plateau, il est possible d'utiliser le surnageant de la lyse, pour lyser une nouvelle quantité de poudre acétonique : cette lyse secondaire sera proportionnelle à la concentration de substance active mise en jeu au départ.

Il est cependant évident que cette première fraction ne définit pas à elle seule le comportement des bactéries à l'égard de la substance : une seconde fraction au moins de la masse bactérienne, représentant environ 40 % de la d.o., est encore très sensible à la lyse comme le montrent les courbes de la figure 1; mais les différences existant entre ces courbes ne peuvent s'interpréter qu'en supposant que des facteurs bactériens intrinsèques conditionnent la sensibilité à la lyse des diverses fractions de la masse bactérienne. Nous ne pouvons d'ailleurs préjuger de la nature de cette hétérogénéité : ainsi peut-il se faire que la lyse ne s'effectue pas par un mécanisme de tout ou rien et que les variations de la d.o, traduisent des états de lyse plus ou moins avancés portant uniformément sur la plupart, sinon sur la totalité, de la population bactérienne; en ce cas l'hétérogénéité de la masse bactérienne invoquée ici traduirait certains niveaux de lyse de la cellule bactérienne, et non pas certaines différences de susceptibilité entre plusieurs catégories de cellules.

Nous ne pouvons à l'heure actuelle faire un choix entre ces deux hypothèses.

IMMUNOLOGIE. — *Nouvelle formule de vaccin contre le charbon bactéridien* [1]. Note de MM. **André Staub** et **Bernard Virat**, présentée par M. Gaston Ramon.

On connaît depuis d'assez longues années divers procédés (culture en sang défibriné de cheval ou en atmosphère de CO_2, veillissement) permettant d'obtenir à partir d'une bactéridie virulente capsulogène des variétés acapsulogènes et avirulentes. Les cultures et particulièrement les spores de tels mutants ne confèrent aux animaux, auxquels on les inocule qu'une très faible résistance au charbon. Mais cette résistance est fortement accrue si on incorpore ces spores à des excipients appropriés dont le plus efficace jusqu'à présent paraît être la saponine (vaccin de Sterne).

Nous avons recherché si une autre substance ne pourrait pas être substituée avec avantage à la saponine et, après de multiples essais, notre choix s'est porté sur les sels de quinine. On sait que ces sels ont été utilisés par H. Vincent pour rendre leur aggressivité à des spores de tétanos qui en avaient été privées par chauffage.

Nous avons obtenu un des mutants ci-dessus désignés. Disons tout de suite que cette variété ne possède une très légère virulence que pour la souris. Des passages successifs par cet animal, non seulement n'ont pas augmenté cette virulence, mais sont rapidement devenus impossibles.

Nous avons donc incorporé les spores de notre mutant à une solution de bichlorhydrate de quinine dont le taux le plus favorable s'est révélé être de 1/35e. Ce vaccin inoculé à 88 lapins et 53 cobayes a provoqué chez ces animaux, surtout sur des lapins, des œdèmes plus ou moins accentués et transitoires dus, pensons-nous, à la chimiotaxie négative exercée par la quinine sur les phagocytes, ce qui a permis aux spores de germer et de se multiplier localement. Jamais nous n'avons constaté d'envahissement septicémique par le mutant. Éprouvés après des temps variables, allant dans un cas jusqu'à 11 mois, les lapins ont résisté à des doses cent fois mortelles de spores charbonneuses virulentes dans la proportion de 93 %. Les cobayes ont survécu dans la proportion de 92 % à une épreuve sûrement mortelle de 1/8e de deuxième vaccin de Pasteur et, dans la proportion de 85 %, à une inoculation pleinement virulente.

Essayé ensuite sur quelques moutons et chèvres, notre vaccin a provoqué la formation d'un léger œdème rapidement transformé en un petit nodule

---

(1) Document retiré du pli cacheté n° 12933 déposé le 11 février 1952 ouvert à la demande des auteurs le 1er février 1954.

induré. Ces animaux ont supporté par la suite une inoculation virulente tuant les témoins en 2 jours et demi.

Enfin des essais sur une grande échelle ont été progressivement tentés dans la pratique sur des moutons, chèvres, poulains et bœufs, tant dans la métropole qu'au dehors. Chez tous ces animaux la vaccination n'a donné lieu à aucun incident. A l'heure actuelle 471 000 moutons, chèvres ou chevaux et 141 000 bœufs ont été ainsi vaccinés et, même dans les pays réputés comme les plus dangereux au point de vue du charbon, il ne nous a pas été signalé de rupture d'immunité.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Commission nommée à cet effet présente une liste de Savants qui pourraient être élus à la place d'Associé étranger vacante par le décès de M. *Maurice Lugeon*.

Vœu relatif aux crédits devant permettre la participation française à l'Année géophysique internationale 1957-1958, adopté par l'Académie des sciences, le 25 janvier 1954 :

L'Académie des sciences,

Approuvant le projet de participation française aux opérations de l'Année géophysique internationale de 1957-1958 établi par le Comité national qu'elle a constitué à cet effet;

Considérant que la France, ayant pris dans le passé une part prépondérante à l'organisation des entreprises internationales similaires, se doit de jouer en 1957-1958 un rôle digne de sa position scientifique dans le Monde;

Émet le vœu

que le gouvernement veuille bien prendre les dispositions susceptibles d'assurer la participation française aux opérations géophysiques qui incombent à notre pays, dans le plan général fixé par le Comité spécial du Conseil international des Unions scientifiques, et selon les modalités proposées par le Comité national;

que les stations prévues sur nos territoires d'Europe, d'Afrique, d'Océanie et des Terres australes soient équipées en temps voulu et conformément au programme ci-dessus mentionné;

qu'à cette fin, des crédits de paiement et d'engagement suffisants soient mis le plus tôt possible à la disposition du Comité national, par exemple par des dispositions analogues à celles qui ont été prises en 1931 (Loi du 9 décembre 1931) lors de la dernière opération internationale similaire.

La séance est levée à 16 h 30 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1954.

Annuaire pour l'an 1954, publié par le Bureau des Longitudes, *avec un supplément pour l'an* 1955. Paris, Gauthier-Villars, 1954; 1 vol. 19 cm.

Cours de cinématique, par René Garnier. T. I. *Cinématique du point et du solide. Composition des mouvements.* Troisième édition revue et augmentée. Paris, Gauthier-Villars, 1954; 1 vol. 25,5 cm.

Mémorial des sciences mathématiques. Fasc. CXXV. *Les problèmes de totalisation se rattachant aux laplaciens non sommables*, par W. J. Trjitzinsky. Paris, Gauthier-Villars, 1954; 1 fasc. 25 cm.

La vie et l'œuvre de Jules Haag, par Pierre Mesnage. Extrait des *Annales françaises de Chronométrie*. N° 3, 1953; 1 fasc. 24 cm (offert par Mlle Denise Haag).

Fantaisies et paradoxes mathématiques, par E. P. Northrop, in *Les heures scientifiques*, traduit par J. Bodet. Paris, Dunod, 1954; 1 vol. 21,5 cm.

Lumière et sources lumineuses, par H. Piraux, in *Les heures scientifiques*. Paris, Dunod, 1954; 1 vol. 21,5 cm.

Société des amis de la Bibliothèque nationale et des grandes bibliothèques de France. Notice documentaire, Paris, Bibliothèque nationale, 1954; 1 fasc. 23,5 cm.

Oraison funèbre en l'honneur de Maurice Lugeon (1870-1953) *à la cathédrale de Lausanne* (26 octobre 1953); 1 fasc. 22,5 cm.

Le temps. Bulletin de Noël 1953. Paris, 1953; 1 fasc. 22 cm.

Jacques Cartier et la grosse maladie. Montréal, XIXe Congrès international de physiologie, 1953; 1 vol. 19 cm.

Anales de la clinica medico forense de Madrid. Palacio de Justicia. Mém. II, junio 1953. Madrid, Maribel, 1953; 1 vol. 25 cm.

Jahrbuch der technischen Hochschule Hannover, 1952. Düsseldorf, Verlag Giersen and C°, 1952; 1 vol. 30 cm.

Monogrammes à alignement et fonctions de deux variables indépendantes, par Fernand Pincemaille. Paris, Éditions Eyrolles, 1953; 1 fasc. 24,5 cm.

Tétraèdres supplémentaires, par Victor Thébault, in *Mathesis*. T. LXII, 1953. Paris, Gauthier-Villars, et Gembloux, Jules Duculot, 1953; 1 fasc. 25 cm.

L'énumération transfinie, par Arnaud Denjoy. III. *Études complémentaires sur l'ordination.* IV. *Notes sur les sujets controversés.* Paris, Gauthier-Villars, 1954; 2 vol. 25,5 cm.

Les constantes physiques des composés organiques cristallisés. Essai de stœchiométrie, par J. Timmermans. Paris, Masson, 1953; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Ch. Dufraisse).

Ordre national des médecins. *Guide pratique d'exercice professionnel à l'usage des médecins.* Nouvelle édition mise à jour. Paris, Masson, 1953; 1 vol. 24 cm.

Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs pour l'an 1955, publiée par le BUREAU DES LONGITUDES. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 vol. 24,5 cm.

Proceedings of the symposium on the Biochemical and structural bases of morphogenesis organized by the Embryological section of the International union of biological sciences, with financial assistance of U.N.E.S.C.O., the Rockefeller foundation and the Netherlands government. Utrecht, August 27-29, 1952; 1 fasc. 23,5 cm.

Législation fédérale sur la police des épizooties, par GOTTLIEB FLÜCKIGER et ED. V. WALDKIRCH. Troisième édition. Lausanne, Imprimerie vaudoise, 1953; 1 vol. 20,5 cm.

In memoriam... François Arago, édité par le CONSEIL GÉNÉRAL DES PYRÉNÉES-ORIENTALES. Paris, Dubois et Bauer, 1953; 1 vol. 19,5 cm.

État du Vietnam. Centre national de recherches scientifiques et techniques. Archives des recherches agronomiques et pastorales au Vietnam. N° 18 : *Les plantes médicinales du Cambodge, du Laos et du Vietnam.* T. II. *Caprifoliacées à plantaginacées*, par ALFRED PETELOT. N° 19 : *Compte rendu des travaux du Centre d'expérimentation agronomique de Blao en* 1950-1951-1952, par A. CHAVANCY, J. LANFRANCHI et A. GUINARD. N° 20 : *La culture du thé en Indochine*, par A. GUINARD. Saïgon, 1953; 3 vol. 27,5 cm.

Centre international de synthèse. *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications. Ce que la science anatomique et la physiologie doivent à Michel Servet*, par LOUIS CHAUVOIS. T. VI, n° 3, 1953. Paris, Presses universitaires de France, 1953 ; 1 fasc. 23,5 cm.

Les prix Nobel en 1952. Stockholm, Imprimerie royale, 1953; 1 vol. 25 cm.

Université de Paris. Les Conférences du Palais de la Découverte. Série A. N° 186 : *La polyploïdie expérimentale chez les Amphibiens*, par L. GALLIEN. N° 187 : *Un maître de l'enquête scientifique, Louis Pasteur*, par JACQUES NICOLLE. N° 188 : *État actuel de la question du déterminisme en physique*, par JEAN-LOUIS DESTOUCHES. Paris, 1953; 3 fasc. 18 cm.

Ciba Review. 101. *Chromium* (Monographie historique du chrome où figurent les portraits de divers membres de l'Académie, dont Vauquelin et Berthier). Bâle, 1953 ; 1 fasc. 24 cm.

Manne Siegbahn 1886 (3/12)-1951. Uppsala, Almquist and Wiksells Boktryckeri AB, 1951 ; 1 vol. 25 cm.

The Indian pharmaceutical codex. Vol. I, by B. MUKERJI. New Delhi, Council of scientific and Industrial Research, 1953; 1 vol. 25,5 cm.

Analysis of deformation, by KEITH SWAINGER. Vol. I. *Mathematical Theory.* London, Chapman and Hall Ltd, 1954; 1 vol. 22,5 cm.

A genetic and neuropsychiatric investigation of a North-Swedish population, by JAN A. BÖÖK. *Thèse*, in *Acta genetica et statistica medica.* Vol. IV, n° 4, 1953; Bâle and New York, S. Karger; 1 fasc. 25 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 FÉVRIER 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *La mesure des ensembles géométriques.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**.

Définitions, dans les espaces cartésiens ou riemanniens à n dimensions, de la mesure, euclidienne ou conventionnelle, de tout ordre p inférieur à n, pour les ensembles ponctuels situés dans ces espaces.

Les espaces cartésiens sont les puissances topologiques de l'espace linéaire. Dans l'espace U_n à n dimensions, et ne fût-ce que pour convertir l'une en l'autre des intégrales étendues à des variétés différant par le nombre de leurs dimensions, il est naturel de chercher à solidariser les mesures, soit euclidiennes, soit conventionnelles, de tous ordres p, de $p=1$ à $p=n$.

Une espèce de mesure des ensembles de U_n est euclidienne si elle est invariable quand E se déplace dans U_n de façon que, U_n étant rapporté à n axes rectangulaires $Ox_i\,(1\leqq i\leqq n)$ avec une seule unité de longueur, quelques soient les points $M^1(x_i^1)$ et $M^2(x_i^2)$ invariablement liés à E, la somme $\Sigma(x_i^2-x_i^1)^2$ reste inchangée.

L'unité de mesure euclidienne d'ordre p étant celle de l'hypercube (ou intervalle, ou carré, ou cube) à p dimensions ($p=1, 2, 3, \ldots$) de côté 1, Borel et après lui Lebesgue, ont défini la mesure euclidienne d'ordre p dans U_p. On s'est posé la question de définir pour les ensembles E de U_u une mesure euclidienne $m_p(E)$ d'ordre $p<n$ (longueur pour $p=1$, $n\geqq 2$), aire ($p=2$, $n\geqq 3$), volume ($p=3$, $n\geqq 4$), etc.

On connaît la solution remarquable due à Carathéodory.

Le nombre positif ω étant indépendant, on englobe les points de E dans une famille dénombrable de sphères s_k, à n dimensions, de rayon r_k inférieur à ω ; la section s_k^p de s_k par un espace cartésien à p dimensions, passant par le centre de s_k et inclus dans U_n, possède une mesure $m_p(s_k^p)=h_p r_k^p$ ($h_1=2$ pour le diamètre s_k^1 ; $h_2=\pi$ pour le grand cercle s_k^2, etc.). Le minimum de $\sum_k m_p(s_k^p)$ pour tous les choix possibles des s_k, est un nombre $m_p(E, \omega)$.

(*) Séance du 8 février 1954.

Quand ω tend vers zéro en décroissant, $m_p(E, \omega)$, qui ne décroît pas, tend vers une limite, finie ou infinie, $m_p^e(E)$ qui est la mesure *extérieure* euclidienne d'ordre p, selon Carathéodory [ou mesure (C)].

En appliquant le principe que tout ensemble fermé est mesurable et dès lors a pour mesure sa propre mesure extérieure, la mesure *intérieure* (C) de E, soit $m_p^i(E)$, est la borne supérieure stricte des mesures $m_p(F)$ des ensembles fermés F inclus dans E. Moyennant $m_p^e(E) = m_p^i(E)$, la mesure exacte $m_p(E)$ existe, égale aux deux précédentes.

La mesure (C) présente l'intérêt de s'étendre à des ordres non entiers ou infinitésimaux. Quand $m_{p-1}(E) = \infty$ et $m_p(E) = 0$, on se donne une fonction $\varphi(r)$ comprise entre r^{p-1} et r^p pour l'ordre infinitésimal. Par le comportement des sommes $\sum \varphi(r_k)$, on définit la mesure-φ de E.

4. Nous proposons la mesure euclidienne suivante d'ordre p dans U_n. Pour que cette mesure existe, nous exigeons d'abord que la projection orthogonale de E sur tout espace cartésien U_p (droite si $p = 1$, plan si $p = 2$, etc.) inclus dans U_n soit mesurable à l'ordre p, au sens de Borel. Nous appelons mesure *apparente* d'ordre p de E, et désignons par $m_p^a(E)$ le maximum de ces mesures pour toutes les orientations de U_p dans U_n. Nous décomposons E en une famille dénombrable d'ensembles e_k disjoints et de diamètres (ou de longueurs apparentes?) inférieurs à ω. On forme les sommes $\sum_k m_p^a(e_k)$. Leur minimum pour tous les choix possibles des e_k sera un nombre $m'_p(E, \omega)$, non décroissant si ω décroît, et dont la limite $m'_p(E)$ (finie ou infinie) pour $\omega = 0$, sera la mesure euclidienne d'ordre p de E, telle que nous la proposons (si elle n'a pas été déjà donnée).

Pour des mesures $m_\psi(E)$ dépendant d'une fonction ψ, nous procédons ainsi : Nous englobons E dans une famille d'ensembles o_k, *ouverts* (dans U_n), *d'un seul tenant*, et de diamètre inférieur à ω. La projection orthogonale de o_k sur tout U_q inclus dans U_n est un ouvert connexe d'ordre q, possédant une mesure $m_q(o_k)$, égale à sa mesure intérieure de Jordan. La mesure apparente $m_q^a(o_k)$ existe donc toujours. On considère les sommes $\sum_k \psi[m_q^a(o_k)]$ et leur minimum $m_\psi(E, \omega)$. On achève comme plus haut. Si $m_{q-1}(E) = \infty$ et si $m_q(E) = 0$, $\psi(x)$ sera un infiniment petit compris entre $x^{1/q}$ et $x^{1/(q-1)}$.

On peut se demander si, dans le cas général, comme dans celui de Carathéodory, les minimums $\nu_p(E, \omega)$ des sommes $\sum_k [m_p^a(o_k)]^{1/p}$ pour tous les systèmes possibles des o_k sont équivalents entre eux quand ω tend vers zéro. En première approximation on peut définir un ordre métrique α de E, tel que $\sum_k [m_p(o_k)]^{\lambda/p}$ soit infini pour $\lambda < \alpha$ et nul pour $\lambda > \alpha$. On précise encore comme d'habitude.

2. Définissons dans U_n des mesures conventionnelles, non nécessairement euclidiennes, mais solidairement liées pour tous les ordres $p (1 \leqq p \leqq n)$.

Un espace cartésien U est d'abord tel que deux quelconques de ses points soient joints par une ligne unique, appelée droite, indéfinie dans les deux sens, et en totalité incluse dans U; $n+1$ points définissent l'espace cartésien minimum les contenant et qui est à n dimensions s'il ne coïncide pas avec celui qui est déterminé par n seulement de ces points. L'un d'eux étant pris pour origine O, les n autres déterminent avec lui n axes Ox_i. En second lieu, l'espace cartésien U satisfait au postulat d'Euclide.

Tout point M est projeté en un point m_i sur l'axe Ox_i, parallèlement à l'espace à $n-1$ dimensions déterminé par les $n-1$ autres axes.

Nous définissons une métrique telle que la longueur d'un segment rectiligne reste invariable dans toute translation. A chaque direction de droite D on fait correspondre une unité de longueur $\eta=\eta(D)$ unique, et dès lors une même mesure euclidienne de Borel-Lebesgue pour les ensembles linéaires situés sur ces droites. Si θ_i est le segment-unité sur Ox_i, nous désignons par x_i le rapport Om_i/θ_i. Si le segment $O\mu$ de D est l'unité de longueur η, et si μ a pour coordonnées a_i, le point M de D tel que $OM/\eta=u$ a pour coordonnées $a_i u$. Si $M(x_i)$ est dans un espace U_p inclus dans U_n et défini par des axes $Ou_h (h=1, 2, \ldots, p)$, si les coordonnées de M suivant ces droites sont les nombres u_h, les x_i de M s'expriment linéairement avec les u_h.

Soit $F=\sum a_{ij}x_i x_j\ (a_{ij}=a_{ji})$ une forme quadratique définie positive. Adoptons dans U_n une métrique (S) telle que, si $M^1(x_i^1)$ et $M^2(x_i^2)$ sont dans U_n, la pseudo-distance M^1M^2 ait pour carré $\sum a_{ij}(x_i^2-x_i^1)(x_j^2-x_j^1)$. Si en même temps M^1 et M^2 sont dans U_p, avec les coordonnées u_h^1, u_h^2, le carré de la pseudo-distance M^1M^2 selon (S) sera également donnée par la forme $\Phi=\sum \alpha_{h1} u_h u_1$ tirée de F par la substitution des u_h aux x_i. Nous adoptons pour la mesure $\mu_p(P)$ du parallélépipède d'ordre p, ayant ses côtés suivant les Ou_h et pour sommet $M(u_h)$, la valeur $\sqrt{D}u_1\ldots u_p$, D étant le discriminant de Φ. Dès lors la mesure d'ordre p relative aux axes Ou_h, jordanienne puis borélienne, est définie pour les ensembles inclus dans U_p.

A tout U_p correspond dans U_n un U_{n-p} conjugué (si M^1 décrit U_p et si M^2 décrit U_{n-p}, le point A unique commun aux deux espaces est tel que M^1M^2 est minimum pour M^1A, si M^1 est fixe, pour AM^2 si M^2 est fixe). Soit E dans U_n. Nous projetons E sur U_p parallèlement à U_{n-p}. Cette projection a une certaine mesure d'ordre p relative à U_p. Le maximum de ces mesures pour toutes les directions des U_p est la mesure apparente d'ordre p dans U_n, selon (S). On achève comme dans le cas euclidien.

Ce dernier est réalisé si toutes les unités θ_i, η sont tenues pour égales géométriquement, et si $a_{ii}=1$, $a_{ij}=-\cos(Ox_i, Ox_j)$; U_p et U_{n-p} conjugués sont orthogonaux.

3. Soit V un espace riemannien où la position d'un point variable est déterminée par n paramètres t_i, le carré de l'élément d'arc étant $\sum a_{ij}(I)\,dt_i\,dt_j$, les a_{ij} étant continus en I et dérivables.

Si Oa, Ob sont deux segments rectilignes infiniment petits, dans le plan cartésien U_2, qu'ils déterminent, et que l'on réduit au voisinage infiniment petit de O, la mesure, en fraction de 2π, de l'angle (Oa, Ob), balayé par la rotation dans U_2 de Oa vers Ob, est un absolu géométrique indépendant de toute métrique des ensembles ponctuels.

La droite joignant $I(t_{i,0})$ au point N_i de la ligne (t_i) où t_i varie seul, et où l'unité de longueur adoptée est le segment $IN_i/(t_i - t_{i,0})$ tend vers un axe Ox_i avec une unité-limite θ_i quand N_i tend vers I. On a ainsi un espace cartésien $U_n(I)$ tangent à V au point I. Au point $M(t_i)$ de V on substitue le point $M'(x_i = t_i - t_{i,0})$ de $U_n(I)$. Si V est dans un espace cartésien U_{n+r} contenant $U_n(I)$, et où la distance soit évaluée comme dans le second cas, MM' est un infiniment petit du second ordre par rapport à MI.

On décompose l'ensemble E de V en éléments e_k de diamètre inférieur à ω. Dans chacun d'eux on prend un point I_k; e_k se projette sur l'espace $U_n(I_k)$ en un ensemble e'_k, infiniment voisin de e_k au second ordre. La métrique (S_k) définie dans $U_n(I_k)$ par les $a_{ij}(I_k)$ donne dans cet espace la mesure apparente de tout ordre $p \leqq n$ de e'_k. On achève comme d'habitude.

HYDRAULIQUE. — *Stabilité de deux chambres d'équilibre à montage Venturi placées sur les systèmes d'amenée et de fuite d'une usine (seconde approximation).* Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Pierre Guevel**.

Condition de stabilité du fonctionnement de deux chambres d'équilibre à montage Venturi, situées respectivement sur les canaux d'amenée et de fuite d'une usine hydroélectrique (Calcul de seconde approximation).

Dans une Note récente [1] nous avons déterminé les conditions de stabilité des oscillations de faible amplitude engendrées par l'action du régulateur en nous limitant au cas où E_{10} et E_{20} sont très faibles devant H_0.

Dans la Note actuelle, nous traitons le cas des très basses chutes pour lesquelles cette hypothèse peut se trouver en défaut. Dans ce cas, en posant

$$h'_{10} = h_{10} + 2e_{10} - 2me_{20},$$

on obtient les expressions suivantes, avec les mêmes notations que dans l'étude de première approximation

$$p'_1 = p'_{10}\left[1 + 2m\frac{x_2}{h'_{10}} - \frac{2x_1}{h'_{10}} + \frac{1}{\pi}\frac{h_{10} - 2me_{20}}{h'_{10}}\frac{dx_1}{dt'_1} - \frac{1}{\pi}\frac{2me_{20}}{h'_{10}}\frac{dx_2}{dt'_2}\right],$$

$$p'_2 = p'_{20}\left[1 + 2m\frac{x_2}{h'_{10}} - \frac{2x_1}{h'_{10}} - \frac{1}{\pi}\frac{2e_{10}}{h'_{10}}\frac{dx_1}{dt'_1} - \frac{1}{\pi}\frac{h_{10} + 2e_{10}}{h'_{10}}\frac{dx_2}{dt'_2}\right].$$

$$e_1 = e_{10}\left[1 + 2m\frac{x_2}{h'_{10}} - \frac{2x_1}{h'_{10}} + \frac{1}{\pi}\frac{h_{10} - 2me_{20}}{h'_{10}}\frac{dx_1}{dt'_1} - \frac{1}{\pi}\frac{2me_{20}}{h'_{10}}\frac{dx_2}{dt'_2}\right],$$

$$e_2 = e_{20}\left[1 + 2m\frac{x_2}{h'_{10}} - \frac{2x_1}{h'_{10}} - \frac{1}{\pi}\frac{2e_{10}}{h'_{10}}\frac{dx_1}{dt'_1} - \frac{1}{\pi}\frac{h_{10} + 2e_{10}}{h'_{10}}\frac{dx_2}{dt'_2}\right].$$

(*) Séance du 8 février 1954.

[1] *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 537.

Les équations des forces vives prennent, aprés une série de transformations, la forme suivante :

$$\begin{aligned}\frac{d^2x_1}{dt_1'^2} &- 2\pi\left[\frac{1}{h_{10}} - 2(p'_{10}+e_{10})\right]\frac{dx_1}{dt'_1} + 4\pi^2\left(1-\frac{2p'_{10}}{h_{10}}\right)x_1 \\ &= -\frac{2\pi}{h_{10}}\frac{1}{\mathrm{K}}\left\{1 - 4e_{20}\left[1+\frac{2me_{20}}{h'_{10}}\right]\left[\mathrm{K}m(p'_{10}+e_{10}) + e_{20} - p'_{20}\right]\right\}\frac{dx^2}{dt'_2} \\ &\quad - 4\pi^2\frac{m}{h_{10}}\left\{\left(1+\frac{2me_{20}}{h'_{10}}\right)\left[2(p'_{10}+e_{10}) + \frac{2e_{20}}{\mathrm{K}m} - \frac{4}{\mathrm{K}}p'_{20}\frac{e_{20}}{h'_{10}}\right]\right\}x_2,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d^2x_2}{dt_2'^2} &- 2\pi\left[\frac{1}{h_{20}} + 2(e_{20}-p'_{20})\right]\frac{dx_2}{dt'_2} + 4\pi^2\left(1-\frac{2p'_{20}}{h_{20}}\right)x_2 \\ &= -\frac{2\pi}{h_{20}}\left\{\mathrm{K} - 4e_{10}\left(1-\frac{2e_{10}}{h'_{10}}\right)\left[\mathrm{K}(p'_{10}+e_{10}) + \frac{e_{20}-p'_{20}}{m}\right]\right\}\frac{dx_1}{dt'_1} \\ &\quad + 4\pi^2\frac{1}{mh_{20}}\left\{\left(1-\frac{2e_{10}}{h'_{10}}\right)\left[2(e_{20}-p'_{20}) + 2\mathrm{K}me_{10} - 4\mathrm{K}mp'_{10}\frac{e_{10}}{h'_{10}}\right]\right\}x_1.\end{aligned}$$

En appliquant la méthode que nous avons déjà indiquée, en collaboration avec M. Huron pour l'étude d'un système d'équations analogue ([2]) nous aboutissons aux cinq conditions de stabilité :

$$\alpha_1 > 0, \qquad \alpha_2 > 0, \qquad \alpha_3 > 0, \qquad \alpha_4 > 0;$$
$$\Gamma = \alpha_3^2 - \alpha_1(\alpha_2\alpha_3 - \alpha_1\alpha_4) < 0.$$

Les termes α_1, α_2, α_3, α_4 prennent les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= -2\pi\left\{\frac{1}{\mathrm{T}_1}\left[\frac{1}{h_{10}} - 2(p'_{10}+e_{10})\right] + \frac{1}{\mathrm{T}_2}\left[\frac{1}{h_{20}} - 2(p'_{20}-e_{20})\right]\right\}, \\ \alpha_2 &= 4\pi^2\left\{\frac{1}{\mathrm{T}_1^2}\left(1-\frac{2p'_{10}}{h_{10}}\right) + \frac{1}{\mathrm{T}_2^2}\left[1-\frac{2p'_{20}}{h_{20}}\right]\right. \\ &\qquad \left. + \frac{2}{\mathrm{T}_1\mathrm{T}_2}\left[2(p'_{10}+e_{10})(p'_{20}-e_{20}) - \frac{p'_{20}-e_{20}}{h_{10}} - \frac{p'_{10}+e_{10}}{h_{20}}\right]\right\}, \\ \alpha_3 &= -\frac{8\pi^3}{\mathrm{T}_1\mathrm{T}_2}\left\{\frac{1}{\mathrm{T}_1}\left[\frac{1}{h_{20}} - 2(p'_{20}-e_{20}) + \frac{4p'_{10}(p'_{20}-e_{20})}{h_{10}}\right]\right. \\ &\qquad \left. + \frac{1}{\mathrm{T}_2}\left[\frac{1}{h_{10}} - 2(p'_{10}+e_{10}) + \frac{4p'_{20}(p'_{10}+e_{10})}{h_{20}}\right]\right\}, \\ \alpha_4 &= \frac{16\pi^4}{\mathrm{T}_1^2\mathrm{T}_2^2}\left[1 - 2\left(\frac{p'_{10}}{h_{10}} + \frac{p'_{20}}{h_{20}}\right)\right].\end{aligned}$$

Les résultats obtenus ne permettent pas d'interpréter d'une manière aussi simple que dans le cas de la solution de première approximation, l'influence du montage Venturi sur la stabilité : on observe toutefois que les conditions mises en évidence dans le calcul de deuxième approximation se prêtent aussi bien aux applications numériques.

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1405.

GÉOLOGIE. — *Sur quelques mesures de géochronologie à Madagascar.* Note MM. **Arthur Holmes** et **Henri Besairie**.

La présente Note indique très brièvement le résultat des mesures et leurs principales conséquences. Une étude détaillée sera publiée ailleurs. Les analyses ci-dessous ont été faites en Angleterre par le Chemical Research Laboratory Teddington (1 à 4) et la Billingham Division of Imperial Industries Limited Durham (5 à 7). Les âges sont donnés en millions d'années.

N°.	Pb.	U.	Th.	$\frac{U+Th}{Pb}$.	$\frac{U+Th}{U}$.	Age provisoire.
1.........	0,36	0,18	10,87	0,0326	0,016	700
2.........	2,53	13,83	69,44	0,0304	0,166	495
3.........	2,11	5,56	77,44	0,0254	0,067	495
4.........	0,21	0,23	9,53	0,0215	0,024	455
5.........	4,09	71,00	1,925	0,0561	0,974	400
6.........	0,41	10,71	1,51	0,0336	0,0876	260
7.........	0,36	9,68	1,46	0,0323	0,869	250

1. Monazite alluviale SE Antsirabe; 2. Thorianite Soafia; 3. Thorianite Betroka; 4. Monazite Ambatofotsikely; 5. Uraninite Bemasoandro; 6. Samarskite Befarafara; 7. Samarskite Befarafara, autre échantillon.

L'analyse isotopique du plomb a été effectuée par A. O. C. Nier :

N°.	^{204}Pb.	^{206}Pb.	^{207}Pb.	^{208}Pb.
2..........	$<0,00007$	1,000	$0,0559\pm0,002$	$1,590\ \pm0,016$
3..........	$0,0005\pm0,0001$	1,000	$0,057\ \pm0,002$	$4,36\ \pm0,02$
5..........	$<0,00001$	1,000	$0,0567\pm0,0006$	$0,0103\pm0,0001$

Sans entrer ici dans la discussion de ces résultats isotopiques, nous indiquerons simplement qu'ils conduisent à retenir les âges réels suivants, en millions d'années : 480 ± 20 pour le n° 2, 490 ± 20 pour le n° 3 et 480 ± 15 pour le n° 5. Dans les limites d'erreur, ces trois échantillons sont évidemment du même âge qui peut être estimé, en chiffres ronds à 485 millions d'années.

Monazite alluviale Sud-Est Antsirabe : 700 MA. — Provient des alluvions aurifères du groupe d'Ambatolampy (Système du graphite). Minéralogiquement homogène, son origine doit être recherchée dans les granites ou roches granitisées de la région. Son âge provisoire de 700 MA fixe dans ce cas un minimum pour le Système du graphite.

Thorianite de Soafia : 480 ± 20 MA. — Provient d'un filon pegmatoïde à phlogopite inclus dans les pyroxénites du Système Androyen (80 km Nord-Est Fort-Dauphin). La thorianite est abondante dans les pyroxénites et aussi dans les pegmatites qui les recoupent. L'âge de la minéralisation,

bien postérieur à l'Androyen est identique à celui de l'uraninite de Bemasoandro recoupant le système du Vohibory.

Thorianite de Betroka : 490 MA ± 20. — Le minéral est celui décrit par A. Lacroix dans la Minéralogie de Madagascar en provenance d'une pegmatite du Système Androyen, dans une région riche en pyroxénites. Il confirme l'âge précédent.

Monazite de la pegmatite d'Ambatofotsikely : 460 MA, non corrigé. — Provient du champ pegmatitique uranifère d'Antsirabe, inclus dans les migmatites du Système du Graphite, associé aux granites des Vavavato et à des charnockites. L'âge réel est sans doute le même que celui des thorianites et de l'uraninite.

Uraninite de la pegmatite de Bemasoandro : 480 MA ± 15. — Provient du champ pegmatitique à béryl de Malakialina (140 km Ouest de Fianarantsoa), inclus dans les micaschistes du Système du Vohibory.

Samarskite de la pegmatite de Befarafara : 255 MA (non corrigé). — Provient d'une pegmatite (110 km Sud-Est de Diégo-Suarez), incluse dans des granites recoupant le groupe de Daraina rattaché au Système du Vohibory. Cet âge, limite Dévonien-Carbonifère (A. Holmes, 1947), se rattache à celui des granites andringitréens qui, dans le centre, recoupent et métamorphisent les schistes à Lépidodendrées.

Quatre cycles de l'activité géologique pré-karroo sont maintenant précisés à Madagascar :

IV. Granites et pegmatites 255 MA recoupant la série Schisto-quartzo-calcaire datée d'un Paléozoïque inférieur encore imprécis montant jusqu'au Dévonien. Discordance.

III. Granites, pegmatites, pyroxénites d'un âge moyen de 485 MA, recoupant les systèmes anciens y compris le Vohibory, ce dernier étant compris entre un Précambrien tardif et le Cambrien inférieur. Granitisation et migmatisation partielles. Discordance.

II. Granites et pegmatites 700 MA ? Granitisation et migmatisation du Système du Graphite. Discordance.

I. Granites et pegmatites : Age inconnu. Granitisation et migmatisation du Système androyen.

L'âge de 700 MA, basé sur une monazite d'alluvion pourrait laisser subsister un doute quant à son attribution au cycle II, au cas bien peu probable où il s'agirait d'un minéral détritique recristallisé provenant d'un système plus ancien. Une analyse en cours sur la monazite des granites anosyens réglera la question.

Il résulte de cette étude que l'activité plutonique, responsable de la plupart des minéralisations de Madagascar et, en particulier, des minéralisations radioactives, a pris place à la fin du troisième cycle pendant ou vers la fin du Cambrien inférieur. A cette époque se sont formées les pyroxénites à phlogopite ainsi probablement que beaucoup de roches à facies malgachitique que l'on peut maintenant rapporter aux charnockites.

L'activité plutonique du Cambrien inférieur n'est pas limitée à Madagascar, mais on la connaît en plusieurs points autour de l'Océan Indien : thorianite de Ceylan 485 MA (A. O. Nier, 1939), xénotime de l'Ouest Australien : 450 MA, non corrigé (J. N. A. Grace, 1939-1940) et, résultats nouveaux inédits : samarskite de Ribawe au Mozambique : 465 MA; samarskite du Kenya : 480 MA, ces deux derniers âges n'étant pas corrigés.

M. **George Pólya** adresse en hommage à l'Académie la seconde édition de son Ouvrage en deux volumes intitulé : *Aufgaben und Lehrsätze aus der Analysis*, écrit en collaboration avec M. Gabriel Szegö.

M. **Léon Moret** adresse en hommage à l'Académie les trois brochures suivantes : 1° *Deux précurseurs de la Géologie alpine : Déodat Dolomieu, père des Dolomites* (1750-1801) *et Louis Rendu, ancêtre de la Glaciologie* (1789-1859); 2° *Quelques rencontres de la Géologie avec les Sciences physiques et chimiques;* 3° *Du Pithécanthrope à l'Homme actuel.*

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, Sir **Alexander Fleming** est élu Associé étranger en remplacement de M. *Maurice Lugeon*, décédé.

CORRESPONDANCE.

M. **Albert Vandel** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par le décès de M. *Eugène Bataillon*.

L'Académie est informée de la réunion à Milan, du 12 au 17 avril 1954, d'un *Symposium d'électronique et télévision* organisé par le **Conseil National des Recherches d'Italie** à l'occasion de la XXXIIe Foire de Milan.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Insectes sociaux. Bulletin de l'Union internationale pour l'étude des insectes sociaux.* Vol. I, n° 1.

2° 1854. *Koninklijk nederlands meteorologisch Instituut.* 1954 (de Bilt) (Volume publié à l'occasion du Centième anniversaire de la fondation de cet Institut).

3° Association française de Normalisation. *Document didactique sur les tolérances et ajustements.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur des classes de fonctions indéfiniment dérivables.* Note de M. **Pierre Lalaguë**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Remarques sur les classes de fonctions presque périodiques de spectre donné, sur les transformées des fonctions d'une classe par le changement de variable $x = \cos\theta$, sur l'ensemble des sommes des fonctions appartenant à deux classes données.

1. Un théorème énoncé dans ma Note précédente [1] peut être précisé comme suit :

Théorème 1. — *Soient* $\{M_n\}$ $(n = 1, 2, \ldots)$, *une suite de nombres positifs* M_n *dont une infinité sont supposés finis, et* E *un ensemble de nombres* $\lambda > 0$ *donnés, tels que* $\lambda \leqq \overline{\lim_{n\to\infty}} M_n^{\frac{1}{n}}$. *Si* $f(x)$, *fonction de la variable réelle* x, *est indéfiniment dérivable, presque périodique au sens de Bohr ainsi que ses dérivées, son spectre droit étant contenu dans* E, *et si* $|f^{(n)}(x)| \leqq M_n$ $(n = 1, 2, \ldots)$, *alors on a* : $|f^{(n)}(x)| \leqq C M_n^{E}$ $(n = 1, 2, \ldots)$, C *étant une constante absolue, et* $\{M_n^E\}$ *la suite régularisée de* $\{M_n\}$ *par rapport à l'ensemble* E, *définie dans ma Note* [1].

2. Soit $f(x)$ une fonction de la variable x, indéfiniment dérivable pour $-1 \leqq x \leqq 1$, $F(\theta) = f(\cos\theta)$. Supposons que $|F^{(n)}(\theta)| \leqq M_n$ $(n = 1, 2, \ldots)$. M. Mandelbrojt, dans une Note [2] dont j'utilise les notations, a indiqué des bornes supérieures des modules des dérivées de $f(x)$ quand $-1 + \varepsilon \leqq x \leqq 1 - \varepsilon$, $\varepsilon > 0$ quelconque. Les inégalités suivantes sont valables pour $-1 \leqq x \leqq 1$.

Théorème 2. — *Si* $|F^{(n)}(\theta)| \leqq M_n$ $(n = 1, 2, \ldots)$ $C\{M_n\}$ *étant une classe supposée dérivable, il en résulte, pour* $-1 \leqq x \leqq 1$:

$|f^{(n)}(x)| \leqq \alpha^n M_n^f$ $(n = 1, 2, \ldots)$ *en posant*

$$M_n^f = n^{-n} \overline{\operatorname{Borne}_{r \geqq n}} \frac{r^{2n}}{T(r)}, \qquad T(r) = \max_{r \geqq 1} \frac{r^n}{M_n},$$

α *étant une constante qui ne dépend que de* $\{M_n^c\}$, *suite régularisée convexe de* $\{M_n\}$. *D'autre part il existe une fonction* $f(x)$ *telle que* $|F^{(n)}(\theta)| \leqq \alpha^n M_n$ $(n = 1, 2, \ldots)$ *et* $|f^{(n)}(1)| \geqq b^n M_n^f$ $(n = 1, 2, \ldots)$, *a et b étant deux constantes positives.*

Interprétation géométrique de M_n^f : dans un plan rapporté aux axes rectangulaires Oxy, les points $P_n^c(n, \log M_n^c)$ sont sur une ligne polygonale π convexe vers $y < 0$. Si π_1 est déduite de π par une homothétie de centre O, rapport $1/2$, les points $P_n^f(n, \log\sqrt{n^n M_n^f})$ sont sur la courbe $\underline{\Omega}(\pi_1)$ définie par la Note [2].

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2473.

[2] *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1203.

3. $\{M_n\}(n=1, 2, \ldots)$ étant une suite de nombres positifs dont une infinité sont supposés finis, soient $C_0\{M_n\}$ la classe des fonctions $f(x)$ indéfiniment dérivables sur $(-1,1)$ telles que, sur $[-\alpha,\alpha]$ avec $0<\alpha<1$, on ait $|f^{(n)}(x)|\leq K_\alpha^n M_n (n=1, 2, \ldots)$, K_α ne dépendant que de f et de α, et $C_f\{M_n\}$ la classe des fonctions $g(x)$ indéfiniment dérivables sur $[-1,1]$, telles que, pour $-1\leq x\leq 1$ on ait $|g^{(n)}(x)|\leq K^n M_n (n=1, 2, \ldots)$, K ne dépendant que de g. Associons à $\{M_n\}$ les fonctions, définies pour $x>0$, $M^0(x)=\overline{\text{Borne}}_{r\geq x}\, r^x/S(r)$ avec $S(r)=\max_{n\leq r} r^n/M_n$ et $M^f(x)=x^{-x}\,\overline{\text{Borne}}_{r\geq x}\, r^{2x}/U(r)$ avec $U(r)=\max_{n\leq r} r^{2n}/n^n M_n$. On sait que $C_0\{M_n\}$ est identique à $C_0\{M_n^0\}$ avec $M_n^0=M^0(n)$, que $C_f\{M_n\}$ est identique à $C_f\{M_n^f\}$, avec $M_n^f=M^f(n)$. Associons de même à la suite $\{N_n\}$ les classes $C_0\{N_n\}$, $C_f\{N_n\}$, les fonctions $N^0(x)$ et $N^f(x)$. Soient $\mu_n=\min(M_n, N_n)$, $\mu^0(x)$ et $\mu^f(x)$ les fonctions associées à $\{\mu_n\}$.

THÉORÈME 3. — *Pour que toute fonction de* $C_0\{M_n^0+N_n^0\}$ (*resp.* $C_f\{M_n^f+N_n^f\}$) *soit somme de deux fonctions appartenant l'une à* $C_0\{M_n\}$ (*resp.* $C_f\{M_n\}$) *l'autre à* $C_0\{N_n\}$ (*resp.* $C_f\{N_n\}$), *il faut qu'il existe une constante* A *telle que pour* $x>0$ *on ait :* $\min[M^0(x), N^0(x)]<A^x\mu^0(x)$

$$(\text{resp. } \min[M^f(x), N^f(x)]<A^x\mu^f(x))$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Structure des algèbres à inverse continu.* Note (*) de M. **Lucien Waelbroeck**, présentée par M. Jean Leray.

Le calcul symbolique ([1]) peut être utilisé pour étudier la structure des algèbres à inverse continu ([2]). L'on met ainsi en évidence certains rapports existant entre le calcul symbolique et les résultats de Gelfand ([3]).

1. Soit A une algèbre à inverse continu (à i. c.) [*cf.* (3)]. Une famille $a=(a_\iota)_{\iota\in I}$ est un *système de générateurs analytique* de A, si tout élément de A est fonction analytique d'un système fini de a_ι [*cf.* (2)]. Il est évident que A a des systèmes de générateurs analytiques. Nous en considérerons un en particulier, soit a.

L'on associe à toute partie finie, d, de I, la sous-famille finie, $a_d=(a_\iota)_{\iota\in d}$ de a. Nous avons défini le spectre de a_d. C'est une partie compacte de l'espace C^d des applications de d dans le corps des complexes C.

Soit d' une partie finie de I, qui contient d. La restriction est une application

(*) Séance du 25 janvier 1954.

([1]) L. Waelbroeck, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 556.

([2]) L. Waelbroeck, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 640.

([3]) I. Gelfand, *Mat. Sbornik.*, 51, 1941, p. 3-24.

analytique $u_{dd'}$ de $C^{d'}$ dans C^{d}, qui applique le spectre de $a_{d'}$ dans celui de a_d. Et il est évident que $u_{dd'} \circ u_{d'd''} = u_{dd''}$, si $d'' \supseteq d' \supseteq d$. Nous pouvons définir la limite projective du spectre de a_d. C'est un espace compact non vide, que nous appellerons *le spectre de a*.

2. Nous avons montré [*cf.* ([2])] qu'il est possible d'appliquer une partie de la théorie des algèbres de Banach, et notamment les résultats principaux de Gelfand [*cf.* ([1])] aux algèbres à inverse continu. Et par exemple, l'on appellera « *spectre de* A », *au sens de Gelfand*, l'ensemble des idéaux maximaux de A, muni d'une topologie compacte convenable.

Le spectre de A, *au sens de Gelfand, est homéomorphe d'une manière naturelle à celui de tout système de générateurs analytique de* A.

On sait que l'ensemble des idéaux maximaux de A est en correspondance biunivoque avec celui des représentations de A *sur* les complexes, des caractères de A. Cette correspondance est bicontinue si l'ensemble des caractères est muni d'une topologie compacte convenable. Il est donc suffisant d'établir une correspondance biunivoque entre l'ensemble des caractères de A, et le spectre d'un système de générateurs analytiques, $a = (a_\iota)_{\iota \in I}$.

La construction du spectre de a est telle que l'on peut l'identifier avec un ensemble de familles $(s_\iota)_{\iota \in I}$ de nombres complexes. On montre qu'à tout s correspond un et un seul caractère, σ, tel que $s_\iota = \sigma(a_\iota)$.

Nous construisons ainsi une correspondance biunivoque entre le spectre de A (au sens de Gelfand), et celui de chacun de ses systèmes de générateurs analytiques. On voit que cette correspondance est bicontinue.

3. Considérons l'algèbre des fonctions analytiques sur le spectre de a_d, soit $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\, a_d)$. L'application $f(z_d) \to f[u_{dd'}(z_{d'})]$ est une représentation continue, $v_{d'd}$, de $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\, a_d)$ dans $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\, a_{d'})$, si $d' \supseteq d$. Et il est évident que $v_{d''d'} \circ v_{d'd} = v_{d''d}$ si $d'' \supseteq d' \supseteq d$.

Nous pouvons parler de la limite inductive des algèbres $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\, a_d)$ relativement à cette famille d'applications. Soit H cette limite inductive, et v_{1d} l'application canonique de $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\, a_d)$ dans H.

Nous pouvons munir l'algèbre H de la plus fine des topologies d'algèbre localement convexes, qui soient telles que v_{1d} soit continu pour tout d. Je ne sais pas si cette topologie est séparée. Si elle ne l'est pas, l'on peut effectuer un quotient. Et si ce quotient n'est pas complet, on peut le compléter.

Nous construisons ainsi une algèbre localement convexe, complète, que nous appellerons $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\, a)$. Les représentations v_{1d} de $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\, a_d)$ dans H induisent des représentations de $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\, a_d)$ dans $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\, a)$, que nous appellerons v_d.

4. Le calcul symbolique associe à tout d une représentation continue, w_d, de $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\, a_d)$ dans A. Il est évident que $w_{d'} \circ v_{d'd}$ est égal à w_d, si $d' \supseteq d$. Il existe par conséquent une représentation continue, w_1 de H dans A qui est telle que $w_d = w_1 \circ v_{1d}$. Et puisque l'algèbre A est séparée complète, w_1 induit une repré-

sentation continue de $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\,a)$ dans A, que nous appellerons w, et qui est telle que $w_d = w \circ v_d$.

Le fait que a soit un système de générateurs analytiques implique même que w_d est une représentation *sur*.

L'on peut dire que le spectre de a est muni d'une structure analytique limite projective, telle que $\mathcal{H}(\mathrm{sp}\,a)$ soit l'algèbre des fonctions analytiques sur le spectre. Cette convention faite, nous pouvons énoncer le résultat suivant, dont l'énoncé a été suggéré à l'auteur par M. J. Leray :

Toute algèbre à inverse continu est algébriquement isomorphe au quotient de l'algèbre des fonctions analytiques sur le spectre par un idéal fermé, de fonctions nulles sur le spectre. La topologie de A *est moins fine que la topologie quotient.*

MÉTRIQUE. — *La nécessité de certaines hypothèses de Vitali fortes dans la théorie de la dérivation extrême de fonctions d'intervalle.* Note (*) de M. **Klaus Krickeberg**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'égalité de l'intégrale supérieure selon Burkill à l'intégrale du dérivé supérieur défini globalement d'une fonction d'intervalle lipschitzienne implique des conditions de Vitali fortes.

1. Soit μ une mesure finie, définie sur l'anneau borélien $\mathfrak{B}$ de sous-ensembles de l'ensemble $R \in \mathfrak{B}$, μ^* la mesure extérieure engendrée par μ, $\mathfrak{N}^*$ la famille des ensembles N tels que $\mu^*(N) = 0$, et $\mathfrak{N} = \mathfrak{N}^* \cap \mathfrak{B}$. Soit encore $\mathfrak{I}$ une sous-famille de $\mathfrak{B}$ contenant R et tel que $\mu(I) > 0$ pour tout $I \in I$. Les ensembles de $\mathfrak{I}$ sont appelés « intervalles ». Soit enfin $\mathcal{R}$ l'ensemble des familles $\mathfrak{T} = \{I_1, \ldots, I_n\}$ finies et disjointes d'intervalles telles que $R = I_1 + \ldots + I_n + N$, $N \in \mathfrak{N}$. La norme de la partition $\mathfrak{T} \in \mathcal{R}$ est définie par $\nu(\mathfrak{T}) = \max \mu(I_i)$. Si $\mathfrak{S} = \{J_1, \ldots, J_m\} \in \mathcal{R}$, $\mathfrak{S} < \mathfrak{T}$ signifie que tout I_i est inclus dans J_k. Nous supposons que $\mathcal{R}$ soit filtrant à droite vis-à-vis de la relation $<$ et que pour tout $I \in \mathfrak{I}$ il existe un $\mathfrak{T} \in \mathcal{R}$ tel que $I \in \mathfrak{T}$. Pour toute fonction d'intervalle ψ finie et toute partition $\mathfrak{T} \in \mathcal{R}$ nous posons $\psi(\mathfrak{T}) = \Sigma\psi(I_i)$ et $D(\psi, \mathfrak{T})(x) = \psi(I_i)/\mu(I_i)$, I_i désignant l'intervalle de $\mathfrak{T}$ contenant x; ainsi $\int_R D(\psi, \mathfrak{T})\, d\mu = \psi(\mathfrak{T})$. La fonction $D(\psi, \mathfrak{T})$, le $\mathfrak{T}$-dérivé de ψ, est définie sur $I_1 + \ldots I_n$.

2. L'intégrale supérieure de ψ sur R suivant la finesse de partition, notée $\overline{\int_R} \psi$, est définie comme $\inf_{\mathfrak{S} \in \mathcal{R}} \sup_{\mathfrak{S} < \mathfrak{T}} \psi(\mathfrak{T})$. Utilisant la réticulation complète de l'ensemble des classes de fonctions mesurables et égales mod $\mathfrak{N}$ et désignant par $\inf' \Phi$ et $\sup' \Phi$ un représentant de l'infimum et du supremum respective-

(*) Séance du 8 février 1954.

ment des classes engendrées par les éléments d'un ensemble Φ de fonctions mesurables, nous posons $\overline{D}\psi = \inf'_{\mathfrak{S}\in\mathcal{R}} \sup'_{\mathfrak{S}<\mathfrak{T}} D(\psi, \mathfrak{T})$. Nous énonçons les conditions suivantes. $(C(M, \mathfrak{J}))$: $M \subseteq R$, $\mathfrak{J} \subseteq \mathfrak{I}$, pour tout $I \in \mathfrak{I}$ il existe un ensemble $N \in \mathfrak{U}^*$ inclus dans I et pour tout $x \in (I - N) \cap M$ un intervalle $J \in \mathfrak{J}$ tel que $x \in \mathfrak{J} \subseteq \mathfrak{I}$. (L) : Pour tout M et $\mathfrak{K}$ jouissant de la propriété $(C(M, \mathfrak{K}))$ il existe une sous-famille de K, dénombrable et recouvrant M mod $\mathfrak{U}^*$. (V) : Quels que soient M, $\mathfrak{J}$ et $\varepsilon > 0$, si M et $\mathfrak{J}$ satisfont à $(C(M, \mathfrak{J}))$, $\mathfrak{J}$ inclut une famille finie et disjointe recouvrant M à ε près. (V^0) : Quels que soient M, $\mathfrak{J}$ et $\varepsilon > 0$, si M et $\mathfrak{J}$ satisfont à $(C(M, \mathfrak{J}))$ et si tout $\mathfrak{K} \subseteq \mathfrak{J}$ satisfaisant à $(C(M, \mathfrak{K}))$ inclut une famille dénombrable recouvrant M mod $\mathfrak{U}^*$, il existe une sous-famille de J finie et disjointe recouvrant M, à ε près.

THÉORÈME. — *Si* $\int_R \overline{D}\psi\, d\mu \leq \int_R \psi$ *pour toute fonction non négative lipschitzienne* ψ, $\mathfrak{I}$ *satisfait à* (V^0).

Remarques. — L'équation $\int_R \overline{D}\psi\, d\mu = \int_R \psi$ pour toute fonction ψ absolument continue n'implique pas même (V). (V) est équivalent à la conjonction « (V^0) et (L) » et (V^0) et (L) sont indépendants. (L) est équivalent à la condition : pour tout M et $\mathfrak{K}$ jouissant de la propriété $(C(M, \mathfrak{K}))$ l'inégalité $\mu^*(M) > 0$ entraîne l'existence d'un $K \in \mathfrak{K}$ tel que $\mu^*(M \cap K) > 0$.

3. Dans ce qui suit nous supposons qu'il existe des éléments de $\mathcal{R}$ de norme arbitrairement petite. Dans ce cas le théorème et les remarques subsistent, si nous remplaçons les notions en finesse de partition par les notions correspondantes en finesse de norme définies par

$$\overline{\int_R^{\nu}} \psi = \inf_{\varepsilon > 0} \sup_{\nu(\mathfrak{I}) \leq \varepsilon} \psi(\mathfrak{T}); \qquad \overline{D}_\nu \psi = \inf'_{\varepsilon > 0} \sup'_{\nu(\mathfrak{I}) \leq \varepsilon} D(\psi, \mathfrak{T});$$

$(C_\nu(M, \mathfrak{J}))$: pour tout $\varepsilon > 0$ et tout $x \in M$ il existe un $J \in \mathfrak{J}$ tel que $x \in J$ et $\mu(J) \leq \varepsilon$; (L_ν), (V_ν) et (V_ν^0) se déduisant de (L), (V) et (V^0) en substituant $(C_\nu(M, \mathfrak{J}))$ à $(C(M, \mathfrak{J}))$ [1]. La famille des ensembles $A \in \mathfrak{B}$ tels que $\mu(A) > 0$ fournit un exemple d'une famille $\mathfrak{I}$ jouissant de la propriété (V) et n'ayant pas en général la propriété (V_ν).

4. $\overline{D}_\nu \psi$ est le dérivé supérieur de ψ défini globalement suivant la finesse de norme. Le dérivé analogue $\overline{D}_\nu^* \psi$ défini ponctuellement est représenté par $\overline{D}_\nu^* \psi(x) = \inf_{\varepsilon > 0} \sup_{\mu(I) \leq \varepsilon} (\psi(I)/\mu(I))$, I représentant un intervalle quelconque

[1] Des conditions suffisantes pour que $\int_R \overline{D}_\nu \psi\, d\mu = \overline{\int_R^{\nu}} \psi$ quelle que soit ψ absolument continue, résultent de O. HAUPT, *Math. Nachr.*, 8, 1952, p. 93-97 et O. HAUPT, G. AUMANN et C. PAUC, *Integralrechnung*, Berlin (en cours d'impression), chap. 10, à l'aide du n° 4 de la présente Note.

contenant x. La condition (L_ν) est nécessaire et suffisante pour qu'on ait $\overline{D}^*_\nu \psi = \overline{D}_\nu \psi \pmod{N^*}$ pour toute fonction d'intervalle ψ finie [2].

5. *Axiome* (U). — Pour tout intervalle I il existe un ensemble $N \in \mathfrak{N}^*$ inclus dans I et pour tout $x \in I - N$ un $\delta > 0$ tel que tout intervalle contenant x et de mesure $< \delta$ soit inclus dans I [3]. Si $\mathfrak{J}$ satisfait à (U), $(C(M, \mathfrak{J}))$ est évidemment équivalent à $(C_\nu(M, \mathfrak{J}))$ et, par conséquent (L) à (L_ν), (V) à (V_ν) et (V^0) à (V^0_ν).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la théorie stochastique des compteurs électroniques.* Note (*) de M. **Félix Pollaczek**, présentée par M. Henri Villat.

Supposons que *toutes* les particules tombant respectivement aux instants $X_0 < X_1 < \ldots$ sur un compteur, y causent des « temps morts » (t. m.) $T_0, T_1, \ldots$; ne sont enregistrées que celles qui arrivent après la fin de tous les t. m. causés par des particules antérieures. Nous allons déterminer les probabilités $p_n(t) = \mathrm{Prob}(X_{n+1} < t)$ $(n = 0, 1, \ldots)$ dans le cas où entre les instants d'enregistrement (i. enr.) $X_0 = 0$ et X_{n+1}, il arrive n particules non enregistrées, donc où

$$(1)\qquad X_1 < T_0, \qquad X_2 < \max_{i=0,1}(X_i + T_i), \qquad \ldots, \qquad X_n < \max_{i=0,\ldots,n-1}(X_i + T_i), \qquad X_{n+1} > \max_{i=0,\ldots,n}(X_i + T_i);$$

de là on obtient la fonction répartition $p(t) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(t)$ de la variable aléatoire « temps entre deux i. enr. successifs ».

Considérons les T_n et les $Y_n = X_{n+1} - X_n$ comme des v. a. i. telles que

$$\mathrm{Prob}(T_n < t) = f_1(t), \qquad \mathrm{Prob}(Y_n < t) = f_2(t) \qquad [n = 0, 1, \ldots; f_1(0) = f_2(0) = 0],$$

posons $\varepsilon_i(z) = \int_0^\infty e^{zt}\, df_i(t)$ $(i = 1, 2)$ et supposons qu'il existe $\delta, \delta' > 0$ tels que pour $R(z) \leqq \delta$, $\varepsilon_2(z)$ converge et est $O(|z|^{-\delta'})$. En vertu des notations

$$(2)\qquad s(x) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+c}^{i\infty+c} e^{xz}\frac{dz}{z} = \frac{1}{2\pi i}\int_C e^{xz}\frac{dz}{z} = C_z\, e^{xz} \qquad (c > 0,\ x \neq 0), \qquad s(0) = 0,$$

$$(3)\qquad V_n = \max_{i=0,\ldots,n}(X_i + T_i) = \max(V_{n-1}, X_n + T_n), \qquad \pi_n = \prod_{k=1}^{n} s(V_{k-1} - X_k), \qquad \pi_0 = 1,$$

---

(2) Par conséquent (L_ν) entraîne la mesurabilité de $\overline{D}^*_\nu \psi$, si ψ est complète. Pour ce fait *cf.* la Note et l'Ouvrage cités en (1). D'après une Communication de M. Haupt il faut placer la proposition en question dans le n° 1.5 de sa Note au lieu du n° 1.4.

(3) *Cf.* C. Pauc, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1939.

(*) Séance du 8 février 1954.

nous tirons de (1), (2) et (3) :

$$(4)\quad p_n(t) = \mathfrak{M}\, s(t - X_{n+1})\, s(X_{n+1} - V_n) \prod_{k=1}^{n} s(V_{k-1} - X_k) = \mathfrak{M}\, s(t - X_{n+1})\, s(X_{n+1} - V_n)\pi_n.$$

Posant ensuite $J_{-1} = s(t - X_{n+1})\, s(X_{n+1} - V_n)\pi_n$ et

$$(5)\quad J_0 = \int_0^\infty df_1(t_n) \int_0^\infty df_2(y_n) J_{-1}, \quad \ldots, \quad J_n = \int_0^\infty df_1(t_0) \int_0^\infty df_2(y_0) J_{n-1} = p_n(t),$$

et utilisant les formules (2), (3) et

$$e^{-\xi v_n} = \exp\bigl(-\xi \max(v_{n-1}, x_n + t_n)\bigr) = C_\zeta\, e^{-\zeta v_{n-1} - (\xi - \zeta)(x_n + t_n)} \frac{\xi}{\xi - \zeta} \qquad [R(\xi - \zeta),\ R(\xi) > 0],$$

nous avons,

$$J_{-1} = C_q C_\xi\, e^{q(t - x_{n+1}) + \xi(x_{n+1} - v_n)}\pi_n,$$

$$\int_0^\infty df_2(y_n) J_{-1} = C_q C_\xi\, e^{qt + (\xi - q)x_n - \xi v_n}\varepsilon_2(\xi - q)\pi_n$$
$$= C_q C_\xi C_\zeta \exp[qt + (\zeta - q)x_n - \zeta v_{n-1} + (\zeta - \xi)t_n]\,\varepsilon_2(\xi - q)\frac{\xi}{\xi - \zeta}\pi_n.$$

Puis l'opération $\int_0^\infty \ldots df_1(t_n)$ donne, en vertu de (3) et (5) et de la notation

$$(6)\quad \begin{cases} \varphi_0(\zeta, q) = C_\xi \varepsilon_1(\zeta - \xi)\,\varepsilon_2(\xi - q)\dfrac{\xi}{\xi - \zeta} = \dfrac{1}{2\pi i}\displaystyle\int_C \varepsilon_1(\zeta - \xi)\,\varepsilon_2(\xi - q)\frac{d\xi}{\xi - \zeta} \\ \qquad [R(\xi - \zeta) > 0, \quad R(\xi - q) < \delta)], \end{cases}$$

$$J_0 = C_q C_\zeta \exp\bigl(q(t - x_n) + \zeta(x_n - v_{n-1})\bigr)\,\varphi_0(\zeta, q)\, s(v_{n-1} - x_n)\,\pi_{n-1}.$$

Au moyen de l'identité, valable pour tout $\varphi(\zeta)$ de la forme (6),

$$s(x)\, C_\zeta\, e^{-\zeta x}\varphi(\zeta) = C_\zeta e^{-\zeta x}\bigl(\varphi(\zeta) - \varphi(0)\bigr),$$

il vient ensuite $J_0 = C_q C_\zeta \exp\bigl(q(t - x_n) + \zeta(x_n - v_{n-1})\bigr)\bigl(\varphi_0(\zeta, q) - \varphi_0(0, q)\bigr)\pi_{n-1}$, et en calculant de la même manière $J_1, J_2, \ldots$, nous trouvons

$$J_i = C_q C_\zeta \exp\bigl(q(t - x_{n-i}) + \zeta(x_{n-i} - v_{n-i-1})\bigr)\bigl(\varphi_i(\zeta, q) - \varphi_i(0, q)\bigr)\pi_{n-i-1},$$
$$\varphi_i(\zeta, q) = \frac{1}{2\pi i}\int_C \varepsilon_1(\zeta - \xi)\,\varepsilon_2(\xi - q)\bigl(\varphi_{i-1}(\zeta, q) - \varphi_{i-1}(0, q)\bigr)\frac{d\xi}{\xi - \zeta}$$
$$[R(\xi - \zeta) > 0;\ i = 0, \ldots, n - 1]$$

$$(7)\quad p_n(t) = J_n = \int_0^\infty df_1(t_0)\int_0^\infty df_2(y_0)\, J_{n-1} = C_q\, e^{qt}\varphi_n(0, q) = \frac{1}{2\pi i}\int_C e^{qt}\varphi_n(0, q)\,\frac{dq}{q}.$$

Posant $\Phi(\zeta) = \Phi(\zeta, q, z) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n \varphi_n(\zeta, q)$, il résulte de là, au moyen de (6),

$$(8)\quad \Phi(\zeta) = \frac{1}{2\pi i}\int_C \varepsilon_1(\zeta - \xi)\,\varepsilon_2(\xi - q)\,(z\Phi(\xi) - z\Phi(0) + 1)\frac{d\xi}{\xi - \zeta}$$
$$[R(\xi - \zeta) > 0,\ R(q) \gg 1],$$

$$(9)\quad \sum_{n=0}^{\infty} z^n p_n(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_C e^{qt}\Phi(0, q, z)\,\frac{dq}{q}.$$

En posant $\Psi(\zeta - q, z) = \Phi(\zeta, q, z)/[1 - z\Phi(0, q, z)]$, on tire de (7), (8) et (9) :

$$(10) \qquad \Psi(\zeta) = \frac{1}{2\pi i}\int_C \varepsilon_1(\zeta - \xi)\varepsilon_2(\xi)(z\Psi(\xi) + 1)\frac{d\xi}{\xi - \zeta} \qquad [R(\xi - \zeta) > 0],$$

$$(11) \quad \Phi(0, q, z) = \frac{\Psi(-q, z)}{1 + z\Psi(-q, z)}, \qquad p(t) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_C e^{qt}\frac{\Psi(-q, 1)}{1 + \Psi(-q, 1)}\frac{dq}{q}.$$

L'équation intégrale (10) a pour solutions :

$$\Psi(\zeta, z) = \frac{1}{z}\int_0^{\infty} e^{\zeta t - ct} d\exp.\left(cz\int_0^t f_1(\tau)d\tau\right) \quad [f_2(t) = 1 - e^{-ct},\ c > 0,\ R(\zeta - c + cz) < 0],$$

$$\Psi(\zeta, z) = \frac{1}{z\varepsilon_2(\zeta)}\sum_{n=0}^{\infty}(-z)^n\prod_{i=0}^{n}\frac{\varepsilon_2(\zeta - i)}{1 - z\varepsilon_2(\zeta - i)} - \frac{1}{z} \quad [f_1(t) = 1 - e^{-t},\ R(\zeta) < 0,\ |z| \leq 1].$$

Dans le premier cas (X_n poissonniens) on obtient en vertu de (11) :

$$(12) \quad p(t) = \varpi(t) - \iint_{00}^{x_1 + x_2 \leq t} d\varpi(x_1)\,d\varpi(x_2) + \ldots - \ldots \quad \left[\varpi(t) = \int_0^t e^{-cx} d\exp\left(c\int_0^x f_1(\tau)d\tau\right)\right]$$

et pour les probabilités $\tilde{p}_n(t)$ de n enr. pendant $(0, t)$ (le compteur étant « libre » au début) il vient (¹), (²) : $\sum_{n=1}^{\infty} x^{n-1}\tilde{p}_n(t) = C_q e^{qt} c/(c + q)[1 + (1 - x)\Psi(-q, 1)]$.
Au cas où $\mathrm{Prob}(T_0 < t) = f^*(t) \neq f_1(t)$, on remplacera $\Phi(0, q, z)$, dans (9), par

$$\frac{1}{1 + \Psi(-q, 1)}\int_0^{\infty} \exp\left[-qt - ct + c\int_0^t f_1\tau(d\tau)\right] cf^*(t)\,dt.$$

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Oscillation du mercure dans un tube en* U. *Influence de la capillarité.* Note (*) de Mme **Aubert Huetz** et M. **Jacques Huetz**, transmise par M. René Thiry.

Le mouvement libre est amorti par la viscosité et par des phénomènes superficiels. Aux faibles amplitudes, les cercles de raccordement mercure verre restent fixes; les déformations de la membrane capillaire entraînent une augmentation de la pulsation. Aux grandes amplitudes, on retrouve la valeur classique. Pour les amplitudes intermédiaires, la période croît avec l'amplitude tandis que l'amortissement décroît.

La théorie des oscillations libres d'un liquide pesant et visqueux dans un tube en U vertical a été récemment développée par Valensi, Vogel, Zerner,

---

(¹) D'après W. Feller, *Courant Anniversary*, Vol., 1948, p. 105-115 [équat. (12)].

(²) Notons que récemment, M. J. M. Hammersley (*Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 49, 1953, p. 623-637) a construit la f. g. correspondante dans le cas d'une courbe fermée recouverte au hasard par des arcs de longueurs aléatoires.

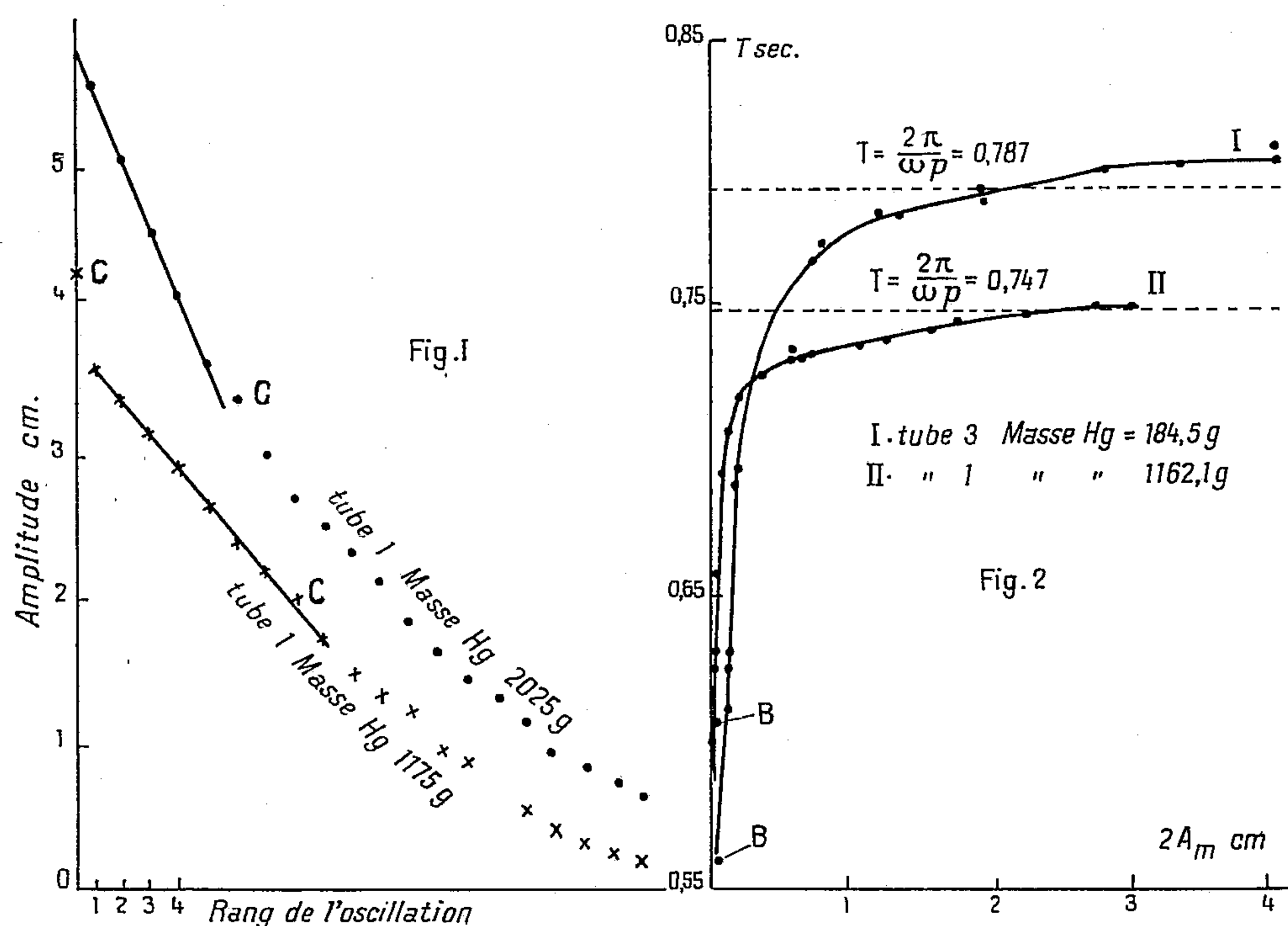
(*) Séance du 1er février 1954.

Von Karmann et Mlle Clarion [1]. Nous signalerons ici l'influence des phénomènes superficiels, qui, habituellement négligeables dans le cas des amortissements visqueux moyens ou forts, prennent une importance prépondérante pour des colonnes courtes de grand rayon et des valeurs très faibles de la viscosité cinématique comme c'est le cas du mercure. Ces effets semblent avoir été peu étudiés jusqu'ici.

Les observations et les courbes ci-dessous ont été obtenues pour des colonnes de mercure tridistillé contenu dans des tubes de pyrex propres de diamètre interne :

	Tubes			
	1.	2.	3.	4.
Ø (mm)................	19,85	10,32	7,50	2,44

Les deux branches parallèles étaient réunies par un demi-tore de 65 mm de rayon.



1. La figure 1 est le lieu des élongations maxima en fonction du temps et est obtenue à partir d'enregistrements photographiques des oscillations libres sur

(1) VALENSI et VOGEL, *Pub. Scient. Techn. Minis. Air*, Paris, n° 212; J. VALENSI et Mlle CLARION, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1138; J. VALENSI, Mlle CLARION et F. ZERNER, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2001; J. VALENSI et Mlle CLARION, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 555; Mlle CLARION, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1926; F. ZERNER, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 110; VON KARMAN et J. VALENSI, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 105.

film à déroulement continu en éclairage stroboscopique. Cette courbe est du reste très voisine de l'enveloppe des courbes élongation-temps plus habituellement employée. Les points tels que C ne rentrent pas dans la limite des erreurs expérimentales et semblent correspondre à des transitions entre différents types de perturbations produites par les extrémités.

2. La figure 2 donne la période en fonction de l'élongation maxima A_m du sommet du ménisque et est obtenue, pour deux cas différents de rayon et de longueur, sur une colonne auto-entretenue par impulsions suivant une technique décrite par l'un de nous ([2]). On observe expérimentalement que, pour une amplitude suffisamment faible du sommet du ménisque, les bords restent immobiles. Les points B, dont les déterminations sont très imprécises, correspondent à ce collage des cercles de raccordement sur le verre. Le dispositif d'entretien n'introduit théoriquement pas de perturbations appréciables par rapport au mouvement libre d'une première pseudo-période, tant que l'écoulement visqueux peut être assimilé à un déplacement avec couche limite, ce qui est justifié pour $\mathcal{V} > 200$; on caractérise avec Valensi-Vogel le mouvement par le paramètre de similitude $\mathcal{V} = R^2 \omega_P/\nu$ ou $\omega_P = \sqrt{2g/l}$ (l longueur moyenne de la colonne, ν viscosité cinématique).

On peut du reste vérifier par l'expérience cette prévision théorique :

α. en construisant directement les courbes de la figure 2 pour la première pseudo-période d'un mouvement libre avec une amplitude initiale imposée égale à l'amplitude repérée A_m et une vitesse initiale nulle; la précision obtenue sur la durée d'une seule pseudo-période est médiocre; encore faut-il, ce qui est le cas, que les deux courbes correspondant à l'oscillateur libre d'une part et à l'oscillateur auto-entretenu d'autre part, coïncident à ce degré de précision;

β. l'oscillateur auto-entretenu doit aussi avoir le même amortissement que l'oscillateur libre. On mesure la quantité d'énergie délivrée par impulsion et nécessaire à l'entretien sur une amplitude déterminée A_m. Passant de là aux amortissements, on obtient les valeurs directement mesurées sur oscillations libres d'amplitude initiale égale.

Dans une prochaine publication, nous tenterons d'interpréter ces faits expérimentaux.

ASTROPHYSIQUE. — *Résultats d'observations photométriques de la lumière du ciel nocturne.* Note de M. **Daniel Barbier**, présentée par M. Jean Cabannes.

Divers résultats partiels sont déjà connus sur les corrélations entre les intensités des diverses radiations constituant la luminescence du ciel nocturne : entre la raie rouge de l'oxygène et la raie D du sodium [J. Dufay

([2]) Mme Aubert-Huetz, *Annales de Chronométrie*, 7, 1953, p. 106.

et Tcheng Mao Lin (1)]; entre la raie verte de l'oxygène et le spectre continu [D. Barbier, J. Dufay et R. C. Williams (2)]; entre la raie verte de l'oxygène et les bandes d'Herzberg [D. Barbier (3)] entre la raie verte et les radiations bleues [D. Barbier (4)]. Plus récemment Berthier (5) a annoncé la corrélation des bandes de OH et de la raie D.

Un nouveau photomètre, qui sera décrit ailleurs, a été installé en juillet 1953 à l'Observatoire de Haute-Provence. Il permet la photométrie précise en huit couleurs, isolées par des filtres convenables, de la région du pôle qui bénéficie du fait que l'intensité de la lumière extraterrestre y est sensiblement constante. Quelques observations comparatives effectuées au zénith permettent l'estimation de l'intensité de la lumière extraterrestre au pôle et l'étalonnage absolu.

Certains résultats ont déjà été obtenus.

a. L'étude de la covariation (6) des différentes variations montre qu'elles se répartissent en deux groupes :

Groupe A : raie [OI] 5577, spectre continu, bandes de Herzberg, radiations bleues. Groupe B : Bandes de OH, raies D du sodium, raies rouges de l'oxygène (ces dernières seulement pendant une partie de la nuit).

Il arrive parfois que les groupes A et B soient couplés, c'est-à-dire que l'ensemble de leurs radiations soient covariantes. Ceci a été très fréquemment réalisé en novembre 1953.

b. Au cours d'une même nuit, en général, la corrélation entre deux radiations d'un même groupe est extrêmement étroite, il y a presque proportionnalité. Il en est souvent de même pour les quelques nuits d'une même période d'observation (nouvelle Lune). De mois en mois le coefficient de proportionnalité entre les radiations change; les variations les plus apparentes sont les suivantes : raie verte/autre radiation du groupe A; raies D/bandes de OH.

c. L'intensité de la raie rouge de OI est proportionnelle à l'intensité des bandes de OH pendant une grande partie de la nuit. Si l'on retranche l'intensité de cette composante de l'intensité totale, il reste une deuxième composante dont la variation change de mois en mois.

Août : décroît jusqu'à 1 h, ensuite nulle (7). Septembre : décroît jus-

(1) *Ann. de Géoph.*, 3, 1947, p. 153.
(2) *Ann. d'Astroph.*, 14, 1951, p. 399.
(3) *Ann. d'Astroph.*, 16, 1953, p. 96.
(4) *Ann. d'Astroph.*, 17, 1954 (sous presse).
(5) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 263.
(6) Nous prenons ce mot dans l'acceptation suivante : deux radiations sont covariantes lorsque les maxima et les minima d'intensité ont lieu aux mêmes instants.
(7) On ne peut certifier encore que le mot « nulle » utilisé dans cette description ne signifie en réalité « très petite ».

qu'à 23 h 30 m, ensuite nulle. Octobre : décroît jusqu'à 23 h, nulle qu'à 2 h, croît jusqu'à la fin de la nuit sans atteindre la valeur de début. Novembre : faible au début de la nuit, s'annule de 21 h à 2 h, croît jusqu'au matin et dépasse la valeur du soir (décembre : observations incomplètes). Janvier : assez analogue à novembre. Février : décroissance jusque vers 23 h, nulle jusqu'à 2 h puis croissance jusqu'à atteindre la valeur du début de la nuit.

Certains des aspects des variations pré et post-crépusculaires de la raie rouge ont déjà été observés par C. T. Elvey et A. H. Farnsworth (8) et par J. Dufay et Tcheng-Mao-Lin (9).

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Généralisation de la méthode de factorisation de Schrödinger*. Note de M. **Williams Laskar**, présentée par M. Francis Perrin.

Récemment, Infeld et Hull (1), dont les travaux ont été exposés par M. Michel Cazin, on étendu à six formes de $r(x, m)$ une technique initialement iudiquée par Schrödinger (2) pour la factorisation des équations de la Physique Mathématique se présentant sous la forme $\{[d^2/dx^2]+r(x,m)\}y(x,m)=\lambda y(x,m)$.

Il semble possible d'établir la méthode de factorisation sous une forme tout à fait générale par l'application des théorèmes sur les racines des opérateurs hermitiens dans l'espace de Hilbert h que M. Julia (3) a donné dans son cours à la Sorbonne.

Rappelons en effet brièvement qu'un hermitien positif borné K admet une racine carrée hermitienne positive bornée unique H telle que $K=H^2$ et $HppK$. Si $\mathfrak{N}$ est le sous-espace des zéros de K et par suite de H, on aura $\mathfrak{M}=h\ominus\mathfrak{N}=V_1\oplus V_2$, V_1 et V_2 étant deux variétés linéaires fermées complémentaires dans $\mathfrak{M}$, sous-espace des valeurs de H et de K.

Il est toujours possible d'associer à H une racine hermitienne indéfinie $h=\Sigma H$ par toute symétrie Σ dans $\mathfrak{M}$ telle que $\Sigma=P_{V_1}-P_{V_2}$. $\mathfrak{M}$ est invariante par K, H et h. En appelant H_1 et H_2 les opérateurs induits par H sur V_1 et sur V_2 on a

$$h=(P_{V_1}-P_{V_2})H=H_1-H_2;\qquad H=(P_{V_1}+P_{V_2})H=H_1+H_2$$

d'où $H_1H_2=0$. Il en résulte que l'on peut écrire un hermitien positif borné :

$$K=H^2=h^2=H_1^2+H_2^2=(H_1+iH_2)(H_1-iH_2).$$

(8) *Ap. J.*, 96, 1942, p. 451.
(9) *Ann. de Géoph.*, 2, 1946, p. 189.

(1) *Review of Modern Physiks*, 23, n° 1, 1951, p. 21.
(2) *Proc. Roy. Zrish Acad.* A 46, 1940, p. 9; A 46, 1941, p. 143; A 47, 1941, p. 53.
(3) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 707, 829, 1019, 1061, 1465.

On reconnaît alors sous cette dernière forme les opérateurs de Schrödinger, opérateurs non hermitiques mais adjoints l'un de l'autre :

$$\underset{+}{H} = H_1 - iH_2; \qquad \underset{-}{H} = H_1 + iH_2.$$

Ces opérateur linéaires $\underset{+}{H}$ et $\underset{-}{H}$ conservent $\mathfrak{M}$ dans son ensemble et permettent de ramener l'équation $K\psi = \lambda\psi$ dans laquelle K est l'hamiltonien du système, au système linéaire

$$\underset{+}{H}\psi = (H_1 - iH_2)\psi = \lambda\underset{+}{\psi}; \qquad \underset{-}{H}\psi = (H_1 + iH_2)\psi = \lambda\underset{-}{\psi}.$$

les conditions aux limites à imposer aux fonctions d'onde étant évidemment les mêmes dans les deux cas.

Les opérateurs $\underset{+}{H}$ et $\underset{-}{H}$ permettront de décrire toute la variété linéaire fermée $\mathfrak{M}$ à partir des fonctions de bases, origine de la v. l. f. $\mathfrak{M}$., c'est-à-dire des fonctions propres correspondant à la valeur propre d'indice zéro. Les conditions aux limites imposées aux fonctions d'ondes montrent alors dans quel sens doit se faire la progression vers les éléments propres de $\mathfrak{M}$ et, par suite, lequel des deux opérateurs $\underset{\pm}{H}$ à adopter.

Si $\underset{\pm}{H}$ ne dépend d'aucun paramètre, la valeur propre λ ne dépendra que du nombre m qui caractérise la répétition de l'opérateur sur la fonction de base; on obtient alors un ensemble qui peut être figuré par des points représentatifs sur une droite.

Si $\underset{\pm}{H}$, c'est-à-dire si K, dépend d'un paramètre l, à toute valeur de l correspond une suite de fonctions y_n et, par suite, les fonctions propres et les valeurs propres dépendront de deux paramètres l et m; on obtient alors un ensemble figuré par des points représentatifs dans le plan (l, m); les conditions de convergence à l'infini imposées aux solutions acceptables physiquement limitant ces représentations à partir des fonctions de bases : $\underset{=}{H}y_l = 0$.

Si l'on normalise la fonction de base, il suffira de normaliser l'opérateur pour que toutes les fonctions obtenues soient normalisées, l'orthogonalité provenant de ce que ces fonctions appartiennent toutes au sous-espace $\mathfrak{M}$ des valeurs de l'opérateur hermitien K.

Ainsi pour l'oscillateur harmonique, on sera conduit aux polynomes de Hermite au moyen de la fonction de base $e^{-\frac{x^2}{2}}$ et de $\underset{-}{H} = x - (d/dx)$; pour le rotateur sphérique, on sera conduit d'une part aux polynomes de Laguerre au moyen des fonctions de base $re^{-\frac{r}{l+1}}$ et de $\underset{+}{H} = [(l/r) - (1/l)] + (d/dr)$ et d'autre part aux harmoniques sphériques de Laplace $\gamma_l = \sum_{m=-l}^{m=+l} e^{im\varphi} X_{l,m}$, $X_{l,m}$ étant les polynomes associés de Legendre.

Ces fonctions de Laplace seront retrouvées par application à la fonction de base normalisée

$$\varphi_{l,l} = \left[\frac{1.3.5\ldots 2l+1}{2.2.4\ldots 2l}\right]^{\frac{1}{2}} \sin^{l+\frac{1}{2}}\theta$$

de l'opérateur

$$\underset{\pm}{\mathrm{H}} = e^{i\varphi}\left[\left(m+\frac{1}{2}\right)\operatorname{cotg}\theta \pm \frac{d}{d\theta}\right]$$

c'est-à-dire, d'après la méthode indiquée ci-dessus, par l'application de l'opérateur p.

En résumé, la généralisation du procédé vient tout d'abord de ce qu'au lieu de chercher empiriquement les opérateurs $\mathrm{H}_2 = -i(d/dx)$ et surtout $\mathrm{H}_1 = k(x, m)$ qui permettent la résolution de l'équation $\mathrm{K}\psi = \lambda\psi$, on pourra les obtenir rationnellement en fonction de la racine hermitienne positive H de K.

H se détermine en effet à partir de la limite unique vers laquelle converge fortement la suite de Visser $\mathrm{H}_{i+1} = \mathrm{H}_i + (1/2)(\mathrm{K} - \mathrm{H}_i^2)$. D'autre part, on n'est plus limité à une seule variable comme Infeld et Hull.

Signalons que l'invariance de $\mathfrak{M}$ par les opérateurs K, H, h, H_+ et H_- traduit les liens qui unissent les équations linéaires de Dirac et les équations de Gordon-Klein que l'on a pour chacun des $\psi_k (k = 1, 2, 3, 4)$.

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Quantification en mécanique spinorielle.* Note de M. **Alexandre Proca**, présentée par M. Francis Perrin.

1. Pour quantifier la mécanique spinorielle [1], il semble naturel d'imposer aux variables x^ρ et à leurs moments conjugués λ_ρ les conditions de commutation habituelles. Le choix des conditions concernant les autres variables ξ et ξ^+ est facilité, en un sens, par le fait que certaines grandeurs d'univers, en l'espèce le spin et la charge, sont fonctions exclusivement des ξ et ξ^+ et que nous savons à quelles valeurs propres nous devons aboutir.

2. Les composantes du spin s'écrivent (*loc. cit.*; nous avons pris la constante égale à zéro) :

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{ll} \mathrm{M}_1 = \mathrm{S}_{23} = \frac{1}{2}(\ \ \xi_1^*\xi_2 + \xi_2^*\xi_1 - \xi_3^*\xi_4 - \xi_4^*\xi_3), & \mathrm{N}_1 = \mathrm{S}_{14} = \frac{1}{2}(\ \ \xi_1^*\xi_4 + \xi_2^*\xi_3 - \xi_3^*\xi_2 - \xi_4^*\xi_1); \\ \mathrm{M}_2 = \mathrm{S}_{31} = \frac{i}{2}(-\xi_1^*\xi_2 + \xi_2^*\xi_1 + \xi_3^*\xi_4 - \xi_4^*\xi_3), & \mathrm{N}_2 = \mathrm{S}_{24} = \frac{i}{2}(-\xi_1^*\xi_4 + \xi_2^*\xi_3 + \xi_3^*\xi_2 - \xi_4^*\xi_1); \\ \mathrm{M}_3 = \mathrm{S}_{12} = \frac{1}{2}(\ \ \xi_1^*\xi_1 - \xi_2^*\xi_2 - \xi_3^*\xi_3 + \xi_4^*\xi_4), & \mathrm{N}_3 = \mathrm{S}_{34} = \frac{1}{2}(\ \ \xi_1^*\xi_3 - \xi_2^*\xi_4 - \xi_3^*\xi_1 + \xi_4^*\xi_2). \end{array}\right.$$

La charge est proportionnelle à l'invariant $\Omega_1 = -i\xi^+\xi$:

$$\Omega_1 = \xi_1^*\xi_1 + \xi_2^*\xi_2 - \xi_3^*\xi_3 - \xi_4^*\xi_4.$$

---

[1] Voir *J. de Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 65.

En quantifiant, les Ω_i, M_i et N_k deviennent des opérateurs hermitiques. L'ordre des ξ et ξ^* dans un produit partiel reste arbitraire, mais sa modification ne changera que d'une unité au plus les valeurs propres correspondantes.

3. Puisque $\xi^+ = i\xi^*\gamma^4$ est, à une constante près, égal au moment conjugué de ξ, il semble naturel d'admettre entre ξ et ξ^+ des relations de commutation proprement dite, comme en mécanique quantique habituelle. Nous poserons donc, avec $[AB] = AB - BA$:

$$(2) \qquad [\xi_r, \xi_s^+] = i\delta_{rs}, \qquad [\xi_r, \xi_s] = [\xi_r^+, \xi_s^+] = 0,$$

ce qui signifie

$$(3) \qquad [\xi_1, \xi_1^*] = [\xi_2, \xi_2^*] = 1, \qquad [\xi_3, \xi_3^*] = [\xi_4, \xi_4^*] - 1.$$

4. Avec ces conditions, $N_1 = \xi_1^*\xi_1$, $N_2 = \xi_2^*\xi_2$, $N_3 = \xi_3\xi_3^*$, $N_4 = \xi_4\xi_4^*$ sont des opérateurs qui commutent entre eux et dont les valeurs propres sont tous les nombres entiers et zéro. La composante du spin suivant Oz :

$$M_z = \frac{1}{2}(N_1 - N_2 - N_3 + N_4)$$

aura donc comme valeurs propres : 0, 1/2, 1, 3/2, 2, ..., c'est-à-dire celles qu'on doit trouver. Les mêmes conclusions peuvent être obtenues en reliant les expressions (1) aux transformations infinitésimales de l'univers à quatre dimensions. D'une façon plus précise, si l'on pose

$$\begin{aligned}
2A_p &= (M_1 + N_1) + i(M_2 + N_2), & 2B_p &= (M_1 - N_1) + i(M_2 - N_2),\\
2A_q &= (M_1 + N_1) - i(M_2 + N_2), & 2B_q &= (M_1 - N_1) - i(M_2 - N_2),\\
2A_z &= M_3 + N_3, & 2B_z &= M_3 - N_3,
\end{aligned}$$

on aura

$$[A_z, A_p] = A_p, \qquad [A_z, A_q] = -A_q, \qquad [A_p, A_q] = 2A_z.$$

et les mêmes relations pour les B_p, B_q, B_z lesquelles commutent d'ailleurs avec les A. Un raisonnement connu ([2]) permet alors de trouver les valeurs et les fonctions propres de M et N.

En ce qui concerne la charge, ses valeurs propres seront tous les nombres entiers positifs et négatifs 0, ±1, ±2, ... ce qui est parfaitement satisfaisant.

5. Les règles (3) ci-dessus soumettent les ξ, qui sont des spineurs, à des conditions de commutation proprement dite, c'est-à-dire du type AB — BA. Or, la théorie ordinaire de la deuxième quantification associe toujours les spineurs à des relations d'*anti*commutation, pour des raisons qui ont trait à la dépendance entre le spin et la statistique. Il faut rappeler cependant que le rôle des spineurs n'est pas le même dans les deux cas.

([2]) *Cf.* par exemple, VAN DER WAERDEN, *Die Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik*, Springer, p. 84.

Admettons toutefois que nous quantifiions la théorie au moyen d'anticommutateurs, en posant

$$[\xi_r, \xi_s^*]_+ = \delta_{rs}, \qquad [\xi_r, \xi_s]_+ = [\xi_r^*, \xi_s^*]_+ = 0.$$

Dans ce cas, les opérateurs $N_r = \xi_r^* \xi_r$ ont les valeurs propres 0 et 1 et le spin dans une direction donnée $M_3 = (1/2)(N_1 - N_2 - N_3 + N_4)$ ne pourra être égal qu'à 0, $\pm(1/2)$ ou ± 1.

On pourrait en conclure que la théorie, telle qu'elle est présentée (c'est-à-dire dépendant seulement de *deux* spineurs) ne décrit que des particules de spin 0, 1/2 ou 1, autrement dit que *les seules particules fondamentales sont celles ayant un spin égal à* 0, 1/2 *ou* 1, *les autres étant des particules composées.*

Dans ces mêmes conditions, les valeurs propres de

$$\Omega_1 = (N_1 + N_2 - N_3 - N_4)$$

sont égales à 0, ± 1 ou ± 2. Les particules fondamentales seraient donc ou neutres, ou portant une charge positive ou négative, ou enfin *doublement chargées*. Il est curieux de retrouver ainsi une possibilité que Pais avait été amené à prévoir à la suite de sa récente théorie ([3]) et qui est rattachée ici à des propriétés fondamentales de covariance.

Ces résultats ne sont pas confirmés par l'expérience et c'est elle qui en définitive devra guider notre choix entre les diverses possibilités exposées plus haut.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les idées de base de la théorie quantique des champs.* Note de M. **Shimon Yiftah**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans deux Notes précédentes ([1]), nous avons classé les théories physiques selon les constantes fondamentales, chaque théorie étant la théorie des constantes qui la caractérise, et nous avons examiné le problème des champs et leurs sources du point de vue des constantes fondamentales. Dans cette Note nous nous proposons d'examiner les idées de base de la théorie quantique des champs du même point de vue.

La théorie quantique des champs repose sur les trois idées suivantes :

1. Considérer le champ comme un système analogue à un système mécanique de particules à un nombre infini de degrés de liberté.

2. Puisque l'on considère ainsi le champ, le quantifier à l'aide des règles ordinaires de la Mécanique quantique, c'est-à-dire en remplaçant les variables canoniques par des opérateurs hermitiens qui obéissent aux règles habituelles de commutation, qui font intervenir le quantum d'action $\hbar$ ([2]).

([3]) *Progress. Theor. Physics*, 10, 1953, p. 457. *Voir* aussi *Physica*, 19, 1953, p. 869.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 326 et 452.

([2]) $[q_j, q_k] = [p_j, p_k] = 0; \qquad [p_j, q_k] = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk}; \qquad \delta_{jk} = \begin{cases} 1 & j = k \\ 0 & j \neq k \end{cases}$

Autrement dit, de même que les propriétés mécaniques d'un système de particules sont déterminées par l'Hamiltonien du système qui est transposé de la théorie classique et considéré comme opérateur hermitien, les propriétés d'un champ seront aussi déterminées par son Hamiltonien. (ou Lagrangien), et on appliquera des règles de commutation analogues C'est ce que l'on appelle « quantification canonique des champs » (3).

3. Le passage à l'espace des moments pour pouvoir utiliser une décomposition de la fonction ψ en *séries* de Fourier au lieu d'une décomposition en *intégrales* de Fourier. On peut ainsi obtenir une série dénombrable. Pour le faire, on limite les fonctions d'espace par une condition de periodicité dans un volume V de rayon l.

En introduisant cette troisième idée Wentzel dit (3) : « The restriction to periodic field functions can easily be removed by carrying out the limiting process $l \to \infty$. In this way the k-lattice changes into a *continuum*, and the Fourier series become Fourier integrals... *We shall not enter into this*, however ». (C'est nous qui soulignons). C'est justement ce passage, que Wentzel ne veut pas traiter, que nous voulons critiquer.

Or si l'on analyse de près ces trois idées, on s'aperçoit que :

1° Dans la première, on fait la comparaison entre le discontinu et le continu. En disant que le champ (continu) est analogue à un système mécanique de particules (discontinu) à un nombre infini de degrés de liberté, on fait un passage entre un système à N degrés de liberté et un système à ∞ degrés de liberté (le passage $N \to \infty$).

2° Dans la deuxième, on utilise le quantum d'action $\hbar$, en le faisant intervenir dans les règles de commutation d'une manière tout à fait analogue à ce que l'on fait en Mécanique quantique.

3° Dans la troisième, on effectue le passage du continu au discontinu, d'une infinité non dénombrable à une infinité dénombrable.

Or la question qui se pose est la suivante : Est-il légitime de passer d'un système à un nombre fini de degrés de liberté à un système à un nombre infini de degrés de liberté ? Nous pensons que la légitimité de ces *passages du discontinu au continu* ne s'impose pas. A notre avis ces passages sont assez délicats, comme le sont tous les passages aux limites, quand ces limites commencent à toucher l'infini. Aussi, remarquons que si dans la Mécanique corpusculaire la quantification (l'introduction de h) fait apparaître l'aspect ondulatoire des corpuscules, la quantification des champs doit faire apparaître, soi-disant, les « propriétés corpusculaires » du champ.

Considérons la théorie des « lacunes » de Dirac (théorie du positron), théorie qui devait expliquer la difficulté de l'existence des états à énergie négative, difficulté qui ne se manifeste que lorsque l'on fait la théorie

(3) WENTZEL, *Quantum theory of fields*, Interscience, New-York, 1949.

de m, h, c, c'est-à-dire que les phénomènes liés à la création et à l'annihilation des paires sont des effets quantiques relativistes. Cette théorie postule *un nombre infini d'électrons* remplissant tous les états d'énergie négative, c'est-à-dire qu'elle aussi est une théorie à un nombre infini de degrés de liberté, qui conduit aux infinités liées à la polarisation du vide, etc. Si l'on admet, ce qui est admis généralement, que non seulement les électrons mais aussi toutes les particules élémentaires de spin 1/2 obéissent à la théorie de Dirac, on arrive à se représenter un *vide* qui est très bizarre : le vide serait surpeuplé, non seulement d'une *infinité d'électrons* d'énergies négatives, mais aussi d'une *infinité* de neutrinos, de protons, de neutrons, de mésons-μ, etc. Ceci nous amène naturellement à nous poser une question qui paraît très loin de notre point de départ : devons-nous vraiment admettre l'existence d'une *infinité de particules* dans l'univers ? Remarquons que des considérations d'ordre cosmologique (Einstein, Eddington) montrent que ce nombre est certainement très grand, mais pas *infini*.

Il est remarquable qu'il y a dans les théories habituelles deux sortes de divergences : 1° *les divergences classiques* liées à l'électron ponctuel, ayant, du fait qu'il est *ponctuel*, une énergie divergente; 2° *les divergences quantiques* qui apparaissent dès que l'on traite un système à un nombre *infini* de degrés de liberté, liées aux énergies négatives, à la polarisation du vide, etc. Or ce qui paraît paradoxal, c'est que les divergences classiques proviennent du *zéro* (électron ponctuel) tandis que les divergences quantiques proviennent de l'*infini*. *Il faut donc abolir le zéro physique et l'infini physique.* C'est ce qu'essaient de faire les physiciens qui, en Physique classique, ont introduit le rayon de l'électron, et qui, en Physique quantique, essaient d'introduire sous diverses formes une « longueur élémentaire » (pour abolir le zéro physique), et c'est ce qu'essaient de faire les cosmologistes en introduisant un univers fini (pour abolir l'infini physique). Et aussi, c'est ce qu'essaie de faire Eddington, sans le préciser ainsi, en introduisant une métrique basée sur l'incertitude élémentaire σ du repère physique et en essayant de la relier au rayon *fini* R_0 de l'univers d'Einstein. Il n'y aurait ainsi ni zéro physique ni infini physique, sources certaines des fâcheuses divergences.

OPTIQUE. — *Analyse interférométrique du spectre de fluorescence de la vapeur d'iode.* Note (*) de Mme **Catherine Malamond** et M. **Henri Boiteux**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'appareil interférentiel est un étalon Perot-Fabry à couches multiples. Les raies du spectre ne présentent pas de structure hyperfine; la mesure de leur élargissement, dû à l'autoabsorption, permet de calculer un ordre de grandeur pour la probabilité de la transition de l'état excité à un des niveaux de vibration-rotation de l'état fondamental.

(*) Séance du 25 janvier 1954.

Le spectre de fluorescence de la vapeur d'iode excité par la raie verte du mercure ($\lambda = 5\,461$ Å) se compose de plusieurs séries de doublets dont les plus intenses sont distants d'environ 200 cm^{-1}, l'écart entre les composantes étant 5 cm^{-1}. Ces doublets sont dûs à des transitions du niveau de vibration $v' = 26$ de l'état électronique excité $^3\Pi^+_{0u}$(ou O^+_u) aux niveaux $v'' = 0$, 1, 2, ... de l'état fondamental $^1\Sigma^+_g$, les deux composantes correspondant aux transitions de rotation $J' = 34 \rightarrow J'' = 33$ et $J'' = 35$.

A l'aide d'un étalon Perot-Fabry muni de cales de 48 mm et de 96 mm, faites dans de l'invar mis à notre disposition par Monsieur Chèvenard, nous avons cherché à voir si les raies de ce spectre ont une structure hyperfine provenant du moment quadrupolaire des noyaux d'iode; D. H. Rank [1] avec des cales de 21,35 mm n'a observé aucune structure. Chaque lame de l'étalon a été

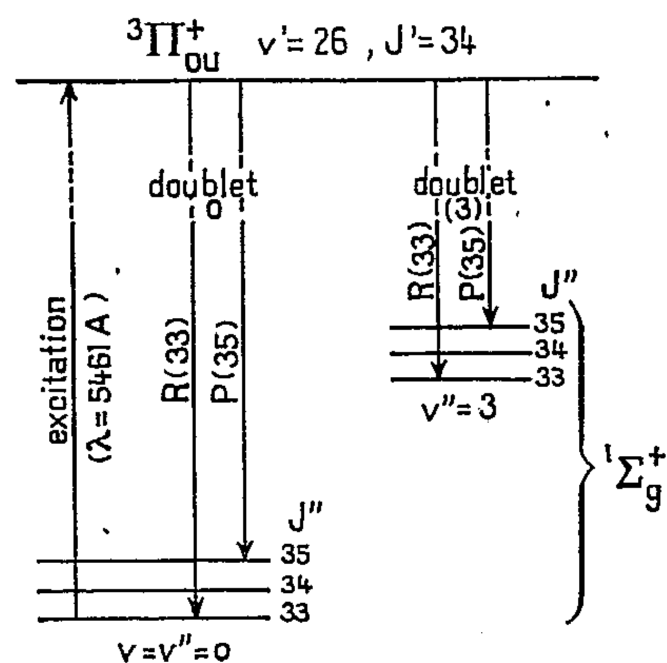


Fig. 1.

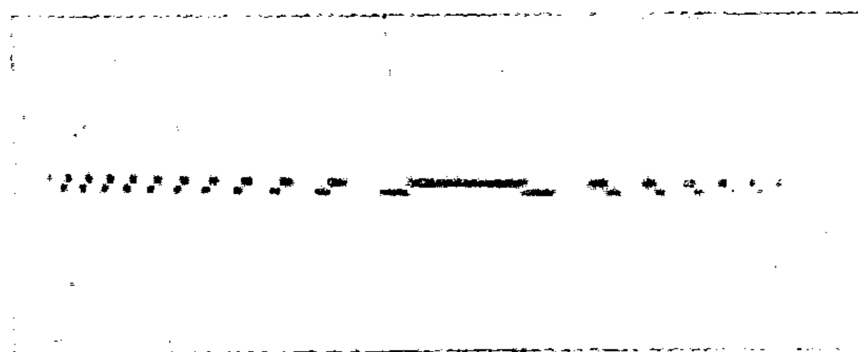


Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma de l'excitation et de la fluorescence de la vapeur d'iode, par la raie verte de Hg ($\lambda = 5461$ Å).

Fig. — Anneaux Perot-Fabry des deux composantes du doublet 3 (cales : 48 mm; pose : 1 h 30 mn; G. : 10).

recouverte de sept couches alternées de sulfure de zinc, cryolithe, par M. P. Giacomo, l'ensemble ayant un facteur de réflexion théorique de 95 % et pratique de 90 % (la différence est dûe aux défauts de planéité des lames) et une finesse théorique de 60 et pratique de 30. Le tube d'iode et l'arc à mercure, placés côte à côte, sont enfermés dans un cylindre de laiton fermé aux deux extrémités, argenté et magnésié à l'intérieur. Les anneaux sont projetés sur la fente d'un spectrographe à trois prismes (dispersion : 33 cm^{-1}/mm) qui sépare les deux composantes de chaque doublet.

L'étude de la distribution d'intensité se fait par photométrie photographique

---

(1) *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1210.

après enregistrement au microphotomètre Chalonge. Nous n'avons observé aucune structure, même avec les cales de 96 mm, qui donnent un ordre d'interférence au centre de 360 000.

La largeur de chaque composante du troisième doublet est de 23.10^{-3} cm^{-1}, après élimination de l'élargissement instrumental ([2]). Or la largeur Doppler prévue pour la température de 350° K est $\delta\nu_D = 14,8.10^{-3}$ cm^{-1}, largeur devant laquelle la largeur naturelle, l'élargissement dû aux chocs et l'élargissement Stark sont négligeables.

On explique l'élargissement observé par l'effet d'autoabsorption qui est important à cause de la longueur de tube irradiée (31 cm). A l'aide des courbes de H. C. Burger et P. H. Van Cittert ([3]), on en déduit le coefficient d'absorption au centre de la raie : $k_0 = 0,1$ cm^{-1} ; k_0 est relié à la probabilité d'émission A de la transition considérée par la relation.

$$A = \frac{k_0}{N} \frac{c\,\delta\nu_D}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \frac{g_1}{g_2} \frac{8\pi}{\lambda_0^2},$$

N, nombre de molécules à l'état inférieur; c, vitesse de la lumière; g_1, g_2, poids statistiques respectivement de l'état final et de l'état excité ; $\lambda = 5\,650$ Å, longueur d'onde de la raie étudiée.

Il y a une grande imprécision sur la valeur numérique de A, provenant principalement de la difficulté de connaître la température exacte de la vapeur d'iode :

$$A = 2.10^5 \text{ s}^{-1} \text{ à } \pm 80\% \text{ près}.$$

On obtient ainsi une limite supérieure de A : en effet, si l'élargissement des raies avait de plus une autre cause que l'autoabsorption, k_0, et par conséquent A, seraient plus petits.

En extrapolant la formule de Rank ([1]), on obtient 95 états de vibration pour l'état électronique fondamental, chacun d'eux permettant deux transitions. Si on leur attribue des probabilités du même ordre de grandeur que celle que l'on vient d'obtenir, la durée de vie de l'état excité est de l'ordre de

$$\tau \sim \frac{1}{190} \cdot \frac{1}{A} \approx 3.10^{-8} \text{ s}.$$

Ce résultat est cohérent avec celui indiqué par P. Pringsheim ([4]) : $\tau < 10^{-6}$ s.

([2]) R. Minkowski et H. Brück, *Z. f. Phys.*, 95, 1935, p. 299.

([3]) *Ibid.*, 51, 1928, p. 638.

([4]) *Fluorescence and Phosphorescence*, Interscience Publishers, 1949, p. 212.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Variations, avec la température et la dilution, des spectres d'absorption infrarouges de composés benzéniques dérivés du phénol.* Note de Mlle **Michèle Neuilly**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les spectres d'absorption infrarouge de composés aromatiques contenant un groupement oxhydrile, permettent, en étudiant leur variation avec la température, de mettre en évidence diverses influences : empêchement stérique, effet de la présence d'halogènes, associations moléculaires.

Dans une Note précédente [1], nous avons mis en évidence les modifications dans le spectre infrarouge d'acides saturés aliphatiques, qui accompagnent le passage de l'état solide à l'état liquide. Avec le même appareillage (Perkin-Elmer 12 C, muni d'un prisme de chlorure de sodium), nous avons étudié quelques composés benzéniques contenant un groupement oxhydrile, donc susceptibles de liaisons inter- ou intramoléculaires. Pour chacun de ces corps, nous avons enregistré, dans le domaine de nombres d'ondes entre 700 et 1600 cm^{-1}, successivement un spectre d'absorption à l'état solide, puis à l'état liquide et en solution, environ normale, dans le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone. En ce qui concerne la position des bandes, nous avons constaté que les spectres des solutions étaient en général très proches de ceux des liquides.

Nous avons étudié trois groupes de dérivés du phénol :

1. Xylénols 3.4, 3.5, 2.4 et 2.6.

2. Composés halogénés : dibromophénol 2.4, dichlorophénol 2.4 et trichlorophénol 2.4.6.

3. Composés nitrés : ortho- et métanitrophénol, méthyl-1 hydroxy-4 nitro-3 benzène, et dérivés dinitrés : méthyl-1 hydroxy-2 dinitro-3.5 benzène, méthyl-1 hydroxy-4 dinitro-3.5 benzène et hydroxy-1 chloro-4 dinitro-2.6 benzène.

L'*étude des xylénols* nous a montré une nette différence dans le comportement, d'une part des composés 2.4 et 2.6, qui portent un ou deux groupes méthyles substitués en ortho par rapport à l'oxhydrile et, d'autre part, les composés 3.4 et 3.6 qui n'en ont pas. Les positions des bandes d'absorption des deux premiers corps ne varient pas dans le passage de l'état solide à l'état liquide. (Il y a exception dans le cas du xylénol-2.4 pour une bande située à 1333 cm^{-1}, dans le spectre du solide, et qui glisse à 1315 cm^{-1}, par fusion du composé.)

---

[1] *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 65.

Au contraire, pour les xylénols 3.4 et 3.5, le passage de l'état solide à l'état liquide s'accompagne de la disparition ou du glissement de plusieurs bandes (variations de 10 à 15 cm^{-1}).

Cette différence s'explique par l'existence de liaisons intermoléculaires dans le cas des xylénols 3.4 et 3.5, ces associations étant rendues difficiles ou impossibles par la présence d'un groupe méthyle en ortho par rapport à OH. Ces résultats confirment les études de Landsberg sur les vibrations ν (OH) des crésols.

L'étude des spectres des trois *composés halogénés*, qui contiennent tous un atome d'halogène en ortho par rapport à OH, conduit au même résultat. En effet, leurs spectres varient très peu. Mais ici l'atome d'halogène empêche les associations intermoléculaires, non seulement par son encombrement, mais encore par l'attraction qu'il exerce sur l'oxhydrile dans la forme *cis*.

Enfin, l'étude des dérivés nitrés nous a conduite à les partager en trois groupes. Les composés, contenant *un groupe nitro en position méta* par rapport à OH, varient comme les xylénols 3.4 et 3.5. Les spectres des composés qui portent *un groupe* NO_2 *en ortho* par rapport à OH, présentent tous une large zone d'absorption, de 1200 à 1400 cm^{-1}, particulièrement marquée à l'état liquide, où la transmission est presque nulle. D'autre part, pour ces corps, nous avons constaté, dans la même région, des glissements de bandes importants par dilution dans le tétrachlorure de carbone (de 20 à 30 cm^{-1}). Enfin les dérivés qui portent *deux groupes nitro en ortho* par rapport à OH présentent aussi une large zone d'absorption au delà de 1250 cm^{-1}, mais ne subissent pas dans leur spectre, de glissements importants par dilution.

Les résultats obtenus, pour le deuxième groupe de dérivés nitrés, semblent en opposition avec l'hypothèse généralement admise d'une seule forme chélatée pour ces corps; la chélation, en effet, ne serait pas détruite par dilution et, dès lors, on ne devrait pas observer de modifications importantes dans le spectre. Il faut donc admettre l'existence dans les solutions à côté de cette forme (forme *cis*), d'une forme *trans*, la forme *cis* chélatée étant prédominante à l'état solide, ainsi que l'indiquent les propriétés chimiques de ces corps. Comme cette possibilité n'existe pas, lorsque les deux positions ortho sont substituées, on s'explique le comportement différent des dérivés du troisième groupe.

Nous espérions, par cette étude, pouvoir mettre en évidence l'existence de la vibration plane du groupement OH, qu'il semble raisonnable de rechercher dans la région 1100-1350 cm^{-1}, mais nos résultats se présentent comme trop compliqués pour conduire à une interprétation unique.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Essai d'interprétation des spectres d'absorption infrarouges d'acides saturés aliphatiques solides et liquides.* Note de Mlle **Claudette Rigaux**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous proposons une interprétation des spectres d'absorption infrarouges d'acides saturés aliphatiques, qui permet d'attribuer la plupart des bandes observées aux vibrations de groupements déterminés (COOH, CH_2, CH_3). Par contre, l'influence de la chaîne aliphatique (vibrations C-C) reste difficile à mettre en évidence.

Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué la multiplication des bandes d'absorption infrarouge entre 700 et 1 800 cm^{-1}, d'acides saturés aliphatiques à chaîne normale, depuis l'acétique jusqu'au pélargonique, qui accompagne le passage de l'état liquide à l'état solide. Nous nous proposons maintenant de montrer qu'il est possible de concevoir, pour ces deux formes, une attribution des maximums observés respectivement aux différents modes de vibration des groupements contenus dans ces molécules (COOH, CH_2, CH_3).

Groupement carbonyle. — On pense que les acides saturés aliphatiques sont sous forme de dimères à l'état liquide. En passant à l'état solide, le spectre présente toujours la bande caractéristique de la vibration de valence $C = O$ autour de 1 700 cm^{-1}. Seul l'acide acétique semble faire exception : le spectre du cristal (à 0°) comporte deux maximums autour de 1 650 et 1 760 cm^{-1} dont la présence laisse supposer qu'il s'est produit, lors de la cristallisation, une modification de l'association, peut-être une transformation du dimère en polymère.

Dans la région de 935 cm^{-1}, les acides, sous les deux états liquide et solide, possèdent une absorption très intense, attribuée, dans les travaux antérieurs, à la déformation gauche de $O — H$ dans les dimères. Cette remarque s'accorde bien avec l'interprétation précédente, suivant laquelle les acides cristallisés sont toujours associés en dimères.

Au voisinage de 1 420 cm^{-1}, les spectres des acides dans les deux états présentent une forte bande, attribuée généralement à une vibration du groupe COOH [superposition des 2 vibrations : $\nu(C — O)$ et $\delta(O — H)$], mais il est possible qu'elle chevauche avec certains modes CH_2 de déformation, perturbés par la présence de $C = O$ voisin comme dans le cas des cétones.

Chaînes aliphatiques. — Nous avons vu [1], que des bandes d'absorption, dont les nombres d'ondes se situent entre 900 et 1 350 cm^{-1}, se modifient considérablement en passant du liquide au solide, et suivent les variations de structure dans les chaînes hydrocarbonées. Nous allons essayer de préciser leurs modes de vibration :

Pour le *groupement* CH_3, on observe une bande autour de 1 470 cm^{-1}, cor-

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 63.

respondant à la déformation non symétrique, peut-être superposée avec certains modes de déformation plane des groupes CH_2, et, d'autre part, autour de 1 380 cm^{-1} un autre maximum pour la déformation symétrique, à la fois dans le liquide et le solide. L'attribution d'autres modes de déformation CH_3 (rocking), vers 1050 cm^{-1}, nous semble moins certaine, étant donné la présence des vibrations de valence C—C dans cette région. Cette zone d'absorption, large dans le liquide, se résout dans le cristal en un certain nombre de composantes, d'autant plus nombreuses que la chaîne est plus longue, et, dans cette région, les spectres des homologues successifs cristallisés se distinguent nettement les uns des autres.

Pour les *groupements* CH_2, on trouve successivement :

1° Les bandes dues aux vibrations de déformation plane (bending) entre 1 420 et 1 460 cm^{-1}, dans le solide et le liquide.

2° Une région complexe 1 150-1 350 cm^{-1} correspondant aux déformations gauches (wagging et twisting) dans le liquide. Lors de la cristallisation, il apparaît plusieurs bandes fines et intenses, à peu près régulièrement espacées, dont le nombre s'accroît avec la longueur de la chaîne.

3° Entre 700 et 900 cm^{-1}, on trouve plusieurs bandes, parmi lesquelles figurent probablement des vibrations de déformation plane (rocking).

Il semble que les *vibrations de valence* C—C, que l'on peut attendre entre 800 et 1 200 cm^{-1} environ, ne donnent lieu qu'à des bandes d'absorption faibles, difficiles à identifier. Elles s'identifieraient d'une manière plus sûre si l'on pouvait remplacer tous les atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium.

EFFET RAMAN. — *État de polarisation des raies Raman de la silice vitreuse.* Note (*) de Mlle **Monique Harrand**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le spectre Raman de la silice fondue, déjà obtenu par plusieurs auteurs, se compose de bandes larges et peu intenses dont j'ai cherché à connaître la polarisation. Sur un montage analogue à celui de MM. Cabannes et Rousset (1), j'ai étudié un bloc de silice de $1 \times 1 \times 3$ cm^3 exempt de bulles.

La figure reproduit l'enregistrement microphotométrique des deux composantes I et *i* (perpendiculaire et parallèle au plan de diffusion) de chaque radiation du spectre, excité en lumière naturelle par la radiation 4 358 Å. On trouve les bandes suivantes :

(*) Séance du 8 février 1854.

(1) *Ann. Phys.*, 19, 1933, p. 229-303.

(2) *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 37, 1953, p. 377-384.

95 cm^{-1}, bande dépolarisée;

275-500 cm^{-1}, bande intense et fortement polarisée avec un maximum à 490 cm^{-1} (un second maximum à 425 cm^{-1}, peu visible, se voit mieux lorsqu'on excite la bande par la radiation 4 046 Å);

595-612 cm^{-1}, bande faible polarisée;

795-826 cm^{-1}, bande d'intensité moyenne formée en réalité de deux bandes, l'une dépolarisée vers 795, l'autre polarisée vers 826;

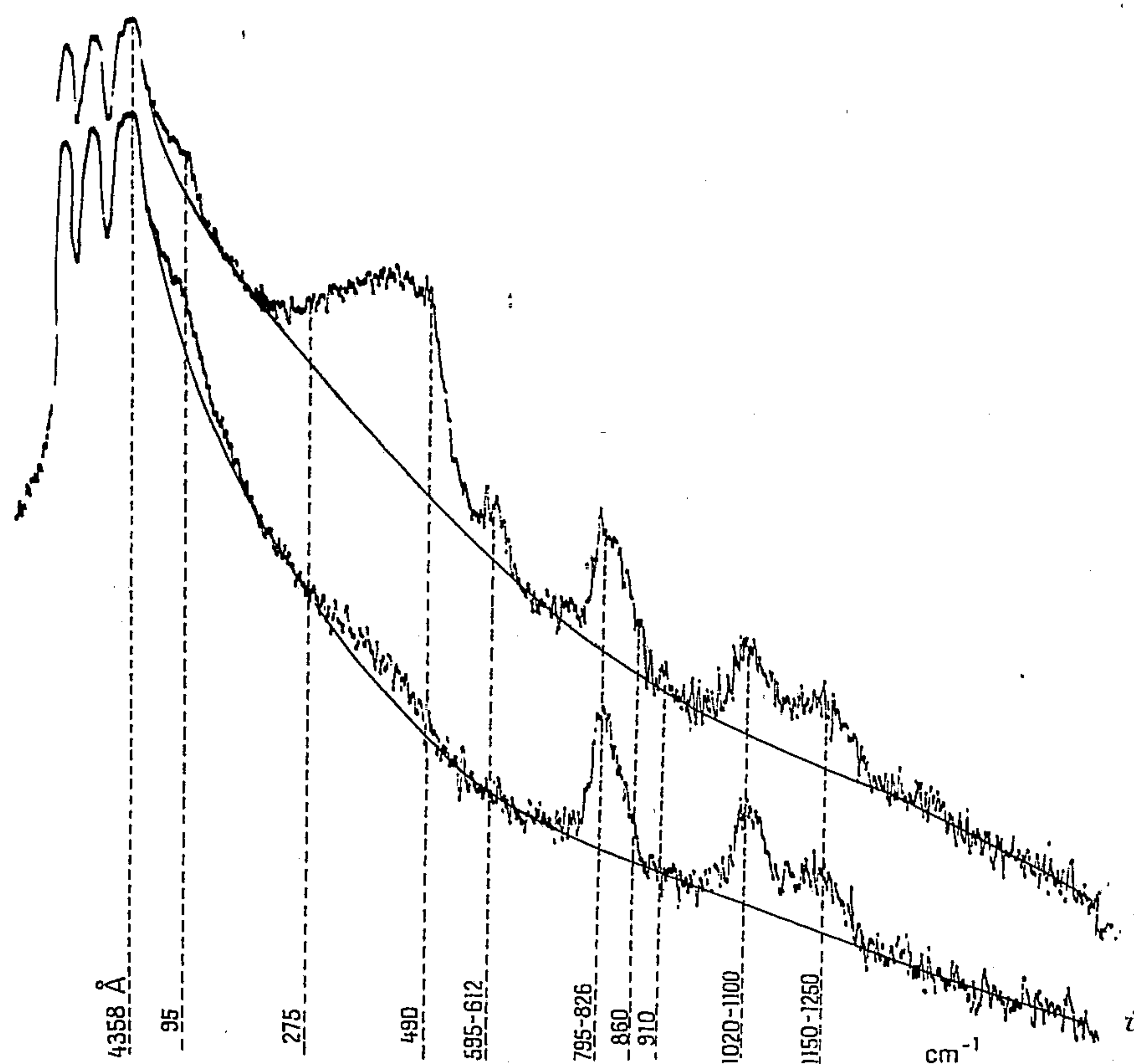
860 cm^{-1} (?), bande très faible dépolarisée;

910 cm^{-1} bande étroite très faible, polarisée;

1 020-1 100 cm^{-1}, bande dépolarisée d'intensité moyenne; maximum à 1 060;

1 150-1 250 cm^{-1}, bande dépolarisée d'intensité moyenne; maximum à 1 200.

(La fente de spectrographe était assez large et couvrait une bande de fréquences de 20 cm^{-1}.)



Au point de vue de la polarisation, les bandes Raman de la silice se partagent nettement en deux groupes : le facteur de dépolarisation est *très*

faible pour les bandes 275-500 et 595-612 cm^{-1} ; il est au contraire *très voisin de* 1 pour les bandes indiquées comme dépolarisées.

La grande bande polarisée 275-500 paraît correspondre à plusieurs raies du quartz. Elle a d'ailleurs été résolue par R. S. Krishnan (2) qui l'avait excitée par la radiation ultraviolette 2 536 Å. Le maximum qu'on observe dans cette bande à 490 cm^{-1} correspond à la raie polarisée 466 cm^{-1} du quartz α et à la raie 452 cm^{-1} du quartz β. Les bandes de la silice vitreuse à 95, 800, 1060 et 1200 cm^{-1} ont leur correspondant dans les spectres des quartz α et β.

Les ressemblances entre les spectres Raman de la silice vitreuse et de la silice cristallisée font penser qu'il y a dans le verre de silice un certain ordre local analogue à celui des variétés cristallines mais sans la même régularité, les distances et les angles variant autour d'une position moyenne [étude aux rayons X (3)]. L'apparition des bandes à 600 et 910 cm^{-1}, qui ne se trouvent pas dans le quartz, semble d'ailleurs indiquer une symétrie locale différente de celle du quartz et qui se rapproche peut-être de celle de la cristobalite, comme le montre l'étude des spectres infrarouges (4); mais le spectre Raman de cette variété de silice, poudre cristalline fine, est difficile à obtenir. Le spectre que j'ai obtenu [par la méthode des poudres (5)] ne m'a donné qu'une raie moyenne fine à 470 cm^{-1} et deux bandes très faibles à 105 et 150-200 cm^{-1}.

Dans toutes ces variétés de silice on retrouve une raie forte, polarisée, entre 450 et 490 cm^{-1} ; la fréquence varie peu quand on passe du quartz de symétrie D_3 ou D_6 (α ou β) à la cristobalite qui appartient au groupe T; elle persiste dans la silice fondue au voisinage de cette fréquence mais en s'élargissant par suite des irrégularités du réseau. Si, pendant la solidification du liquide, les atomes n'ont pas eu le temps de s'ordonner complètement avant que la viscosité ne devienne trop forte pour empêcher leurs déplacements, on a le corps vitreux dans lequel apparaît la trace d'un réseau cristallin mal formé. Il est d'ailleurs probable que la largeur des bandes Raman du verre de silice varie avec la manière dont le refroidissement a été mené. Ce serait à vérifier.

Si la diffusion Raman de la silice amorphe paraît faible par rapport à celle de la silice cristallisée, c'est que l'intensité de chaque raie Raman s'étend sur une large bande spectrale : par suite des irrégularités du réseau, au lieu d'une fréquence bien définie on a une suite de fréquences de part et d'autre d'une fréquence moyenne.

---

(3) B. E. Warren, *J. appl. Phys.*, 13, 1942, p. 602-610.

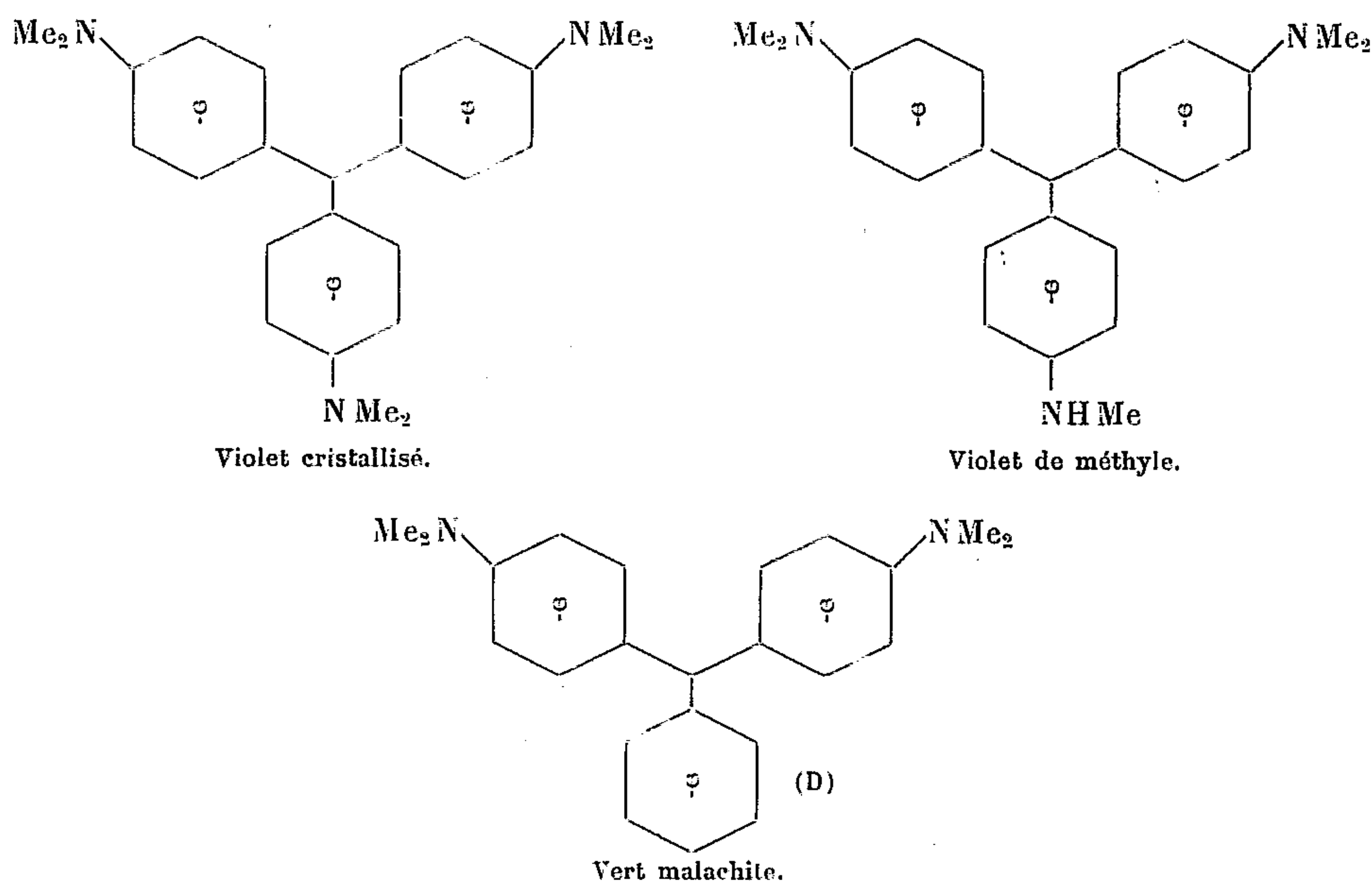
(4) I. Simon et H. O. Mc Mahon, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 23-30.

(5) J. Cabannes, R. Lennuier et M. Harrand, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 301; M. Harrand, *J. Phys. Rad.*, 9, 1948, p. 81.

FLUORESCENCE. — *Absorption et fluorescence du violet cristallisé, du violet de méthyle et du vert malachite.* Note (*) de Mlle **Élisabeth Laffitte** et Mme **Yvette Dubreuil**, présentée par M. Jean Cabannes.

Pour ces trois colorants, la théorie du modèle métallique permet de retrouver avec une bonne approximation les maxima d'absorption des bandes ultraviolettes à partir de la fréquence mesurée de la bande visible; mais sous sa forme habituelle, cette théorie ne permet pas de retrouver la valeur de p_0 pour des molécules dont la symétrie électronique élimine *a priori* l'hypothèse d'un oscillateur linéaire unique.

Le violet cristallisé, le violet de méthyle et le vert malachite dérivent du triphénylméthane.



Violet cristallisé. Violet de méthyle.

Vert malachite.

1. Résultats expérimentaux. — *a. Absorption.* — Nous avons déterminé les maximas d'absorption en solution solide dans le plexiglass (bandes visibles), puis en solution dans la monochlorhydrine du glycol (bandes ultraviolettes et bandes visibles) : ces dernières ont la même fréquence dans le plexiglass et dans la monochlorhydrine. Dans le tableau ci-dessous, nous avons reporté les longueurs d'onde (en mμ) des maximas d'absorption.

Violet cristallisé	595	306	256
» de méthyle	585	306	250
Vert malachite	630 (430)	321	285

Comme G. N. Lewis, D. Lipkin et T. Magel (¹), nous trouvons que la bande

(*) Séance du 8 février 1954.

(¹) *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1774.

visible du violet cristallisé présente un épaulement du côté des faibles longueurs d'onde : cet épaulement correspond à un second maximum en 557 mμ. D'après ces auteurs, cette seconde bande doit être attribuée à un stéréoisomère, non fluorescent, en faible quantité; les bandes ultraviolettes correspondantes n'étant pas décelables, nous avons utilisé par la suite la seule bande visible 595 mμ.

b. Fluorescence. — Ces trois colorants ne sont fluorescents qu'en solution solide ou très visqueuse. Incorporés au plexiglass suivant la technique habituelle, ils présentent une vive fluorescence rouge. Nous l'avons excitée par la bande d'absorption contiguë située dans le jaune orangé; dans ces conditions, les oscillateurs d'émission et d'absorption sont confondus.

Nous avons déjà vérifié (2), (3) qu'en incorporant nos colorants au plexiglass, la mesure du taux de polarisation donne directement la polarisation fondamentale p_0. Rappelons que p_0 est lié à la forme des oscillateurs d'absorption et d'émission qui interviennent dans le processus de la fluorescence.

Voici les valeurs de p_0 que nous avons obtenues : violet cristallisé 0,32; violet de méthyle 0,40; vert malachite 0,49 (4).

2. Interprétation. — *a. Absorption.* — Dans la théorie du modèle métallique sous sa forme primitive (5), [comme nous l'avons déjà utilisée pour un autre groupe de colorants (6)], nous avons calculé les longueurs d'onde des maximas d'absorption ultra violets à partir de la valeur expérimentale du premier maximum d'absorption (bande visible); nous avons obtenu (en mμ) :

Violet cristallisé.............	322	276
» de méthyle...........	317	272
Vert malachite...............	341	292

L'écart maximum entre les valeurs calculées et mesurées est de l'ordre de 20 mμ ce qui est une concordance acceptable.

La bande 430 mμ du vert malachite, que la théorie ne prévoit pas, est une bande « extérieure » analogue à celle que nous avons déjà trouvée dans la fluorescéine et dans la rhodamine B (6) et que Nikitine et El Komoss (7) signalent également dans la rosamine. Cette bande est liée à la présence du noyau benzénique substituant (D) et elle s'explique par l'interaction de ce noyau avec la chaîne des électrons métalliques de l'autre partie de la molécule. Cette bande extérieure est absente dans les deux autres colorants; dans ces

(2) Mlle E. Laffite, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 812.
(3) Mlle E. Laffite, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 424.
(4) S. Nikitine, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 614.
(5) Mlle E. Laffite, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 36.
(6) S. Nikitine et S. G. El Komoss, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 279.
(7) Les valeurs déjà publiées par l'un de nous (*Comptes rendus*, 232, 1951, p. 812) relatives au violet cristallisé et au violet de méthyle et obtenues sans appareil dispersif étaient plus élevées en raison de la diffusion parasite résiduelle.

deux molécules en effet, chacun des noyaux benzéniques porte en para un groupement amine qui doit constituer une extrémité de chaine métallique; aucun des noyaux benzéniques ne saurait être assimilé à un substituant par rapport à la chaîne métallique constituée par le reste de la molécule.

b. Fluorescence. — D'après nos valeurs expérimentales de la polarisation fondamentale p_0, on doit prévoir : 1° pour le vert malachite, un oscillateur linéaire ($p_0 \simeq 0,5$); 2° pour les deux autres colorants, un oscillateur plus isotrope et dont l'anisotropie diminue quand on passe du violet de méthyle ($p_0 = 0,40$) au violet cristallisé ($p_0 = 0,32$).

Pour le vert malachite, on peut appliquer le modèle métallique sous sa forme initiale avec l'approximation habituelle pour la forme du potentiel, approximation qui conduit à un oscillateur linéaire.

Pour les deux autres colorants, cette approximation n'est sûrement plus valable; leur symétrie électronique (en accord avec l'absence de bande extérieure) conduit à envisager plusieurs trajets simultanés pour les électrons métalliques.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Amélioration des performances d'un accélérateur linéaire par un groupement des électrons avant l'injection.* Note de M. **Moreno Papoular**, présentée par M. Louis de Broglie.

On considère le groupement des particules d'un faisceau par modulation sinusoïdale des vitesses. On étudie l'application d'une telle modulation aux électrons entrant dans un accélérateur linéaire et ses effets sur le spectre énergétique et l'intensité du faisceau de la sortie.

I. Dans le but de faire pénétrer le maximum d'électrons dans l'accélérateur avec la phase initiale optimum, on envisage de moduler sinusoïdalement en vitesse le faisceau sortant du canon. Si le rassembleur est assez court, on peut dans les calculs, appliquer la correction classique qui consiste à multiplier la tension appliquée, $u \sin\omega t$, par le facteur $\sin(\theta/2)/(\theta/2)$, θ étant l'angle de transit du rassembleur. Les vitesses des particules injectées étant assez grandes il faut utiliser les formules de la relativité pour obtenir la relation entre les variations de vitesse v et de chute de potentiel V. On trouve

$$\frac{dv}{v} = \frac{1}{2V}\,2\left(\frac{1}{\beta^2} - 1\right)\left(1 - \sqrt{1-\beta^2}\right)dV = \frac{\alpha\, dV}{2V}.$$

Si u est assez petit, on peut écrire $u \sin(\theta/2)/(\theta/2) \sin \omega t = dU$. En comparant avec la relation classique, on voit que la correction relativiste consiste à multiplier la tension appliquée par un second facteur $\alpha = f(\beta)$ (*fig.* 1). Finalement, aux facteurs α et $\sin(\theta/2)/(\theta/2)$ près, on peut utiliser les relations classiques de la modulation de vitesse pour tracer les courbes $i = f(t)$ où i est le courant instantané pénétrant dans l'accélérateur à l'instant t. Quand le degré

de rassemblement K est supérieur à 1, ces courbes présentent deux pics séparés par un intervalle Δt_e tel que

$$\omega\Delta t_e = 2\left(\arc\cos\frac{1}{K} - \sqrt{K^2-1}\right) \quad (\textit{fig. } 2).$$

L'intégration graphique de $i=f(t)$ montre que, pour grouper le plus d'électrons possible dans un intervalle $\Delta\varphi_i$, il faut prendre K tel que $\omega\Delta t_e = \Delta\varphi_i$. La dispersion des vitesses dans les paquets ainsi constitués n'est pas supérieure à $\Delta v/v = K/\omega\tau_0$, τ_0 étant le temps moyen de transit dans l'espace de glissement; celui-ci devra donc être le plus long possible, ce qui présente l'avantage supplémentaire de réduire la tension nécessaire au rassembleur. Normalement dv/v ne dépasse guère quelques centièmes.

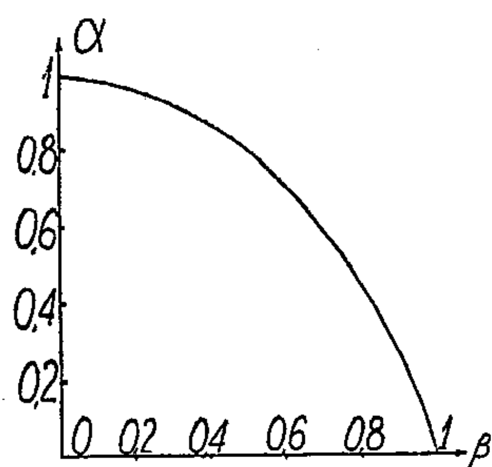


Fig. 1.

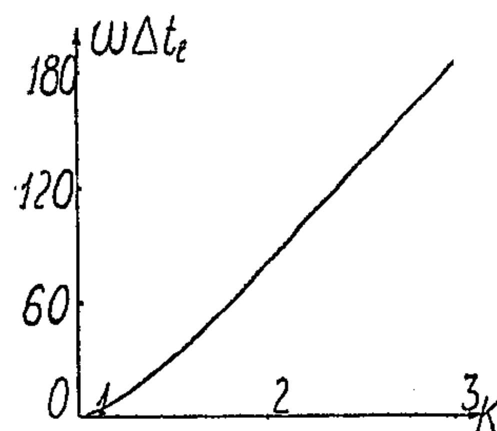


Fig. 2.

2. Considérons maintenant l'effet du groupement sur le faisceau de sortie d'un accélérateur long dans lequel la vitesse de l'onde H. F. est égale à celle de la lumière. E. L. Chu a montré [1] que dans ce cas, les phases d'entrée et de sortie φ_i et φ_f d'une particule sont liées par la relation

$$\cos\varphi_f = \cos\varphi_i - C\sqrt{\frac{1-\beta_{e0}}{1+\beta_{e0}}},$$

C, constante dépendant du champ accélérateur, $c\beta_{e0}$, vitesse d'injection et $\varphi = 0$ correspondant au nœud de l'onde H. F. Si l'on fait $C\sqrt{1-\beta_{e0}}/\sqrt{1+\beta_{e0}} = 1$, il y a un léger groupement spontané en phase et en énergie, autour de l'électron pour lequel $\varphi_i = 0$ et l'énergie de sortie maximum. C'est autour de cet électron qu'il faut constituer les paquets. En supposant que l'accélérateur soit assez long pour qu'on puisse écrire que l'énergie de sortie est proportionnelle à $\sin^2\varphi_f$, nous avons calculé que

$$\frac{\Delta E}{E_{max}} = 1 - \sqrt{1 - 4\sin^4\frac{\varphi_i}{2}},$$

où ΔE, différence entre l'énergie de sortie de l'électron de phase initiale φ_i et celle E_{max}, correspondant à $\varphi_i = 0$.

(1) *Techn. Rep. Stanford Univ.*, **140**, mai 1951.

On en déduit que 26 % de tous les électrons injectés sans groupement préalable acquièrent une énergie qui ne diffère pas de plus de 5 % de E_{max}. Or un degré de rassemblement préliminaire $K = 2$ permettrait de porter cette proportion à 80 %. De plus, dans l'accélérateur classique, 50 % des électrons injectés ne sont même pas accélérés. Avec un groupement préalable $K = 2$, cette proportion serait réduite à 10 %.

3. Ainsi la modulation de vitesse permet d'augmenter le courant de sortie et la finesse du spectre énergétique. Cependant, elle entraîne, par définition, une dispersion de vitesse. Nous avons calculé qu'une dispersion de vitesse $\Delta\beta_{e0}/\beta_{e0}$ entraînait, pour des électrons de même phase initiale φ_i une dispersion d'énergie de sortie :

$$\frac{E(\varphi_i}{\Delta E(\varphi_i)} = \frac{\Delta\beta_{e0}}{1-\beta_{e0}^2}\,\frac{2\sin^2\frac{\varphi_i}{2}}{1-4\sin^4\frac{\varphi_i}{2}} = \gamma\,\frac{\Delta\beta_{e0}}{1-\beta_{e0}^2}$$

γ varie de 0 à 1 quand φ_i passe de 0 à $\pm 68°$. Si les paquets sont étroitement groupés autour de $\varphi_i = 0$ et si $\beta_{e0} \leqq 0,7$, $\Delta E/E$ ne dépassera pas $\Delta\beta_{e0}$. Ainsi pour des paquets d'une largeur de 90° avec $\beta_{e0} = 0.5$ et $\Delta\beta_{e0}\beta/_{e0} = 2\,\%$, on trouve $(\Delta E/E)_{max} = 0,6\,\%$. Quant à la correction relativiste nécessaire, elle n'est pas très importante tant que la tension d'injection est inférieure à 100 kV ($\beta_{e0} < 0,6$ et $\alpha > 0,7$). Si le champ HF dans le tube accélérateur n'est pas assez intense, la tension d'injection doit être supérieure. Le groupement doit alors être effectué sous une faible tension et les électrons accélérés par la suite uniformément jusqu'à la valeur désirée.

4. Le groupement préalable des électrons dans un accélérateur à vitesse de phase variable a été également envisagé. Il entraîne là aussi une amélioration importante. Une étude expérimentale a été faite dans ce cas. Nous en exposerons les résultats dans une prochaine publication.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Application de la séparation électromagnétique des isotopes à l'étude de la transition isomérique de* 390 keV *du technetium.* Note de M. **René Bernas**, Mlle **Jacqueline Beydon** et Mme **Lily Papineau**, présentée par M. Francis Perrin.

On a effectué la séparation isotopique du technetium produit par bombardement d'une cible de molybdène avec des deuterons de 6,7 MeV. L'étude du rayonnement émis par les isotopes de masses 92, 93 et 94 conduit à attribuer définitivement à ^{93}Tc une transition isomérique M 4 de 390 keV.

Dans un travail assez récent (1), Easterday et Médicus proposent d'attribuer à $^{93}Tc^{50}_{43}$ la transition isomérique M 4, de période 43,5 mn, qui était attribuée

(1) Easterday et Medicus, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 752.

précédemment à ^{92}Tc [2]. Ils fondent cette conclusion sur les seuils de réactions ^{92}Mo (d, n), ^{92}Mo $(d, 2n)$, ^{93}Nb $(\alpha, 4n)$, ^{93}Nb $(\alpha, 5n)$, mais la considèrent eux-mêmes comme insuffisamment acquise.

Il est intéressant de procéder à une identification plus certaine de ce nombre de masse : en effet, si c'est 92, il s'agit d'un des rares cas de transition M 4 observée dans un noyau impair-impair (*cf.* ^{110}Ag). Si c'est 93, l'allure du graphique tracé par Goldhaber et Hill [3] (espacement des niveaux $p_{1/2}$ et $g_{9/2}$ en fonction de N, pour une valeur donnée impaire de Z) se trouve fortement modifiée pour le technetium.

Méthode employée. — Nous avons procédé à l'identification du nombre de masse par séparation isotopique du technetium.

Les opérations effectuées sont les suivantes :

1° *Irradiation* sur sonde pendant une heure d'une cible de molybdène métallique par les deutérons de 6,7 MeV du cyclotron du Collège de France.

2° *Séparation chimique* molybdène-technetium, réalisée en 15 mn par distillation fractionnée des chlorures sous vide.

3° *Séparation isotopique* (30 mn), le chlorure de technetium étant introduit dans la source d'ions du séparateur d'isotopes précédemment décrit [4], et chauffé à 550° C sous courant de chlore (quelques centimètres cubes par heure). Un faisceau d'ions auxiliaire de molybdène non irradié permet de localiser au collecteur le point d'impact des isotopes du technetium.

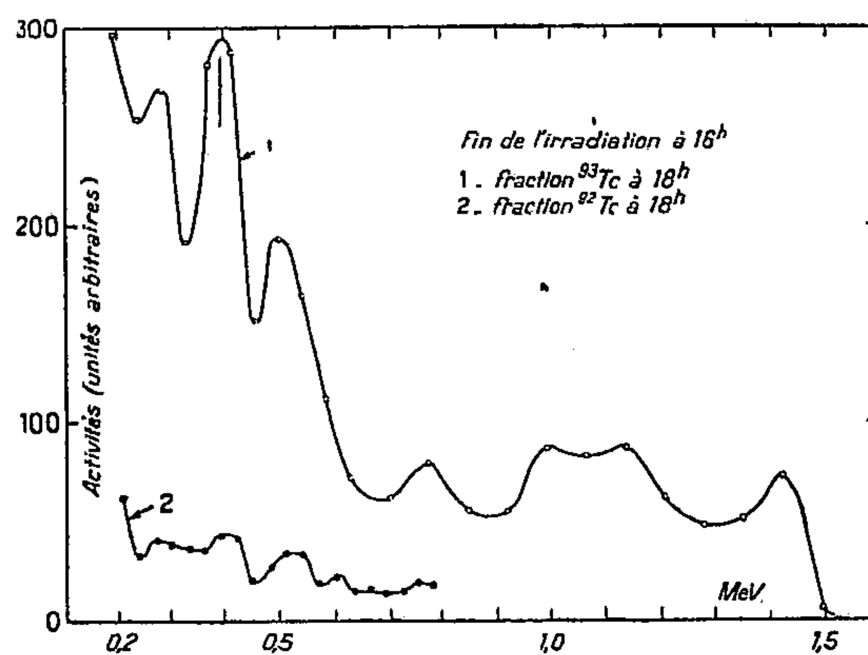


Fig. 1.

4° *Étude du rayonnement γ des cibles* correspondant aux nombres de masses 92, 93 et 94, disposées chacune devant un compteur à scintillations

(2) Medicus, Preiswerk et Scherrer, *Helv, Phys. Acta*, 23, 1950, p. 299.

(3) *Rev. Mod. Phys.*, 24, 1952, p. 179.

(4) R. Bernas, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 34.

suivi d'un sélecteur d'amplitude à dix canaux (ces détecteurs ont été, au préalable, étalonnés l'un par rapport à l'autre en amplitude et en rendement). La raie de 390 keV ne fut détectée de façon appréciable que dans la cible 93, ainsi qu'en témoigne la figure 1 (cette cible émet aussi le rayonnement de l'état fondamental de ^{93}Tc, de période 2,7 h).

La qualité de la séparation isotopique a pu être vérifiée par ailleurs en mesurant l'activité de ^{99}Tc présente dans les cibles correspondant aux deux masses voisines : les activités de cet isotope mesurées aux masses 98, 99 et 100 sont dans les rapports 250/6000/300.

5° *Étude de la décroissance* de la cible 93, suivie pendant 3 h environ.

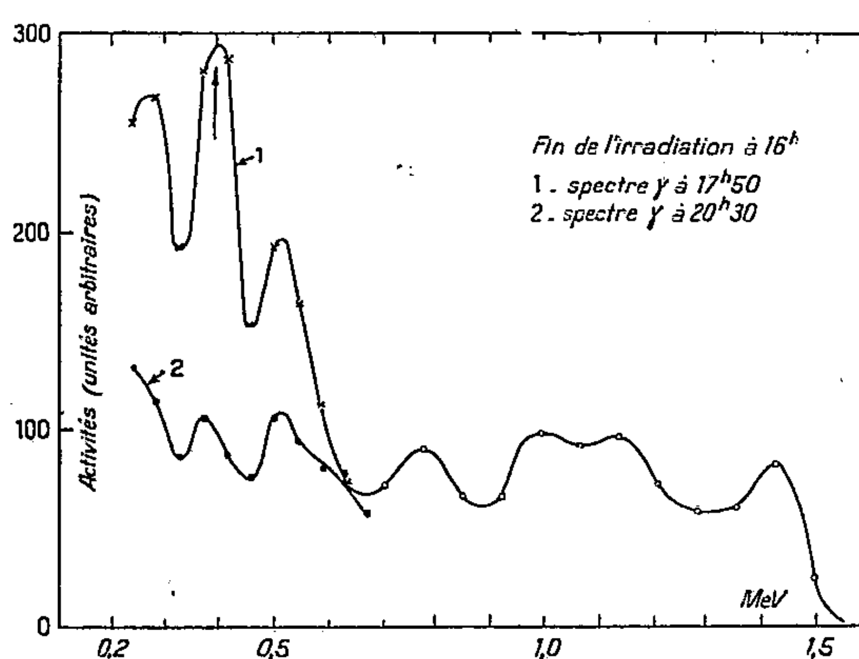


Fig. 2.

La figure 2 représente deux des spectres obtenus au début et vers la fin des mesures. Une méthode d'analyse (5) de ces spectres γ a permis de déduire, de chacun d'eux, un nombre proportionnel à l'intensité de la transition de 390 keV : la période ainsi obtenue est de l'ordre de 40 à 50 mn. Par ailleurs, la transition de 390 keV avait été observée au spectromètre β, avant séparation isotopique, sous forme d'électrons de conversion, avec une période de 44 mn : il s'agit donc bien de la transition dont nous avions pour but d'identifier le nombre de masse.

Remarques sur ce résultat. — Si l'état fondamental de ^{93}Tc est un état $g_{9/2}$, le technetium ne s'accorde pas avec les conclusions empiriques de Goldhaber et Hill ($p_{1/2} - g_{9/2}$ minimum pour 50 neutrons).

Par contre, si c'est un état $p_{1/2}$, on retrouve grossièrement l'allure des graphiques obtenus pour $Z = 39$ et $Z = 41$. Il est d'ailleurs à noter que l'ordre des niveaux $p_{1/2}$ et $g_{9/2}$ n'est pas établi avec certitude pour ^{95}Tc et ^{97}Tc.

(5) C. LEVI et L. PAPINEAU, non publié.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les états stationnaires des systèmes chimiques et les relations réciproques de Gibert.* Note de M. **André Péneloux**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Les auteurs qui ont voulu appliquer la thermodynamique des processus irréversibles aux phénomènes chimiques ont été forcés, afin de pouvoir utiliser les relations réciproques de L. Onsager ([1]), de poser en principe que les vitesses des réactions chimiques étaient des fonctions linéaires homogènes des affinités, ce qui s'écrit dans le cas de n réactions indépendantes :

$$v_i=\sum_{j=1}^{n} a_{ij}A_j \qquad (1\leqq i\leqq n), \tag{1}$$

avec les relations d'Onsager :

$$a_{ij}=a_{ji} \tag{2}$$

Les relations (1) peuvent être établies rigoureusement pour des transformations au voisinage de l'équilibre ($A_1=A_2=\ldots=A_n=0$) ([2]), ([3]), mais leur validité générale reste douteuse. Les relations réciproques de R. Gibert ([4]), plus générales que celles d'Onsager, permettent d'appliquer les méthodes de la thermodynamique des processus irréversibles aux systèmes chimiques dans lesquels les affinités ne sont pas toutes voisines de zéro.

En supposant que les réactions chimiques soient les seuls phénomènes irréversibles, ce qui implique une température uniforme, les relations de Gibert s'écrivent

$$\left(\frac{\partial v_i}{\partial \frac{A_j}{T}}\right)=\left(\frac{\partial v_j}{\partial \frac{A_i}{T}}\right) \tag{3}$$

Elles sont applicables à des transformations qui sont des suites continues d'états permanents.

Si nous supposons que tous les facteurs dont dépendent les vitesses de réaction sont maintenus constants à l'exception des « forces » A_i/T, nous pouvons écrire en désignant les dérivées partielles par L

$$dv_i=\sum_{j=1}^{n} L_{ij}\, d\frac{A_j}{T} \qquad (1\leqq i\leqq n). \tag{4}$$

([1]) *Phys. Rev.*, 37, 1931, p. 405; 38, 1931, p. 2265.
([2]) Prigogine, Outer et Herbo, *J. Phys. Colloid Chem.*, 52, 1948, p. 321.
([3]) M. Manes, L. J. E. Hofer et S. Weller, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1355.
([4]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2145.

Considérons un état permanent particulier, noté par l'exposant (°) et développons les vitesses de réaction en série de Taylor

$$v_i = \sum_{j=1}^{n} L_{ij}^0 \frac{A_j}{T} + v_i^0 - \partial_i^0 + \alpha_i \qquad (1 \leqq i \leqq n) \tag{5}$$

avec

$$\partial_i = \sum_{j=1}^{n} L_{ij} \frac{A_j}{T} \qquad (1 \leqq i \leqq n) \tag{6}$$

et l'on a

$$\alpha_i^0 = 0, \qquad (d\alpha_i)^0 = 0 \qquad (1 \leqq i \leqq n) \tag{7}$$

La vitesse de production d'entropie

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} \frac{A_i}{T} v_i \tag{8}$$

a pour différentielle, en tenant compte des relations (3), (4) et (6)

$$d\sigma = \sum_{i=1}^{n} (v_i + \partial_i)\, d\left(\frac{A_i}{T}\right). \tag{9}$$

Nous allons discuter les conditions dans lesquelles on peut avoir un état stationnaire autre que l'état d'équilibre dans un système chimique fermé, c'est-à-dire

$$A_i^0 \not= 0; \qquad v_i^0 = 0; \qquad \sigma^0 = 0 \qquad (1 \leqq i \leqq n). \tag{10}$$

Un tel état peut évidemment être considéré comme un état permanent. On a alors

$$(d\sigma)^0 = \sum_{i=1}^{n} \partial_i^0\, d\left(\frac{A_i}{T}\right). \tag{11}$$

Nous allons distinguer deux possibilités, suivant que $d\sigma$ s'annule ou ne s'annule pas en même temps que les vitesses.

Si $d\sigma$ est nul pour toute transformation infiniment petite au voisinage de l'état stationnaire, on a

$$\partial_i^0 = 0 \qquad (1 \leqq i \leqq n), \tag{12}$$

ce qui, d'après les relations (6) n'est possible que si le déterminant des L_{ij} est nul.

Au voisinage de l'état stationnaire, les expressions des vitesses de réaction (5) prennent la même forme que les relations ([1]). La vitesse de production d'entropie est alors une forme quadratique des affinités :

$$\sigma = \frac{1}{T^2} \sum_{i,j=1}^{n} L_{ij} A_i A_j. \tag{13}$$

Le second principe impose :

(14) $$L_{ii} \geqq 0 \qquad (1 \leqq i \leqq n).$$

Si nous faisons subir à l'affinité A_i une variation δA_i, la vitesse correspondante prend une valeur v_i telle que : $v_i \delta A_i = L_{ii}(\delta A_i)^2 \geqq 0$. Le principe de Le Chatelier s'applique à cet état stationnaire, qui est donc stable.

Supposons maintenant que $d\sigma$ ne soit pas nul pour toute transformation au voisinage de l'état stationnaire. Si les expressions des vitesses de réaction (5) donnent une valeur positive à σ pour l'état $[(A_i^0/T) + d(A_i/T)\ (i = 1, 2, \ldots, n)]$ elles lui donnent une valeur négative pour $[(A_i^0/T) - d(A_i/T)\ (i = 1, 2, \ldots, n)]$, ce qui est impossible. Dans ce cas, les dérivées partielles des vitesses par rapport aux affinités doivent donc subir des discontinuités pour cet état stationnaire.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la floculation d'un sol par un mélange binaire d'électrolytes.* Note (*) de MM. **Raymond Amiot**, **Yves Doucet** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Eugène Darmois.

La relation $\Sigma c'_i/c_i = 1$ valable pour les mélanges de sels à formule symétrique est en échec pour les mélanges dissymétriques. Ce qu'on attribuait à un « antagonisme ionique » provient en fait de l'emploi des *concentrations* au lieu des *activités* ioniques.

Les effets, sur des sols hydrophobes électronégatifs, de chaque électrolyte d'un mélange binaire, sont additifs seulement lorsque les ions floculants sont de même valence et l'on a $\Sigma c'_i/c_i = 1$ (c'_i étant la concentration de l'ion floculant dans le mélange et c_i sa concentration floculante individuelle). La non additivité qui caractérise en particulier les mélanges du type (I-I) (I-II) s'exprime par $\Sigma c'_i/c_i > 1$ et est attribuée à l'existence d'un « antagonisme des ions ». Les courbes $c'_1 = f(c'_2)$ ont l'allure caractéristique de celle ci-contre tracée à partir des valeurs obtenues par Freundlich [1] et résultant de l'étude de la floculation d'un sol de As_2S_3 par le mélange NO_3K, $(NO_3)_2Ba$. Le tableau donne les valeurs de $\Sigma c'_i/c_i$ s'y rapportant.

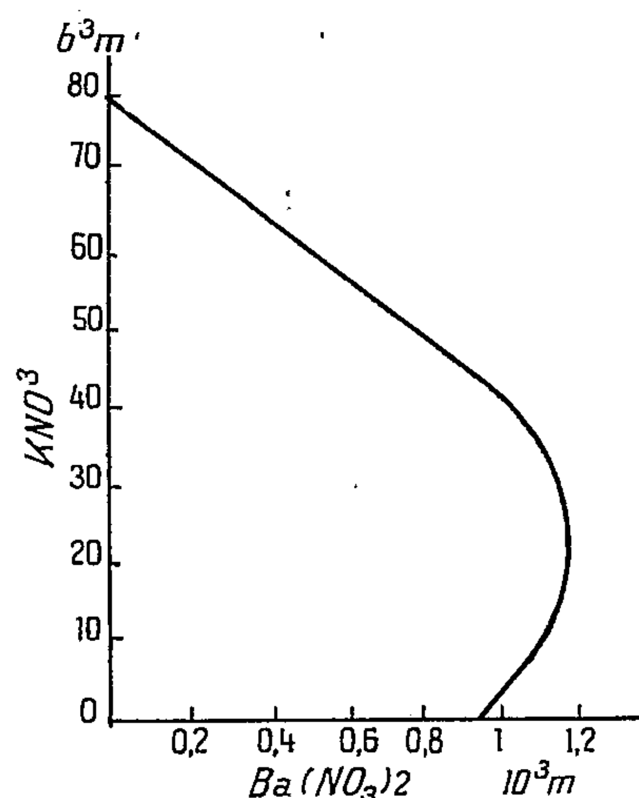
Concentration (millimole/litre).		Activité.			
KNO_3.	$Ba(NO_3)_2$.	KNO_3.	$Ba(NO_3)_2$.	$\frac{c'_1}{c_1} + \frac{c'_2}{c_2}$.	$\frac{a'_1}{a_1} + \frac{a'_2}{a_2}$.
79,1	0	$591,5.10^{-4}$	–	–	–
0	0,96	–	$7,51.10^{-4}$	–	–
71,2	0,21	538,9 »	0,69 »	1,12	1,00
63,3	0,43	485,3 »	1,48 »	1,24	1,01
47,5	0,85	374,9 »	3,30 »	1,48	1,07
39,6	1,06	317,9 »	4,20 »	1,60	1,09
10,4	1,12	91,3 »	6,67 »	1,29	1,04

(*) Séance du 1er février 1954.

(1) Freundlich et Pape, *Z. Physik Chem.*, 86, 1914.

Ces valeurs vont, sans loi apparente de 1,12 à 1,60. Elles s'écartent de l'unité de quantités dépassant nettement les erreurs expérimentales.

Remplaçons la concentration des ions coagulants d'espèce i par leur activité. Soit a'_i cette activité pour un mélange provoquant la floculation du sol et a_i



leur activité pour une solution ne contenant qu'un seul électrolyte et provoquant la floculation du sol, dans les mêmes conditions que précédemment. Le coefficient d'activité f a été calculé par la formule de Debye-Hückel

$$\log f = \frac{-\alpha z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \beta a \sqrt{\mu}}.$$

Les forces ioniques des solutions considérées atteignant presque 0,1 il est nécessaire de faire intervenir le rayon de l'ion. Nous avons pris conventionnellement les rayons cristallographiques.

Le développement en série de l'exponentielle de Debye donne

$$\sum \frac{a'_i}{a_i} = \sum \frac{c'_i}{c_i} + \sum \frac{c'_i}{c_i} f(c_i, c'_i, z_i).$$

Dans le cas des mélanges de type (I — I)/(I — I) le dernier terme est très faible (de l'ordre de quelques millièmes). C'est pourquoi la formule relative aux concentrations s'applique.

Dans le cas des mélanges du type (I — I)/(I — II) les valeurs de z_i et c_i font que ce terme correctif, toujours négatif, n'est plus négligeable. Il peut porter sur quelques dixièmes et rapproche de l'unité la valeur de l'expression c'_i/c_i. C'est ce que montre le tableau ci-dessus. Les valeurs de a'_i/a_i s'échelonnent entre 1,00 et 1,09. Quoique systématiquement supérieurs à l'unité, les écarts constatés restent de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

D'autres applications numériques aussi concluantes ont été faites à partir de

valeurs recueillies dans diverses communications et résultant de l'étude, sur des sols de résine ou de sulfure d'arsenic, de mélanges de nitrates ou de chlorures. Ces résultats seront publiés ailleurs ainsi que ceux provenant d'une étude personnelle de la floculation d'un sol dilué de sulfure d'arsenic (à 0,245 g) par des mélanges de nitrates alcalins et alcalino-terreux, étude faite en caractérisant la floculation du sol comme il a été dit dans une Note précédente ([2]).

Les particularités du phénomène observé ne sont donc pas dues à un « antagonisme ionique ». Elles peuvent s'expliquer, au moins en première approximation, en considérant l'activité des ions coagulants.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des positions du front de précipitation dans le cas de la diffusion plane rectangulaire.* Note (*) de MM. **Jean Salvinien** et **Robert Gaufres**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Nous résolvons complètement ce problème qui intéresse les immunochimistes et dont nous avions déjà donné incidemment une solution partielle.

Dans l'immunochimie par diffusion, les auteurs étudient le nombre, la position et le déplacement des lignes de précipité obtenues en faisant diffuser l'un vers l'autre, dans un gel de gélose, un antigène et l'anticorps correspondant. Les renseignements qu'ils en retirent sont généralement plus qualitatifs que quantitatifs. C'est pourquoi il est intéressant de résoudre les problèmes physico-mathématiques posés par ces diffusions particulières.

Le plus simple de tous est celui de la diffusion plane rectangulaire. Deux réactifs R et R′ diffusent l'un vers l'autre dans une lame plane de gélatine ou de gélose, à partir de deux réservoirs rectangulaires très allongés et rigoureusement parallèles. Nous les choisissons de telle sorte que le précipité P qu'ils donnent en se rencontrant soit insoluble dans un excès de l'un d'eux et ne subisse aucune protection de la part du gel. Les concentrations C_0 et C'_0 de leurs solutions placées dans les réservoirs, sont maintenues constantes. Les conditions à l'origine sont donc celles du problème classique de Stefan. Au bout d'un certain temps t, un front linéaire F_1 de première précipitation apparaît entre les lignes de départ AB et A′B′ des réactifs. Il est évidemment parallèle à ces lignes. En général, le front F de précipitation se déplace à partir de F_1. Il laisse derrière lui une plage de précipité et finit par se fixer définitivement sur une position F_2 qui correspond au régime permanent de la diffusion.

Nous avons déjà signalé ([1]) que la position du front F_2 de régime permanent

([2]) R. Amiot, Y. Doucet et G. Watelle, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1955.

(*) Séance du 8 février 1954.

([1]) Salvinien, Moreau et Gaufrès, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 1.

est définie par la relation

$$(1)\qquad \frac{D}{D'} = \frac{C'_0}{C_0}\,\frac{P_2O}{P_2O'}$$

dans laquelle D et D′ désignent les coefficients de diffusion de R et R′, P_2O et P_2O' les distances de F_2 aux lignes de départ AB et A′B′. Les concentrations C_0 et C'_0 sont exprimées en valences-gramme par litre.

Il s'agit de déterminer la position du front F_1 de première précipitation.

Il est naturel d'admettre qu'au temps précis t où la précipitation commence juste à apparaître, les courbes représentant les concentrations C et C′ des réactifs dans le gel se sont interpénétrées sans se déformer. Cette hypothèse revient à poser, qu'en solution très étendue, la diffusion de l'un des réactifs influe peu sur celle de l'autre. Soit alors l la distance OO′ des lignes origines AB et A′B′, M un point de OO′ situé à la distance $MO = x$ de AB et à la distance $MO' = l - x$ de A′B′. Au temps t et au point M, les concentrations de R et R sont respectivement :

$$(2)\qquad C = C_0(1 - \operatorname{erf} u) \qquad \text{avec} \quad u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

$$(2')\qquad C' = C'_0(1 - \operatorname{erf} u') \qquad \text{avec} \quad u' = \frac{l - x}{2\sqrt{D't}}$$

Leur produit est donc

$$(3)\qquad CC' = C_0C'_0(1 - \operatorname{erf} u)\,(1 - \operatorname{erf} u')$$

Le point P_1 de OO′ où le précipité apparaît en premier lieu coïncide forcément avec le point privilégié M où le maximum de la courbe $y(x) = CC'$ atteint juste le produit de solubilité S du précipité.

Le problème revient donc à déterminer la valeur de x correspondant au maximum de la fonction

$$(4)\qquad Z = (1 - \operatorname{erf} u)\,(1 - \operatorname{erf} u')$$

à un temps déterminé t.

Si les fonctions u et u' sont assez grandes pour que l'on puisse développer en séries les erfs complémentaires en se limitant au premier terme, ce maximum de Z s'obtient lorsque

$$(5)\qquad \frac{D}{D'} = \frac{x}{l - x} = \frac{P_1O}{P_1O'}.$$

La position du front de première précipitation fixée par (5) est indépendante du rapport C_0/C'_0 des concentrations à l'origine.

Rapprochons les formules (1) et (5) qui déterminent les positions des fronts extrêmes F_1 et F_2. Si $C_0 = C'_0$,

$$(6)\qquad \frac{P_1O}{P_1O'} = \frac{P_2O}{P_2O'}.$$

Les deux fronts coïncident quand les concentrations sont équinormales. F reste immobile dès son apparition.

C'est l'expérience qui nous a guidé dans nos calculs.

Si l'on fait diffuser SO_4Na_2 et Cl_2Ba dans un gel de gélatine à 10 %, on fait les observations suivantes :

1° Pour une valeur donnée de l, la position de F_1 est pratiquement indépendante de C_0/C'_0.

2° Lorsque $l \leqq 2$ cm, P_1O/P_1O' reste invariable. C'est précisément le cas où le développement en série est justifié.

3° Si l'on fait diffuser l'une vers l'autre deux solutions équinormales, le front reste fin et fixe. F_1 et F_2 coïncident.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les variations de la vitesse d'absorption de l'eau par les électrolytes aqueux au cours du polissage électrolytique.* Note (*) de MM. **Israël Epelboin** et **Georges W. Kowalski**, présentée par M. Eugène Darmois.

Des mesures hygrométriques et conductimétriques ont montré que l'absorption de l'eau par les solutions aqueuses augmente lorsqu'on effectue un polissage électrolytique ([1]). On montre ici comment la vitesse d'absorption est liée à la tension anodique et à d'autres grandeurs caractéristiques.

Avant d'étudier les variations de la vitesse d'absorption, il faut connaître l'influence que peut avoir l'échauffement du bain au cours de l'électrolyse et s'assurer en particulier qu'il ne peut causer l'accroissement déjà signalé. La vitesse d'absorption de l'eau atmosphérique d'une enceinte fermée peut s'écrire $\alpha = -(\Delta\theta/\Delta\tau)$, θ(en °C) représentant la température du point de rosée de l'atmosphère et τ (en mn) le temps. Nous avons étudié les variations de α en fonction de la température t (en °C) et nous avons choisi la température de fonctionnement dans un domaine où l'on a $d\alpha/dt < 0$. Par exemple, dans les conditions des figures 1 et 2, en opérant dans une enceinte de 8 l, nous avons trouvé $d\alpha/dt = -0{,}01$. Or, le polissage provoque dans la solution perchlorique (*fig.* 1) un échauffement de 2° au plus et, dans la solution phosphorique (*fig.* 2) de 1° au plus, n'entraînant donc qu'une diminution de α en général négligeable. D'autre part, pour éviter un échauffement local, nous isolons l'anode à la surface du bain et nous choisissons sa superficie au moins 100 fois plus petite que celle de la cathode.

Dans de telles conditions, nous avons relevé simultanément en fonction de la tension appliquée U le courant d'électrolyse I, le module Z de l'impédance de la cellule à laquelle on applique un courant alternatif de 0,5 mA et de

(*) Séance du 8 février 1954.

([1]) P. Brouillet et I. Epelboin, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 562.

10 KHz superposé au courant I et la vitesse d'absorption de l'eau α. De plus, pour déterminer le potentiel de contact V_c dû aux anions adsorbés à la surface de l'anode, on coupe instantanément le courant I après chaque mesure à l'aide d'une clef d'électromètre et l'on enregistre la courbe $I = \varphi(U)$ pour $I \to 0$; les courbes obtenues en collaboration avec M. Froment, seront étudiées par ailleurs.

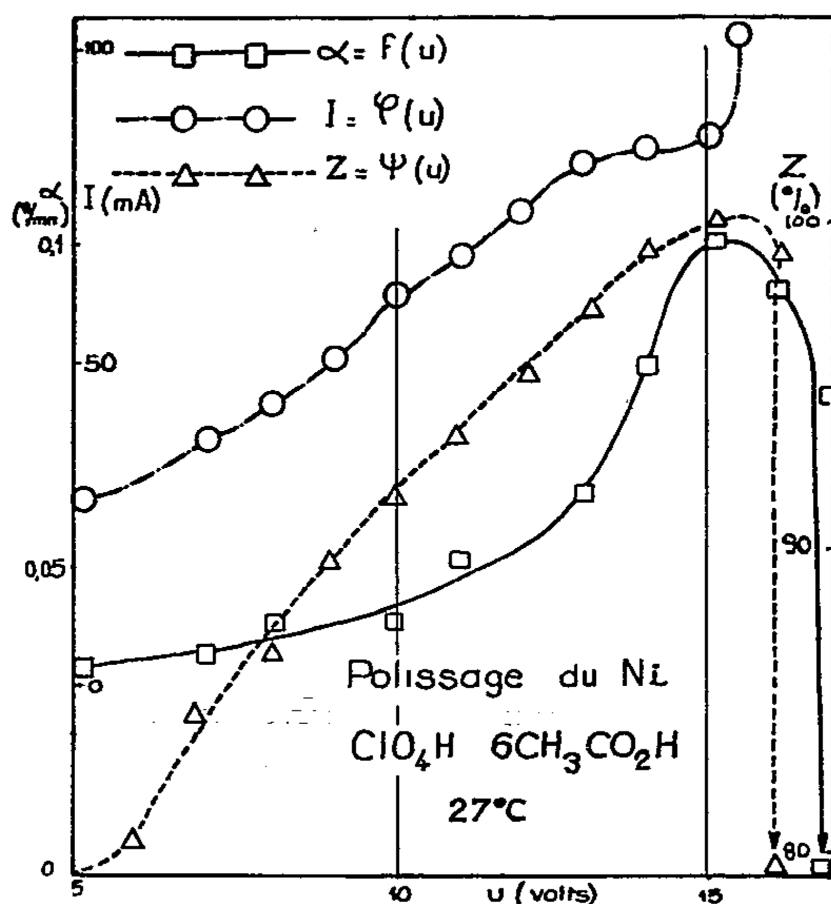


Fig. 1.

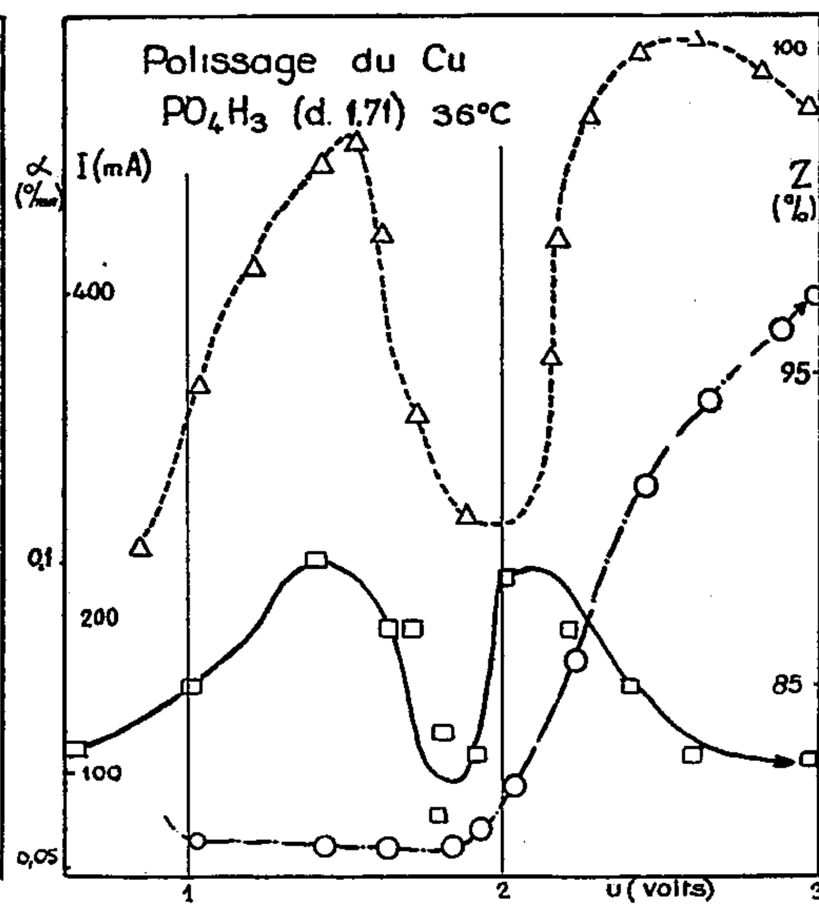


Fig. 2.

D'une façon générale, nous trouvons que les solutions aqueuses acéto-perchloriques donnent des caractéristiques analogues à celles de la figure 1. Non seulement Z présente un maximum à l'extrémité du palier de la courbe I-U, mais α également présente un maximum, presque pour la même valeur de U, seulement décalée de quelques dixièmes vers les tensions plus basses. Pour les tensions supérieures à celle de l'extrémité du palier, les trois caractéristiques s'abaissent considérablement et la tension de contact V_c s'annule. Ce fort abaissement de la vitesse d'absorption pourrait être provoqué par un réarrangement de l'eau libre de l'électrolyte après la disparition de la couche d'ions adsorbés et en tous cas pas par de la vapeur d'eau entraînée au cours du dégagement gazeux. En effet, on constate sur la figure 1 que α diminue de 0,09 entre 16 et 17 V; or, en supposant le dégagement gazeux maximum, c'est-à-dire le métal ne se dissolvant plus et avec une tension de vapeur correspondant à $\theta = 30°$ C α ne diminuerait que de 0,02. Remarquons qu'il s'agit là d'un bain choisi pour sa remarquable stabilité mais contenant une quantité considérable de nickel dissous, ce qui explique pourquoi le palier finit déjà à 15 V.

Avec les solutions phosphoriques, Z et α présentent en général plusieurs maxima. Pour le cuivre par exemple (*fig.* 2), on constate qu'il se produit au

milieu de la caractéristique I — U un maximum très stable de Z et un maximum de α. L'extrémité du palier, c'est-à-dire la tension correspondant au maximum de U/I se traduit par un accroissement de α qui ensuite reste pratiquement constant avec l'acide dilué et diminue avec l'acide concentré (il se peut que cette diminution soit provoquée par l'échauffement du bain ou par un dégagement gazeux plus intense). Le deuxième maximum de Z est très instable. On peut donc supposer que la couche adsorbée n'est pas entièrement détruite et nous l'avons effectivement vérifié en constatant que V_c conserve la valeur qu'il avait pour $(U/I)_{max}$, même lorsque la tension a de beaucoup dépassé ce point. Pour le zinc, une solution contenant 175 cm³ d'acide phosphorique $d = 1,71$ et 25 cm³ d'eau donne également un maximum de Z au milieu du palier (2 V) et à son extrémité (4 V) tandis que α présente des maxima pour 1,2 et 3,5 V. Avec de l'acide phosphorique concentré $d = 1,71$ sans eau, Z ne semble conserver que le maximum correspondant à l'extrémité du palier, mais α conserve ses deux maxima.

Les variations de α semblent donc bien traduire des réarrangements de l'eau libre et ceci peut être utilisé, non seulement pour la régulation du polissage, mais pour avoir des renseignements sur le degré d'hydratation des cations. Par exemple, en utilisant la solution de la figure 1 placée dans des conditions de résorption ($\alpha = -0,1$), nous avons trouvé qu'en polissant à $(U/I)_{max}$ et sous 0,2 A, on a pour Co, $\alpha = 0,22$ et pour Ni, $\alpha = 0,06$; cela montre que le degré d'hydratation du cobalt est plus élevé que celui du nickel, ce qu'avaient déjà montré des mesures conductimétriques.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'impédance des électrodes polarisées.* Note (*) de M. **Philippe Brouillet** et M[lle] **Nicole Boulanger**, présentée par M. Eugène Darmois.

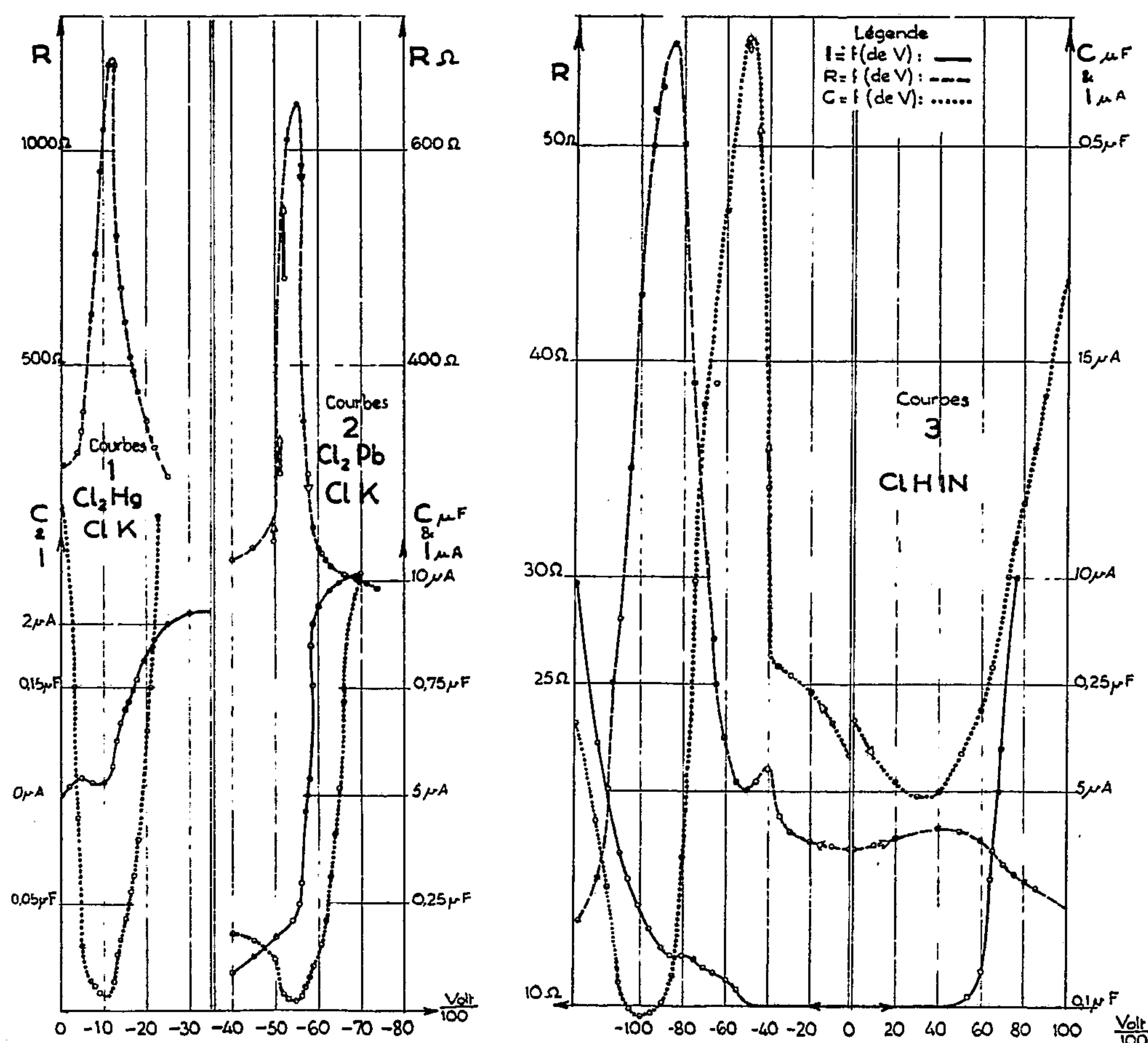
On trouve que l'impédance $Z = R - (j/c\omega)$ d'une électrode polarisée présente au cours de la décharge électrolytique de certains ions (Hg^{++}, Pb^{++}, H^{+}, Cl^{-}) un maximum pour R et un minimum pour C.

On sait (¹) que le relevé de l'impédance d'une cellule de polissage électrolytique a montré que R et C présentaient respectivement un maximum et un minimum pour une même tension appliquée. L'existence de variations simultanées de R et de C ne semble pas limitée à celle d'une couche de diffusion des produits anodiques. En particulier, en étudiant les phénomènes sur une microélectrode de platine, insoluble dans les conditions de l'expérience, nous avons observé de semblables variations de l'impédance en fonction de la tension de

(*) Séance du 8 février 1954.

(¹) I. Epelboin, *J. Chim. Phys.*, 49 C, 1952, p. 214.

polarisation. Les mesures sont effectuées à 10 kHz au pont d'impédance et le courant alternatif de mesure est suffisamment faible pour ne pas perturber les phénomènes à l'électrode.



Courbes 1 : Cl_2Hg M/500 dans Cl K N/10. Courbes 2 : Cl_2Pb M/500 dans Cl K N/10 (on n'a représenté que la portion des courbes comprise entre — 400 mV et — 700 mV. Les flèches indiquent l'évolution avec le temps). Courbes 3 : Cl H I N (les valeurs de R et de C n'étant pas exactement reproductibles, un léger décalage existe entre les deux valeurs de C mesurées pour la polarisation nulle).

1. Afin d'obtenir une définition précise de la caractéristique courant-tension, nous introduisons l'ion actif dans un électrolyte indifférent [KCl(N/10)], comme pour la polarographie avec microélectrode de platine ([2]). En présence de Cl_2Hg(M/500) (courbes 1) le point anguleux de la caractéristique courant-tension se rapporte, pour cette expérience, à une tension appliquée de — 120 m V $\pm$ 5. Précisément à cette tension R et C accusent respectivement un maximum et un minimum très prononcés. Les résultats sont iden-

([2]) KOLTHOFF et LINGANE, *Polarography*, 1, 1952, p. 399.

tiques (courbes 2) lorsque l'on étudie la décharge de l'ion $Pb^{++}[Cl_2Pb(M/500)]$: pour la valeur du potentiel de décharge de cet ion (550 mV), R passe par un maximum tandis que C présente un minimum.

La stabilisation de R et de C, nécessite généralement de 1 à 5 mn. Pour des polarisations voisines du début de la décharge, l'évolution de R et de C peut être beaucoup plus lente. On observe alors que $\partial R/\partial C < 0$ et que les courbes R et C en fonction de V se déforment au cours du temps dans le sens d'un accroissement de leur maximum et minimum respectif.

2. De telles variations de l'impédance existent encore, soit à l'anode, soit à la cathode, au cours de l'électolyse de solutions aqueuses simples ou même de sels fondus. Toutefois, ces variations semblent moins importantes que dans le cas de la polarographie et ne correspondent qu'approximativement à la tension du début de la décharge.

Par exemple avec une microélectrode de platine nous avons étudié le début de l'électrolyse de ClH normal (courbes 3) pour lequel la bibliographie indique (³) un minimum de C du côté anodique. Nous avons confirmé ce minimum de C et comme dans les expériences précédentes, nous observons simultanément un maximum de R. Du côté cathodique, nous trouvons de nouveau un maximum de R pour la décharge due à l'oxygène dissous, la courbe C présente alors un brusque changement de pente. Pour des tensions plus négatives, la décharge de l'hydrogène se traduit par un maximum de R (vers — 0,85 V) alors que le minimum de C est sensiblement décalé (— 1 V).

En résumé, l'existence des maxima de R et minima de C, déjà connue dans certains cas de dissolution anodique, peut être étendue à des cas classiques d'électrolyse. Ce rapprochement permet de présumer que les variations d'impédance reflèteraient des variations de l'accumulation des ions au voisinage de l'électrode. Cette accumulation s'accentuant d'abord avec l'augmentation de la tension, serait ensuite détruite pour le potentiel de décharge de ces ions.

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique des halogénures du type allylique*. Note de M. **Albert Kirrmann** et Mlle **Micheline Peter**, présentée par M. Pierre Jolibois.

La réduction polarographique des bromures d'allyle et de méthallyle est soumise à une investigation systématique. Une onde principale est normale dans le dioxanne à 50 %, anormale dans les mélanges riches en eau. Elle est précédée d'une pré-onde faible, qui semble liée au caractère allylique.

L'accroissement classique de mobilité que donne le type allylique aux dérivés halogénés dans les réactions habituelles de double échange se retrouve dans leur réduction électrolytique. Le fait avait été observé

(³) J. Robertson, *Electrochem. Soc. U. S. A.*, 100, nº 4, 1953, p. 194.

incidemment par V. Stackelberg [1] et par Prévost et Souchay [2]. Nous l'avons soumis à une étude systématique. La présente Note se limite aux bromures d'allyle (I) et de méthallyle (II). Les essais sont faits en milieu tamponné, de préférence dans le dioxanne à 50 % en volumes, à 25°, après addition de gélatine. Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode saturée au calomel et exprimés en valeur absolue.

1. *Onde principale.* — On observe facilement une onde principale, au potentiel de demi-onde E 1/2 très voisin de 1,20 V, très légèrement plus négatif pour I que pour II. Dans le cas de I, ce potentiel augmente légèrement de 1,18 pour pH 5 à 1,27 pour pH 9,3. L'intensité limite I_L est assez nettement proportionnelle à la concentration, sans l'être rigoureusement. Les valeurs indiquées sont celles qui correspondent à la concentration de 10^{-3}. Elles sont proportionnelles à $\sqrt{h}$, *h* étant la hauteur de la colonne de mercure (habituellement à 60 cm). Le coefficient de température de I_L entre 0 et 25° est très voisin de 2 % par degré. Le courant est donc typiquement dû à la diffusion. La valeur de son intensité est très proche de 3 μA/mmol, pour les deux bromures, ce qui correspond à 2 F, comme pour les halogénures saturés.

2. *Influence du solvant.* — L'influence du solvant a été soumise à une investigation attentive, surtout avec le bromure de méthallyle. Des mesures ont été faites dans les mélanges aqueux contenant 2, 10, 20, 30, 40, 50, 60 et 65 % de dioxanne. Avec un même tampon au citrate, le pH apparent, mesuré avec une électrode de verre, varie de 6,15 à 7,50 entre les teneurs de 2 et 65 %. E 1/2 monte dans ce même intervalle de 0,67 à 1,26, ce qui est conforme à des observations faites pour d'autres réductions [3]. L'intensité, $I_L = 0,58$ dans le milieu presque aqueux, monte avec le taux de dioxanne et se stabilise à 2,9 entre 50 et 65 %. Cette variation est tout à fait anormale. Son sens même est opposé à l'effet habituel, lequel s'exprime par une diminution de l'ordre de 1/3, due à la viscosité. La valeur anormalement faible de cette intensité est l'indice de phénomènes complexes dans les solvants fortement aqueux.

Dans l'alcool, entre 2 et 50 %, les effets sont très semblables à ceux du dioxanne, avec une valeur de I_L qui monte de 0,47 à 2,2 A/mmol. E 1/2 est légèrement moins élevé que dans le dioxanne.

Les résultats sont semblables avec le bromure d'allyle. Quand on compare l'alcool et le dioxanne, tous deux à 50 %, la différence de I_L est encore dans le même sens, mais plus forte que dans le méthallyle. Au pH de 7,6,

(1) *Z. Elektrochemie*, 53, 1949, p. 121.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 714.
(3) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 61.

on a 1,46 dans l'alcool et 3,17 dans le dioxanne. E 1/2 est également un peu plus bas dans l'alcool, 1,07 au lieu de 1,18 V.

3. *Préonde.* — L'onde principale, que nous venons de décrire, est précédée d'une préonde, nettement plus faible, et de caractère différent. Son potentiel E 1/2 est proche de 0,15 dans les deux bromures. Sa valeur est constante entre les pH 2 et 5,5. Elle baisse ensuite et passe par un minimum, proche de 0,08 V, au voisinage de la neutralité, pour remonter aux pH 10 ou 11 à la valeur 0,15 et même au delà.

L'intensité est proportionnelle à la concentration. Elle est indépendante de h et son coefficient thermique est de 8,5 % par degré pour II. L'onde est donc manifestement due à un phénomène chimique et non à la diffusion. La valeur de I_L est faible. Pour II elle est de 0,95 au pH 2, mais elle baisse en milieu moins acide pour se stabiliser à 0,6 entre les pH 6 et 10. Pour I, elle est encore plus faible, mais assez constante et égale à 0,23. Elle ne saurait donc exprimer directement le nombre de Faradays d'une électro-réduction.

Pour cette préonde, on a également fait varier la nature du solvant. Pour le bromure II, dans le dioxanne à 20 %, la valeur de E 1/2, voisine de 0,10, présente encore un minimum en fonction du pH. Dans l'alcool à 50 %, les nombres sont très proches de ceux que donne le dioxanne à 20 % ; les intensités sont plus fortes et les potentiels plus faibles que dans le dioxanne à 50 %.

L'anomalie d'une augmentation de I_L avec la teneur en dioxanne, passant de 2 à 50 %, s'observe encore dans la préonde, mais pour les pH élevés seulement. En milieu acide, au contraire, à pH 2,1 diminue depuis 1,42 dans le dioxanne à 20 % jusqu'à 0,98 à 50 %. Ici le rapport des valeurs correspond approximativement à l'inverse de la racine carrée de la viscosité. Pour le bromure d'allyle, la différence est faible entre l'alcool et le dioxanne à 50 %.

La conclusion la plus nette de ces observations est celle-ci : les bromures allyliques fournissent une onde principale très comparable à celle des halogénures saturés, dans la mesure où ses caractéristiques sont connues, mais cette onde est complétée par une préonde qui semble être caractéristique du type allylique.

PHYSICO-CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur la plastification du caoutchouc par les mélangeurs à cylindres.* Note de M. **Eugène Stalinsky**, présentée par M. Pierre Jolibois.

La plastification du caoutchouc naturel est couramment réalisée par les mélangeurs à cylindres. Elle résulte des compressions répétées que subit la

matière par laminage entre les deux cylindres à chaque rotation de ces derniers.

On détermine la plasticité du caoutchouc au moyen du plastomètre Williams par exemple.

Considérons deux mélangeurs de même diamètre dont les cylindres avant effectuent respectivement n et n' tours/minute compris entre 12 et 30. Soient t et t' les temps en minutes nécessaires pour conférer une même plasticité à la charge normale de caoutchouc traitée sur chaque mélangeur.

Nous avons constaté expérimentalement que les temps t et t' exprimés en minutes sont liés par la relation :

(1) $$nt = n't' = \mathrm{N}.$$

D'où

$$t = \frac{\mathrm{N}}{n} \quad \text{et} \quad t' = \frac{\mathrm{N}}{n'}.$$

Il s'ensuit que la durée de l'opération varie en raison inverse de la vitesse du cylindre avant.

En outre, le produit nt représentant le nombre total de rotations N que le cylindre avant doit effectuer pour permettre au caoutchouc d'atteindre une plasticité donnée p, ne dépend que de celle-ci.

Les essais de plastification ont été effectués sur deux mélangeurs industriels dont les cylindres présentaient les caractéristiques suivantes :

Longueur (mm).	Diamètre (mm).	Vitesse cyl. AV. t/mn n.
1 300	500	12,42
1 300	500	17,37

Nous avons traité sur chaque appareil une charge normale de caoutchouc naturel (feuilles fumées n° 2) correspondant à 19 dm^3/m^2 de surface du cylindre avant.

La plastification était effectuée à une température de 60° C.

Dans le tableau ci-dessous figurent les valeurs de t et de $\mathrm{N} = nt$ pour les plasticités comprises entre 5,8 et 3,8.

	$n = 17,37$.		$n = 12,42$.	
Plasticité Williams.	t (mn).	N.	t' (mn).	N.
5,8	–	–	12,5	156
5,4	9,5	165	14	174
5	12,5	216	17,5	218
4,6	15,5	270	22	275
4,2	19	330	28	350
3,8	23	400	34,5	430

Il résulte de l'examen de ce tableau que le nombre N de tours nécessaires pour amener le caoutchouc de la plasticité 5,8 à la plasticité 3,8 est pratiquement indépendant de la vitesse du cylindre avant.

Nous avons vérifié que la relation existant entre p et N est de la forme :

$$p = \frac{K}{\sqrt{N}} + p_0.$$

Dans cette formule, p_o représente la plasticité atteinte pour N très grand. K est une constante.

Nous avons déterminé d'après les données numériques figurant dans le tableau précédent les valeurs des constantes. On a trouvé $p_o = 0,8$, $K = 60$. Les écarts maxima des valeurs de K étant compris entre -2 et $+4$.

En conclusion, on pourra déterminer pour un mélangeur dont le cylindre avant tourne à raison de n /tmn., le temps nécessaire pour effectuer une plastification déterminée d'un poids donné de caoutchouc de composition chimique bien définie.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Matrices complexes à polynomes caractéristiques indépendant des arguments des éléments. Applications à l'étude des propriétés magnétiques de quelques hydrocarbures conjugués.* Note de MM. **René Gouarné** et **Isaac Samuel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par des voies semblables (1), les auteurs ont mis en évidence des conditions suffisantes pour qu'une matrice complexe et la matrice des modules de ses éléments aient le même polynome caractéristique, le nombre des conditions est assez faible pour en permettre la vérification rapide dans les circonstances mêmes où les méthodes précédentes sont utiles.

Soit A une matrice carrée quelconque d'ordre n, à éléments complexes $t_{jk} = T_{jk} e^{i\alpha_{jk}}$ (T_{jk} module de t_{jk} dont α_{jk} est l'argument). Soit $\mathcal{A} = |A - \lambda I|$ et $\mathcal{B} = |B - \lambda I|$ les polynomes caractéristiques de A et de la matrice B des T_{jk} : nous cherchons à caractériser les matrices A telle que $\mathcal{A}$ soit indépendant des α_{jk}. Nous donnons nos démonstrations dans le cas des matrices hermitiques à éléments diagonaux nuls à l'aide de la méthode des polygones (2).

Dans le cas où les éléments sont réels, la méthode en question associe à une matrice la figure suivante : à chaque indice correspond un point, et chaque terme non diagonal et non nul t_{jk} est représenté par le segment joignant les points j et k. L'équation séculaire s'écrit alors

$$(-\lambda)^n - (-\lambda)^{n-2}\Sigma(p_2) + (-\lambda)^{n-3} 2\Sigma p_3 + (-\lambda)^{n-4}[\Sigma(p_2)^2 - 2\Sigma p_4] + (-\lambda)^{n-5}[2\Sigma p_5 - 2\Sigma p_2 p_3] + \ldots = 0.$$

(1) R. Gouarné, *Méthode des cycles de permutations* (inédit).

(2) I. Samuel, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1236.

La signification des symboles est la suivante : $p_2 = t_{jk}t_{kj}$, tandis qu'un pq (pour $q > 2$) est représenté par une ligne brisée de q côtés $a, b, \ldots, q$ et signifie le produit $t_{ab}t_{bc}\ldots t_{qa}$. Dans le cas de matrices complexes, il suffit d'orienter les polygones et de distinguer deux polygones identiques quant au nombre des sommets, mais différents quant au sens, ce qui revient à convenir de représenter par la ligne brisée précédente la somme

$$t_{ab}t_{bc}\ldots t_{qa} + t_{aq}\ldots t_{cb}t_{ba}.$$

Si la matrice est hermétique, les p_2 sont égaux aux produits semblables de la matrice B. Plus généralement, pour qu'il en soit de même du polygone caractéristique, il suffit que les valeurs des pq soient indépendantes des arguments. A deux polygones identiques et de sens inverse correspond la somme

$$t_{ab}t_{bc}\ldots t_{qa} + t_{aq}\ldots t_{cb}t_{ba} = 2\,T_{ab}T_{bc}T_{qa}\cos(\alpha_{ab} + \alpha_{bc}\ldots + \alpha_{qa}).$$

La condition à réaliser est donc que, pour un polygone quelconque, la somme des arguments des termes soit égale à $2k\pi$. Un tel ensemble de conditions est rapidement inutilisable si les polygones sont nombreux, ce qui n'est pas le cas habituel en chimie théorique, au moins dans la technique des orbitales moléculaires. Par exemple, l'étude quantique des courants interatomiques (3) conduit, dans le cas des polyènes, à une matrice dont les seuls termes non nuls sont ceux d'indices $j, j \pm 1$ qui sont de la forme $e^{\pm i\alpha_j}(1 \leqq j < n)$; le polynome caractéristique est un polynome de Tchebycheff de deuxième espèce comme dans le cas du champ nul (4). En bordant une matrice de ce premier type d'ordre $n - 1$ par une ligne et une colonne dont un seul élément est différent de zéro, le $k^{\text{ième}}$ respectivement égal à $e^{\pm i\alpha_k}$, on retrouve encore l'équation valable en l'absence de champ (5)

$P_{n,k} = yP_{n-1} - P_{k-1}P_{n-k-1}$ (avec $y = -\lambda$, tandis que les P sont les polynomes de Tchebycheff précédents). Nous indiquerons ultérieurement des cas plus généraux.

Notons enfin que les conditions satisfaites par les arguments des éléments non nuls sont surabondantes. Donnons seulement un exemple : soit C une partie commune à deux polygones p_1 et p_2, la condition est réalisée par un polygone formé des parties distinctes des polygones précédents dès qu'elle est vérifiée pour chacun de ceux-ci.

---

(3) F. LONDON, *J. Phys. Rad.*, 8, 1937, p. 397.

(4) R. GOUARNÉ, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 844.

(5) R. GOUARNÉ, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 963.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur un ion complexe argent-cyanate.*
Note (*) de M. **Roger Cohen Adad**, présentée par M. Louis Hackspill.

Un ion complexe argent-cyanate $[(OCN)_2Ag]^-$ est mis en évidence dans les solutions d'isocyanate d'argent. La constante de dissociation de cet ion est calculée, ainsi que le produit de solubilité de son sel d'argent.

Une méthode classique de dosage des isocyanates en solution utilise la précipitation par le nitrate d'argent. Ce procédé se justifie dans la mesure où la solubilité dans l'eau de l'isocyanate d'argent est suffisamment petite. Les données bibliographiques relatives à cette grandeur sont pratiquement inexistantes. En cherchant à préciser la valeur de cette solubilité j'ai observé des anomalies qui s'expliquent par la présence, dans la solution, d'un ion complexe.

Les mesures exploitées dans les calculs qui suivent ont été effectuées à la température constante de 30°C.

Appelons μ la concentration totale des ions et α la fraction moléculaire de Ag^+ dans la solution. μ s'identifie avec la force ionique du milieu. En fonction de ces quantités le produit de solubilité S' évalué à l'aide des activités, s'exprime par

$$S' = (OCN^-)f_-(Ag^+)f_+ = \mu^2\alpha(1-\alpha)f_\pm^2, \quad (1)$$

f_- et f_+ représentent les facteurs d'activité des ions OCN^- et Ag^+. Les solutions ont toutes une concentration totale inférieure à 10^{-2}.mol/g/l et on peut attribuer à f_- et f_+ une valeur commune donnée approximativement par la formule

$$-\log f_\pm = 0,51\sqrt{\mu}.$$

Lorsque les proportions relatives de OCN^- et Ag^+ varient, le produit de solubilité calculé n'est pas constant et présente un minimum pour une valeur de α voisine de 0,5. Cette anomalie peut s'expliquer simplement en admettant l'existence d'une combinaison entre les ions OCN^- et Ag^+, donnant naissance à un ion complexe $[(OCN)^x Ag^y]^{(x-y)-}$. Pour calculer x et y, il est commode de s'adresser à une méthode conductimétrique. La conductibilité spécifique des solutions étudiées s'exprime par

$$\lambda = 10^{-3}\sum l_i n_i, \quad (2)$$

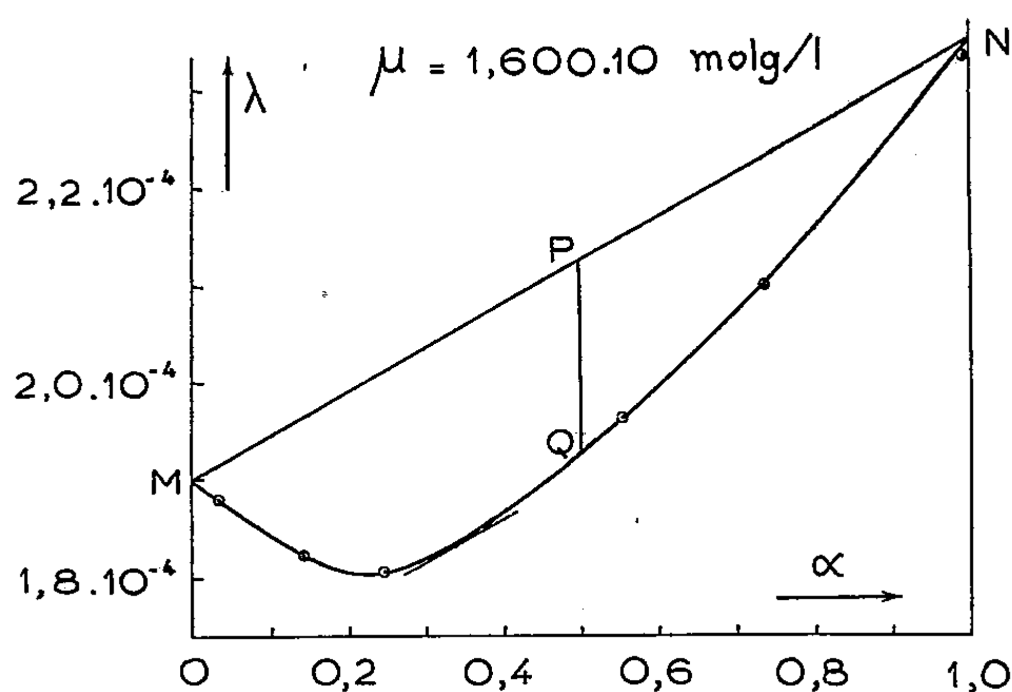
où l_i et n_i représentent respectivement la mobilité et la concentration de l'ion i. L'indice i se rapporte aux ions présents dans la solution : OCN^-, NO^{3-}, Ag^+, Na^+ et c (la lettre c symbolise l'ion complexe.) En exprimant les concentrations

(*) Séance du 1er février 1954.

en fonction de μ et α la relation (2) devient

$$(3)\qquad \lambda = \overbrace{10^{-3}[(l_{NO_3} + l_{Ag})\alpha + (l_{OCN} + l_{Na})]\mu}^{A} - 10^{-3}[xl_{OCN} + yl_{Ag} - l_C]c$$

dans laquelle le premier terme du second membre, A, représente la conductibilité qu'aurait la solution s'il n'y avait pas formation d'une combinaison. Le second terme donne l'écart à l'additivité des conductibilités de OCNNa et NO_3Ag. Examinons le cas d'une solution non saturée en isocyanate d'argent et étudions la variation de λ lorsque le terme μ est maintenu constant, α étant la seule variable (*figure*). La courbe expérimentale présente un minimum. S'il



n'y avait pas combinaison on obtiendrait un segment de droite MN reliant les points obtenus pour $\alpha = 0$ et $\alpha = 1$. L'écart à l'additivité obtenu, ainsi que l'a montré P. Job, est maximum lorsque $\alpha = y/(x+y)$. Cette valeur est obtenue à partir des relations exprimant que α, μ et c sont liés par la loi d'action de masse et que la dérivée de $(\lambda - A)$ est nulle :

$$(4)\qquad \frac{[(1-\alpha)\mu - xc]^x[\alpha\mu - yc]^y f_+^{x+y}}{cf_c} = k \quad \text{et} \quad \frac{d}{d\alpha}(\lambda - A),$$

k est la constante de dissociation du complexe.

Sur la figure, le segment PQ représente l'écart à l'additivité. Il est maximum lorsque la tangente à la courbe est parallèle à MN, ce qui correspond à la valeur $\alpha = 0{,}33$. On en déduit $x = 1$, $y = 2$ et la formule du complexe : $[(OCN)_2Ag]^-$.

L'étude précédente ne permet pas de préciser si le précipité obtenu lorsque la solubilité est satisfaite, est constitué par le sel d'argent de l'isocyanate (OCNAg) ou par celui du complexe $[(OCN)^2Ag]Ag$; mais on peut admettre sans inconvénient, dans le calcul, qu'il s'agit du sel complexe dont le produit de solubilité, évalué à l'aide des activités, s'exprime par

$$(5)\qquad S = \left([(OCN)_2Ag]^-\right)(Ag^+)f_\pm^2,$$

S et S' sont en effet liés par la relation $S' = \sqrt{k}S$.

Pour évaluer k et S j'ai déterminé la solubilité de l'isocyanate d'argent, et j'ai comparé les résultats expérimentaux à ceux déduits du calcul, en utilisant la relation exprimant μ en fonction de α, lorsque la solution est juste saturée. Cette relation s'obtient par combinaison de (4) et (5); elle s'écrit :

$$(6)\qquad (1-\alpha)\mu^2\left[\alpha\left(2+\sqrt{\frac{k}{S}}\right)-(1-\alpha)\right]f_{\pm}^2=\left(2+\sqrt{\frac{k}{S}}\right)^2 S.$$

C'est ainsi que j'ai obtenu à 30° C les nombres

$$k=9,9.10^{-6}\qquad \text{et}\qquad S=2,3.10^{-8}.$$

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la constitution des chlorure, bromure, chromate et sulfate basiques de plomb en milieu alcalin.* Note (*) de M[lle] **Berthe Charreton**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'addition d'un sel neutre de plomb dans une solution alcaline provoque la formation d'un précipité et une diminution du pH de la solution. Si l'on ramène le pH à sa valeur initiale au moyen d'une base forte, la composition du précipité se déduit du rapport des quantités ajoutées de sel et de base. Les chlorure, bromure, sulfate et chromate basiques de plomb sont ainsi étudiés dans un domaine de pH 9 à pH 11,5.

La méthode d'étude des sels basiques insolubles de W. J. Singley et J. T. Carriel [1] permet de calculer la composition des précipités basiques métalliques se formant dans une solution alcaline de pH déterminé. Si l'on ajoute dans une telle solution x équivalents d'un sel M_aA_m, l'addition de y équivalents dc base forte est nécessaire pour compenser la variation consécutive du pH. On peut donc représenter la composition du précipité par

$$\frac{x-y}{ma}M_aA_m,\quad \frac{y}{m}M(OH)_m\quad \text{ou}\quad MA_{\frac{m}{a}},\quad \frac{\frac{y}{x}}{1-\frac{y}{x}}M(OH)_m.$$

S'il existe un sel basique, stable dans un certain intervalle de pH, le rapport y/x reste constant durant cet intervalle et l'indice de basicité du sel basique est égal à $(y/x)/[1-(y/x)]$.

A l'inverse de Singley et Carriel qui appellent sels basiques des composés dont l'indice de basicité n'est pas un rapport simple et peut varier de façon continue, nous préférons réserver ce nom à des composés chimiquement définis.

Nous avons ainsi étudié quels étaient les sels basiques de plomb : chlorure,

(*) Séance du 1[er] février 1954.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 778.

bromure, chromate et sulfate, se formant dans un domaine de pH compris entre pH 9 et pH 11,5.

I. Pour l'étude des chlorure et bromure de plomb nous utilisons la méthode d'opération de Singley et Carriel.

Chlorure tribasique de plomb. — En présence de KCl 0,1 N et à pH 9,85 ou 11,10, l'indice de basicité est 3, même pour des concentrations très faibles en plomb de l'ordre, par exemple, de 5.10^{-4} M.

En l'absence de KCl et dans les mêmes limites de pH, l'indice de basicité n'est égal à 3 que pour des concentrations en plomb supérieures à 5.10^{-3} M. Il semble bien que la présence de l'ion commun Cl favorise la production de sel basique au détriment de l'hydroxyde.

Bromure tribasique de plomb. — En présence ou non de KBr, à pH 9,16 et 10,5 l'indice de basicité est 3, même pour des concentrations très faibles en plomb de l'ordre de 5.10^{-4} M. En l'absence de KBr et à pH 11, l'indice de basicité n'est égal à 3 que pour des concentrations en plomb supérieures à 5.10^{-3} M.

II. Dans l'étude des chromate et sulfate de plomb la méthode d'opération précédente est légèrement modifiée en raison de leur insolubilité : dans une solution de chromate, ou sulfate, de potassium, amenée au pH désiré par addition de soude, on ajoute du nitrate de plomb et on compense la variation consécutive de pH par additition de soude. On vérifie que les précipités formés ne contiennent pas de nitrate s'il reste du chromate ou sulfate de potassium en solution.

Chromate monobasique de plomb. — L'indice de basicité est égal à 1 dans le domaine de pH étudié, compris entre pH 9,5 et 11,5. A pH 9,5 l'équilibre s'établit très lentement, on a intérêt à ajouter 10 % d'alcool dans la solution de chromate de potassium.

Sulfate tribasique de plomb. — A pH 10,25 et 10,60 l'indice de basicité est 3 même pour des concentrations très faibles en plomb de l'ordre, par exemple, de 5.10^{-4} M. A pH 11,35, le précipité a une composition intermédiaire entre l'hydroxyde et le sel tribasique mais l'indice de basicité tend vers 3 à mesure que la concentration en plomb augmente. Par l'analyse du précipité, nous avons vérifié, par exemple, que pour $(Pb) = 6{,}6.10^{-2}$ M nous obtenions bien $SO_4Pb, 3PbO$.

La méthode potentiométrique que nous avions utilisée jusqu'à présent pour l'étude des sels basiques avait donné de bons résultats en ce qui concerne les sels à faible indice de basicité, obtenus en milieu légèrement acide. Pour les sels plus fortement basiques les résultats semblaient moins précis. La technique proposée ici, inspirée des travaux de Singley et Carriel permet le recoupement des résultats obtenus en milieu alcalin.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des impuretés sur la transformation allotropique du cobalt et de ses alliages.* Note (*) de MM. **Jacques Pomey** et **René Lucien Le Roux**, présentée par M. Pierre Chevenard.

A la température ambiante, alors que le chargement en protons par électrolyse provoque la transformation partielle $\alpha \to \beta$ du cobalt, d'autres impuretés C, N, Fe sont nécessaires à côté de l'hydrogène pour conduire à β pur. De plus fortes teneurs sont nécessaires pour que β soit stable, c'est-à-dire non susceptible de transformation $\beta \to \alpha$ par écrouissage.

Nous avons précédemment signalé ([1]) que l'hydrogène stabilise partiellement la phase β dans la transformation au refroidissement du cobalt, ce qui a récemment été confirmé par A. Michel, J. Drain et R. Bridelle ([2]). Nous avons obtenu les résultats remarquables suivants en vue d'obtenir la variété β pure, recherchée pour sa malléabilité :

1° A la température ambiante, le cobalt α pur, chargé par électrolyse de protons, donne jusqu'à 30 % de β, cette proportion étant évaluée d'après l'intensité d'un faisceau X diffracté; un recuit ultérieur à 600° porte β à 40 %.

2° L'électrolyse en solution aqueuse de sulfate de cobalt dépose un mélange des deux variétés de cobalt, en proportions variables avec les conditions expérimentales. Les facteurs favorables à l'obtention de β sont une forte concentration en ion H^+ (pH 4) mais, toutefois, sans dégagement d'hydrogène moléculaire grâce à une concentration élevée (2 N) en ions Co^{++}; on peut ainsi arriver à 70 % de β. Les conditions inverses : pH 5, agitation et dépolarisation par barbotage d'air, facilitent l'obtention de α qui peut être déposé pur.

3° Si, en outre, le bain contient des ions ferreux dans le rapport $Fe^{++}/Co^{++} = 1/60$ on dépose un alliage β pur titrant seulement 3,3 % de fer en poids.

4° Alors que la réduction à chaud du chlorure de cobalt pur par l'hydrogène gazeux donne après refroidissement une proportion de β variant de 20 à 50 %, selon les conditions expérimentales, on peut obtenir β pur si, à côté de l'hydrogène, se trouvent de petites quantités d'autres impuretés : azote, carbone ou fer.

C'est ainsi que la réduction du nitrate par l'hydrogène conduit à β pur; la réduction de l'oxalate, laissant 1,6 % de carbone dans le métal, donne aussi β pur; enfin la réduction d'un mélange intime de chlorures de cobalt et de fer par l'hydrogène donne une quantité de β croissant avec la teneur en fer : de

---

(*) Séance du 8 février 1954.

([1]) M. Sage et C. Guillaud, *Rev. Mét.*, 47, 1950, p. 139-145; J. Pomey, *Génie Civil*, 27, 1950, p. 197.

([2]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 107.

$\beta = 20$ % pour Fe = 0, on a $\beta = 60$ % pour Fe = 2 % et $\beta = 98$ % pour Fe = 7 %.

Nous avons recherché quelle pouvait être la stabilité du cobalt β contenant de telles impuretés, plus particulièrement lorsqu'il est soumis à l'écrouissage; d'où les expériences suivantes :

1° Une poudre de cobalt β est moulée à froid sous 60 kg/mm². Cette opération fait baisser la quantité de β de 100 à 30 %, mais ensuite le frittage à 900° rétablit 85 % de β.

2° Une poudre, mélange intime de 98 % de cobalt avec 2 % de fer, moulée à froid, frittée, puis chargée électrolytiquement en protons, a donné 88 % de β, mais sous une forme instable, puisque l'écrouissage à la température ambiante par essai Brinell fait tomber β à 35 %.

3° Une poudre, mélange intime de 90 % de cobalt avec 10 % de fer, est soumise aux mêmes traitements de moulage, frittage et homogénéisation et contient 86 % de β après refroidissement. Cette variété β est instable puisque cette proportion décroît à 75 % par écrouissage subséquent à l'essai à la bille. Si, par contre, le même moulage fritté est chargé électrolytiquement en protons, on obtient β pur et cette variété est stable puisque l'écrouissage ne fait pas apparaître de phase α.

On voit, en particulier, que les limites habituellement admises pour le diagramme d'équilibre Cobalt-Fer sont entachées d'erreur et correspondent à des états métastables.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'application de la méthode de la zone fondue pour obtenir une purification très poussée de l'aluminium.* Note (*) de MM. **Frédéric Montariol, Robert Reich, Philippe Albert** et **Georges Chaudron**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On sait que la méthode de la zone fondue [1] a permis la purification du germanium jusqu'à des teneurs de l'ordre de 10^{-6} % pour certaines impuretés; un tel degré de pureté n'a certainement jamais été obtenu par aucune autre technique.

Nous avons appliqué cette méthode à l'aluminium raffiné par la double électrolyse. Nous avions en effet constaté qu'un échantillon d'aluminium fondu à très haut titre (99,998 %) présente un gradient de concentration en impuretés très important entre le squelette dendritique et les espaces voisins [2]. La présence de ces impuretés interdendritiques était mise en évidence par une

(*) Séance du 8 février 1954.

(1) E. E. Schumacher, *J. Metals*, 5, 1953, p. 1428.

(2) F. Montariol, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 477 ; *Rev. de Métallurgie*, 50, 1953, p. 768.

autoradiographie effectuée après une irradiation à la pile atomique. Cette observation montrait bien un enrichissement notable en impuretés de la phase liquide en équilibre avec le métal déposé au début de la solidification.

Nos opérations d'affinage étaient conduites de la façon suivante : un barreau d'aluminium 99,99 % était coulé dans une nacelle en alumine frittée de 40 cm de longueur et de 4 cm² de section. Une zone fondue d'environ 8 cm de longueur était obtenue par chauffage à haute fréquence; ce mode de chauffage a en effet l'avantage de ne pas élever d'une manière excessive la température de la nacelle et d'éviter ainsi les échanges entre la nacelle et le métal. La nacelle est déplacée par rapport à la spire inductrice à la vitesse de 5 mm à l'heure. D'une manière approximative, nous avons pu déterminer la valeur de cette vitesse au cours d'essais préliminaires qui ont été effectués avec du zinc radioactif ajouté au métal.

Nos premières expériences de purification ont porté sur trois passages de la zone fondue d'un bout à l'autre du barreau. Nous avons ensuite effectué des prélèvements, les positions de ceux-ci étaient bien déterminées par rapport aux dimensions du barreau. Par activation à la pile atomique, nous avons dosé les traces de cuivre, de sodium, de silicium, de terres rares, et par colorimétrie, le fer. On notera que la radioactivité totale acquise par les impuretés du groupe des hydroxydes est exprimée dans le tableau I en impulsions par minute par gramme d'aluminium. Les teneurs des différents éléments sont données dans le tableau I en parties par millions (1 p. p. m. = 0,0001 %).

TABLEAU I.

Analyse de quelques prélèvements effectués sur le barreau d'aluminium après trois passages de la zone fondue.

Position (*).	1.	4.	8.	8,5.	15.	22.	30.	35 (***) fin.	Métal d'origine 99,99 %.
Cuivre (p. p. m.)...	0,4 à 0,6	0,75	1	0,85	1,4	3,1	6,6	21	10 à 11
Sodium (p. p. m.)...	≦ 0,2	–	–	–	–	–	–	0,8 (**)	5 à 6
Fer (p. p. m.).....	6	7	5,5	–	–	–	11	–	26 à 29
Silicium (p. p. m.)..	≦ 3	≦ 3	–	–	–	–	–	–	30 à 37
Groupe des hydroxydes (terres rares) (Imp/mn) :									
a.............	1 000	2 100	1 650	–	–	2 700	–	11 000	16 000 à 18 000
b.............	650	680	650	–	–	970	–	10 000	7 500 à 9 000

a. Courtes périodes; activité mesurée 10 h après l'arrêt de la pile.

b. Longues périodes; activité mesurée 24 h après l'arrêt de la pile.

(*) La position de chaque prélèvement est repérée par la distance en centimètres qui le sépare de la tête du barreau.

(**) L'aluminium se purifie en sodium en grande partie parce que ce métal est volatil.

(***) Après deux passages de la zone fondue, on a découpé le barreau à 5 cm de son extrémité.

Nous avons étudié le métal obtenu jusqu'à 4 cm à partir de la tête du barreau. Un tel métal ne s'écrouit pratiquement pas à la température ordinaire (15° C). Une plaquette a été laminée à basse température avec un taux d'écrouissage de 96 %, et elle a été maintenue dans l'azote liquide. Un prélèvement sur cette plaquette a recristallisé à gros grain en moins de trois heures à 20° C. Enfin, la haute pureté du métal a été contrôlée par la méthode de la mesure des conductibilités électriques aux basses températures ([3]). Le nouveau métal se place nettement dans l'échelle des puretés au-dessus de l'aluminium raffiné 99,998 % comme l'indique le tableau II dans lequel nous portons les valeurs du rapport $R_{288°K}/R_{20,4°K}$ pour des recuits effectués à différentes températures. Nous poursuivons l'étude des propriétés des nouveaux aluminiums obtenus par ce procédé de purification.

TABLEAU II

Valeur du rapport $\frac{R_{288°K}}{R_{20,4°K}}$ *pour différentes températures de recuit.*

Durée et température de recuit.	15 jours 17° C.	4 jours 300° C.	4 jours 400° C.	4 jours 600° C.
Al 99,998 % (Gadeau)	230	900	1100 (*)	1100 (*)
Al nouveau	1050 (*)	1450 (*)	1450 (*)	1450 (*)

(*) Moyenne de valeurs à ± 20 unités près.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Nouvelle méthode pour déceler la fragilité de revenu des aciers.* Note de MM. **Bernard Jaoul** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Pierre Chevenard.

L'un de nous ([1]) a mis au point une méthode d'activation superficielle pour étudier localement l'usure des outils de filage à chaud. Le principe est de faire pénétrer des éléments radioactifs sous la surface. Nous avons essayé d'appliquer la même méthode à l'étude de la fragilité de revenu des aciers.

L'observation au microscope ne peut révéler que difficilement les différences de structure entre l'état fragile et l'état tenace d'un acier; cependant P. A. Jacquet ([2]) a montré que la fragilité se caractérisait par une réactivité plus grande des joints intergranulaires et d'une sous-structure vis-à-vis d'une solution éthérée d'acide picrique suivie d'un nettoyage par empreinte en acétate de cellulose.

Pour déceler des attaques qui ne peuvent pas être révélées par le microscope optique, nous avons essayé d'utiliser une substance radioactive;

([3]) M. Caron, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 686.

([1]) B. Jaoul, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 648.

([2]) *Revue de Métallurgie*, 49, n° 3, 1952, p. 195-207.

l'attaque peut alors être étudiée au compteur de Geiger-Müller et s'il s'agit d'une corrosion, celle-ci peut être connue avec précision en recherchant jusqu'à quelle profondeur on retrouve des éléments radioactifs sous la surface de l'échantillon.

Les essais ont porté sur deux aciers procurés par M. P. A. Jacquet :

Acier Ni-Cr : 0,30 % C; 3,25 % Ni; 1,65 % Cr; 0,35 % Mn; 0,014 % P.
Acier Ni-Cr-Mo : 0,22 % C; 2,28 % Ni; 0,50 % Cr; 0, 50 % Mn; 0,016 % P; 0,50 % Mo.

Ces échantillons avaient été, après trempe, revenus à 650 et 525°, ce qui leur donnait des résiliences ayant les valeurs suivantes :

Acier Ni-Cr : Revenu à 650° : K = 13 kgm/cm²; Revenu à 525° : K = 2 kgm/cm².
Acier Ni-Cr-Mo : Revenu à 650° : K = 15 kgm/cm²; Revenu à 525° : K = 9 kgm/cm².

L'examen micrographique par Jacquet avait révélé (²) que, dans l'acier au nickel-chrome, la fragilité se caractérisait par l'apparition de joints épais et d'une sous-structure marquée tandis que, dans l'acier au nickel-chrome-molybdène, la surface attaquée présente après les deux traitements des joints épais et une sous-structure, cette dernière étant cependant plus renforcée dans l'état le moins tenace.

La méthode d'examen radioactif est la suivante : les échantillons sont polis à l'alumine, puis attaqués par une solution d'acide phosphorique diluée; cet acide a été activé sous le flux de neutrons de la pile atomique de Chatillon et l'activité de la solution était de 0,5 mC/cm³. L'attaque est faite pendant 1 h à la température de 100°, puis l'activité est mesurée sur les échantillons après enlèvement de couches successives par polissage mécanique, les épaisseurs enlevées étant mesurées par perte de poids, ce qui permet une grande précision.

Les résultats obtenus sur les deux aciers sont réunis sur deux figures, qui représentent, en fonction de la profondeur, le nombre d'impulsions par minute.

Avec l'acier au nickel-chrome, on observe une importante différence de pénétration, en accord avec la micrographie et les propriétés mécaniques. Au contraire avec l'acier contenant du molybdène, les différences sont peu marquées dans tous les cas et la pénétration du phosphore 32 est comparable à celle observée avec l'acier Ni-Cr, ce qui est en accord avec les micrographies.

L'attaque ayant été faite à 100° seulement, la diffusion du phosphore n'est pas la cause du phénomène (d'ailleurs la forme des courbes de pénétration l'indique). Ces résultats viennent donc renforcer l'hypothèse d'après laquelle la manifestation de la fragilité correspondrait à l'apparition dans les joints et dans une sous-structure d'un constituant qui serait attaqué préférentiel-

lement par l'acide phosphorique dilué ([3]). La finesse de cette attaque est trop grande pour pouvoir être décelée au microscope optique : l'attaque suivie du nettoyage de la surface n'apporte aucune modification à l'aspect

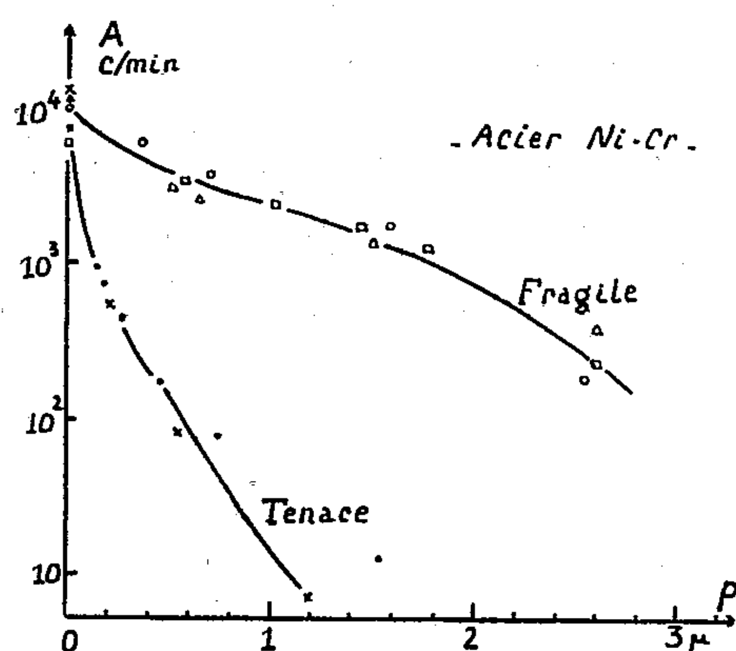


Fig. 1.

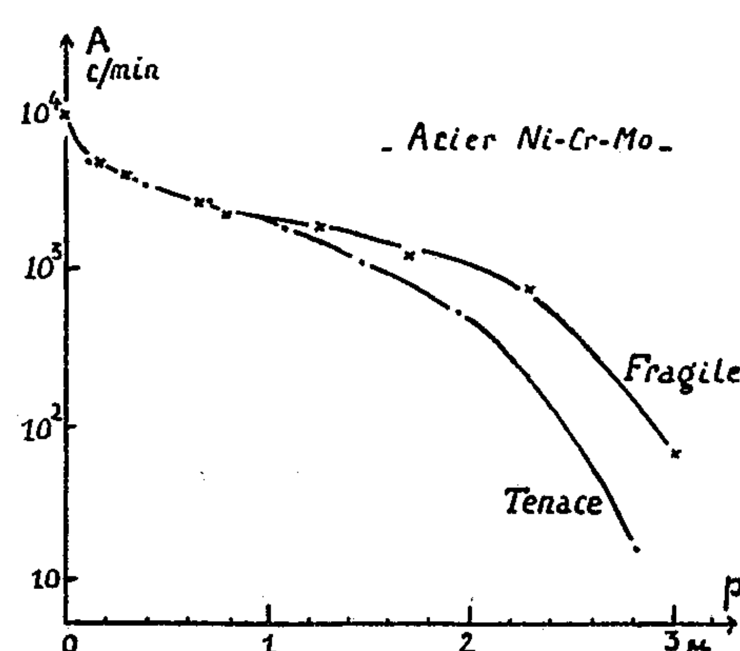


Fig. 2.

des échantillons; cependant on compte, sur une surface de 7 mm², un nombre important d'impulsions (*voir* figures), quoique les appareils aient été installés de sorte qu'il y en ait moins de 1 % qui soient enregistrées.

Cette méthode d'examen radioactif peut donc, dans certains cas, aller bien au delà des possibilités du microscope optique et trouver des applications importantes dans tous les problèmes de corrosion.

MÉTALLURGIE. — *Influence de l'écrouissage après trempe sur les phénomènes de précipitation dans l'alliage aluminium-cuivre à 4 % de cuivre.* Note de MM. **René Graf** et **André Guinier**, présentée par M. Maurice Roy.

L'étude aux Rayons X d'échantillons polycristallins montre que l'écrouissage avance de façon considérable l'apparition des précipités θ' et θ. La phase d'équilibre θ se produit directement, même à la température ordinaire, pour les plus fortes déformations.

L'écrouissage après trempe de l'alliage aluminium-cuivre à 4 % de cuivre modifie notablement la cinétique de son durcissement ([1]), ([2]), donc le processus d'évolution de sa structure. Pour étudier celle-ci, l'emploi du microscope devient difficile dans le cas des fortes déformations. Nous avons cherché à

([3]) *Voir* l'article de H. Jolivet et R. Chouteau, *Revue de Métallurgie*, 40, n° 1, 1943, p. 14.

([1]) M. L. V. Gayler, *J. Inst. of Metals*, 72, n° 8, 1946, p. 543.

([2]) A. Berghezan, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1560.

déceler qualitativement et quantitativement les précipités par les Rayons X : grâce au montage à monochromateur, nous avons pu mettre en évidence les phases θ' et θ à partir d'un taux de précipitation d'environ 10 %. Par contre les phénomènes de pré-précipitation [zones et phase θ'' (3)] ne sont pas visibles, car on ne peut les déceler que sur les clichés de monocristaux.

Nous nous sommes d'abord placés dans des conditions d'écrouissage extrême, en utilisant la poudre obtenue en limant dans de l'eau glacée un morceau d'alliage trempé. Nous avons également examiné des échantillons écrouis par traction ou par laminage, puis vieillis à 150°. Le tableau ci-dessous résume les principaux résultats obtenus.

État initial de l'alliage.	Température de revenu.	Temps d'apparition des phases. θ'.	θ.
Trempé non écroui...............	150°	15 jours	néant
Trempé, tractionné 4 %..........	150	60 h	»
Trempé, laminé 11	150	20	»
» 30	150	7	»
» 60	150	2	24 h
» 90	150	30 mn	5 mn
Trempé, réduit en poudre.........	25	néant	20 jours
»	75	»	4 h
»	150	48 h (traces)	2 mn

Le fait essentiel est que l'écrouissage avance de façon considérable l'apparition des phases θ' et θ, dans le temps et dans l'échelle des températures. Cela montre qu'il n'existe pas de températures définies de transition entre les différents stades de la précipitation. Le mode de décomposition de la solution solide est gouverné par la nature des germes qui peuvent prendre naissance. Dans la solution solide non déformée, l'acroissement de l'agitation thermique par augmentation de la température de revenu est nécessaire pour la germination de θ' puis de θ. Mais, après écrouissage, l'énergie accumulée dans les déformations du réseau permet la formation de ces phases à plus basse température.

Nos expériences montrent également que pour les taux d'écrouissage élevés la phase θ apparaît plus rapidement que la phase θ'. Dans le cas de la limaille, cette dernière ne se développe pratiquement plus et l'on observe la formation directe de θ, même à la température ordinaire. Il est compréhensible que, dans une matrice très déformée, la phase θ' ne puisse se développer que difficilement, car elle est cohérente avec le réseau de l'aluminium sur les plans (100).

Le durcissement de l'alliage normal à température inférieure à 150° est dû à la présence de zones et de phase θ''. Dans l'alliage écroui, ce processus de

(3) A. GUINIER, *Acta Cryst.*, 5, n° 1, 1952, p. 121.

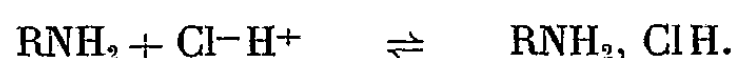
décomposition de la solution solide est remplacé au moins partiellement par la précipitation de θ', d'où la modification de la cinétique du durcissement, qui ressemble à celle de l'alliage normal aux températures supérieures à 200°. La décroissance de la dureté commence d'autant plus tôt que le taux d'écrouissage est plus élevé, et pour les plus forts écrouissages, quand θ se forme, il n'y a plus de durcissement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des hydrocarbures éthyléniques par l'action des échangeurs sur les halogénures aliphatiques.* Note de MM. **Zafiri Zafiriadis** et **Pierre Mastagli**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs indiquent que les échangeurs d'anions faibles peuvent enlever BrH des bromures aliphatiques pour former les hydrocarbures éthyléniques correspondants.

On sait que les échangeurs d'anions faibles sont ordinairement de hauts polymères aminés qui servent à enlever l'acidité des solutions aqueuses.

On peut expliquer ce phénomène en admettant la formation des sels de ces amines



$$RNH_2 + Cl^- H^+ \rightleftharpoons RNH_2, ClH.$$

Nous avons pensé pouvoir appliquer cette propriété des échangeurs d'anions sur les halogénures aliphatiques pour la préparation des hydrocarbures éthyléniques correspondants.

Les meilleurs résultats de réaction ont été obtenus vers 150-160°; aussi il a fallu employer des échangeurs qui supportent bien cette température et faire des essais sur des bromures aliphatiques dont le point d'ébullition est supérieur à 150°.

Partie expérimentale. — 1° *Hexène.* — 30 g de bromo-1 hexane et 45 g d'échangeur préalablement regénéré à la soude et séché sont chauffés dans un ballon à distiller, au moyen d'un bain d'huile, à 150° (température mesurée dans le ballon) jusqu'à ce que l'on n'observe plus de condensation dans le récepteur (3 à 4 h). Le produit recueilli dans le récepteur, redistillé, donne 5 g d'hexène-1. É 65-66°; n_D^{18} 1,3825.

2° *Heptène.* — 30 g de bromo-1 heptane sont chauffés comme précédemment à 150° avec 42 g d'échangeur d'anions regénéré. On obtient après 4 h, un produit qui, distillé, donne 7 g d'heptène-1. É 95-96°; n_D^{18} 1,4030.

3° *Dodécène.* — 30 g de bromo-1 dodécane sont chauffés avec 30 g d'échangeur à 150° sous un vide de 50 mm pendant 3 h. Le produit récupéré donne, après distillation 10 g de dodécène-1. $É_{20}$ 98-99°; n_D^{18} 1,4255.

3° *Cétène.* — 30 g de bromo-1 cétane sont chauffés avec 25 g d'échangeur à 160° sous un vide de 16 mm pendant 4 h. Le produit récupéré donne, après distillation, environ 15 g de cétène-1. $É_{16}$ 156-157°; n_D^{18} 1,4420.

Remarques. — 1° Dans le cas étudié les échangeurs ne jouent pas le rôle d'un catalyseur mais participent effectivement à la réaction; il faut donc ajouter la quantité d'échangeur nécessaire à l'absorption de BrH. En outre, la capacité moyenne d'absorption d'un échangeur d'anions du commerce étant de l'ordre de 2 mol d'acide par kilo d'échangeur, les quantités d'échangeur mises en jeu sont assez importantes.

Toutefois dans les essais mentionnés plus haut, nous avons ajouté sans inconvénient la moitié seulement de la quantité calculée d'après la capacité d'absorption des échangeurs. Ceci est vraisemblablement dû à l'augmentation considérable de cette capacité avec la température.

2° Si l'on choisit un échangeur supportant bien la température de 150-160°, cet échangeur, après lavage à l'éther et à l'eau distillée peut être régénéré à la soude et servir à des réactions ultérieures.

Les liquides recueillis pendant la régénération contiennent du BrNa, ce qui prouve que le BrH perdu par les bromures d'alcoyles a été effectivement capté par l'échangeur.

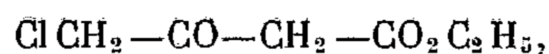
3° Pendant la réaction il se produit un entraînement assez important de bromure, surtout lorsque la température d'ébullition du bromure est assez proche de la température de réaction. C'est pour cela que les rendements sont meilleurs pour les hydrocarbures à chaîne longue : environ 30 % pour l'hexène et 70 % pour le cétène.

4° Étant donnée la petite différence qui existe entre les constantes physiques des différents isomères des carbures éthyléniques, nous avons voulu nous rendre compte d'une manière plus précise de la place de la double liaison dans nos produits. Le spectre Raman, de l'hexène obtenu par la méthode décrite, a donné, avec une intensité 8, la raie 1642 cm^{-1} caractéristique de la structure $CH_2 = CHR$. Ce qui montre que même à 150-160° le traitement aux échangeurs d'anions respecte la structure initiale des bromures et donne la double liaison au bout de la chaîne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le diméthylamino-4 et le diéthylamino-4 céto-3 butanoate d'éthyle*. Note de MM. **Jacques Parrod** et **Jimmy Salama**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le diméthylamino-4 céto-3 butanoate d'éthyle a pu être préparé par action de la diméthylamine sur le complexe zincique du chloro-4 céto-3 butanoate d'éthyle. Il possède les propriétés caractéristiques des amines et des esters β-cétoniques.

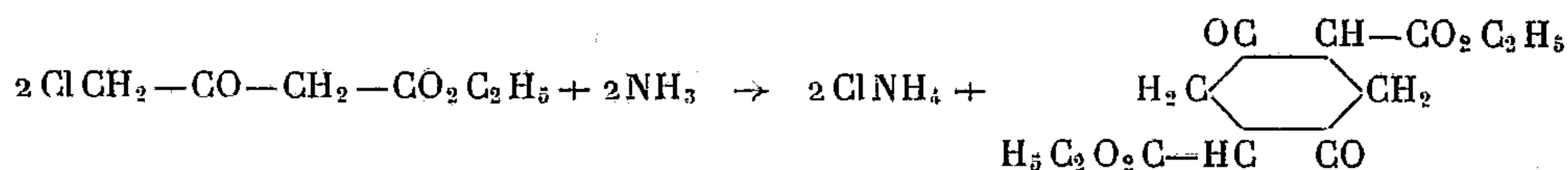
Si l'on essaie d'utiliser le chloro-4 céto-3 butanoate d'éthyle,



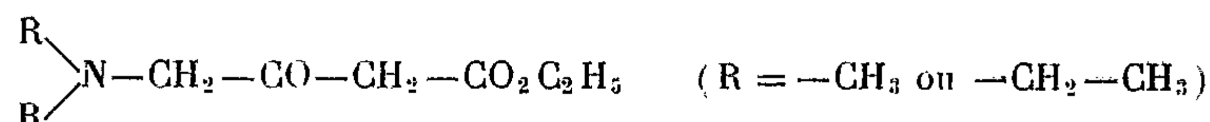
$$ClCH_2-CO-CH_2-CO_2C_2H_5,$$

à la préparation de dérivés de substitution en (4) du céto-3 butanoate d'éthyle,

en le soumettant à l'action de réactifs alcalins, on n'obtient avec une certaine quantité de produits résineux, que le cyclohexanedione-2.5 dicarboxylate d'éthyle-1.4 (1).



Nous avons établi que la formation de ce dernier peut être évitée presque entièrement en remplaçant par le cuivre, ou mieux encore par le zinc, un hydrogène mobile de l'ester β-cétonique. La diméthylamine et la diéthylamine donnent alors respectivement le diméthylamino-4 et le diéthylamino-4 céto-3 butanoate d'éthyle,



La réaction s'effectue à froid, lorsqu'à 50 g de complexe zincique du chloro-4 céto-3 butanoate d'éthyle, en suspension dans 100 cm³ d'alcool absolu, on ajoute, en agitant, un peu plus de la quantité équimoléculaire de solution alcoolique de diméthylamine ou de diéthylamine. Après élimination de l'excès de base par évaporation dans le vide, le zinc est précipité par l'hydrogène sulfuré; on filtre, évapore entièrement l'alcool et reprend par l'acide chlorhydrique dilué. La solution aqueuse, séparée des résines, puis alcalinisée par le carbonate de sodium est épuisée à l'éther. Le diméthylamino-4 céto-3 butanoate d'éthyle, $C_8H_{15}O_3N$, distille dans un bon vide, avec un rendement de 25 à 30 %.

C'est un liquide incolore, É 64-65° sous environ 1/100ᵉ de millimètre de mercure; $n_D^{19°,5}$ 1,4370; $n_D^{11°,5}$ 1,4395; $d^{11°,5}$ 1,0140; R_D 44,92 (calculé pour la forme cétonique 44,50, pour la forme énolique 45,52). Son odeur rappelle à la fois celle des amines et des éthers-sels; il est peu soluble dans l'eau avec une réaction légèrement alcaline, et miscible aux solvants organiques usuels. Déjà, après quelques heures, il prend une teinte violette qui va en s'accentuant et sa viscosité augmente.

Sa fonction amine est caractérisée par la formation d'un chlorhydrate, $C_8H_{16}O_3NCl$, en milieu d'éther anhydre, cristallisant en paillettes incolores, F 109°, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

L'addition d'iodure de méthyle à la solution éthérée de la base provoque la séparation rapide d'iodure de triméthylammonium-4 céto-3 butanoate d'éthyle, $C_9H_{18}O_3NI$, en prismes courts incolores F 83°,5 très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

(1) J. F. Hamel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 29, (4), 1921, p. 396; M. Sommelet et P. Couroux, *Ibid.*, 29, (4), 1921, p. 403; G. Favrel et Ch. Prévost, *Ibid.*, 49, (4), 1931, p. 243.

Le diméthylamino-4 céto-3 butanoate d'éthyle, dissous dans l'acool, est coloré en rouge par le perchlorure de fer; traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acétate de sodium, il laisse déposer, après quelques minutes de chauffage le diméthylamino méthyl-3 isoxazolone-5, $C_6 H_{10} O_2 N_2$, paillettes incolores F 159°, solubles dans l'eau bouillante (recristallisation), un peu solubles dans le benzène et l'alcool.

L'étude des spectres ultraviolets des composés précédents en solution dans l'alcool à 96° confirme la présence d'une fonction énol déjà perçue par le perchlorure de fer.

On observe en effet pour la base un maximum d'absorption à 250 mμ, et pour son chlorhydrate à 240 mμ.

Les coefficients d'extinction moléculaire sont donnés respectivement par $\log \varepsilon = 3,07$ et $\log \varepsilon = 2,87$.

Ces esters β-cétoniques perdent de l'anhydride carbonique lorsqu'on les chauffe en milieu chlorhydrique.

Le diéthylamino-4 céto-3 butanoate d'éthyle, $C_{10} H_{19} O_3 N$, est un liquide incolore É 72-73° sous environ 1/100° de millimètre de mercure; $n_D^{20°}$ 1,4443.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Autoxydation des anthracènes mésoaminés. Peroxydes intermédiaires. L'anthraquinone monoimine.* Note de MM. **Jean Rigaudy** et **Georges Izoret**, présentée par M. Charles Dufraisse.

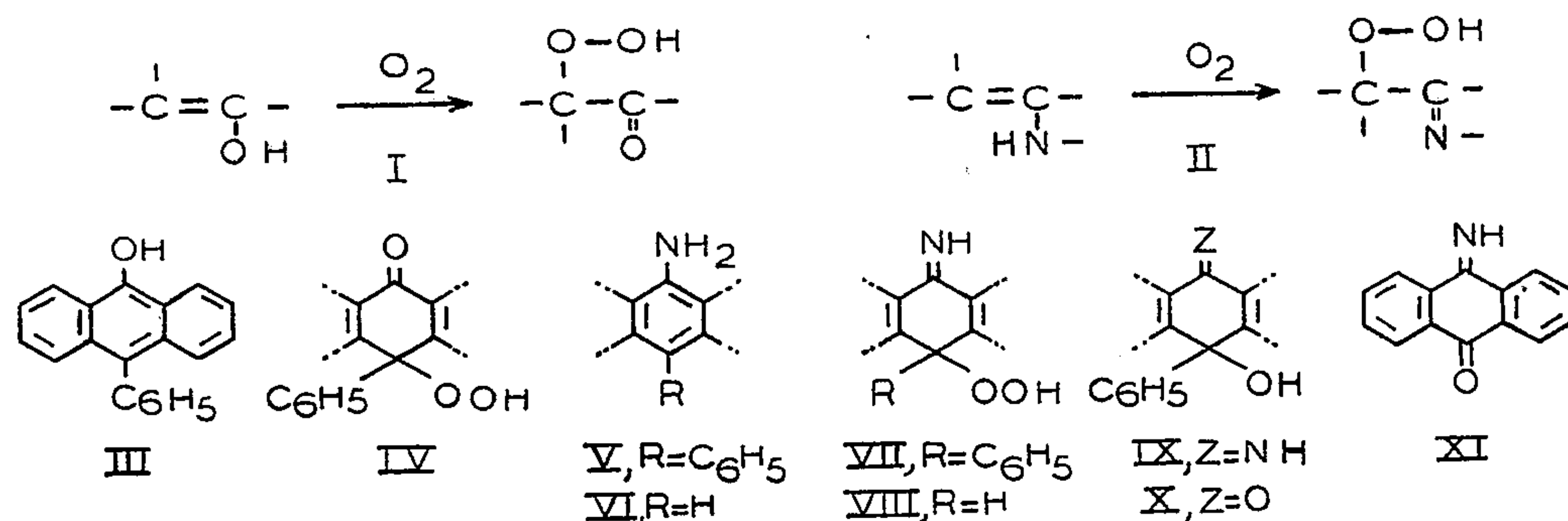
L'amino-9 phényl-10 anthracène s'autoxyde en solution dans l'éther en un hydroperoxyde à fonction imine. Dans les mêmes conditions, l'amino-9 anthracène conduit à l'anthraquinone monoimine par l'intermédiaire d'un hydroperoxyde très instable mais qui a toutefois été isolé.

De même que certains énols sont susceptibles de s'autoxyder en donnant des hydroperoxydes de cétones (schéma I), on trouve en série hétérocyclique quelques composés possédant l'enchaînement énamine qui fixent l'oxygène de l'air pour donner des hydroperoxydes à fonction imine (schéma II), par exemple le tétrahydrocarbazole (¹). Cette réaction n'ayant été qu'exceptionnellement rencontrée et le mésophénylanthranol, III, nous ayant précédemment fourni l'exemple très net d'un énol qui s'autoxyde en hydroperoxyde, IV, (²), il paraissait tout indiqué d'examiner le comportement vis-à-vis de l'oxygène du dérivé aminé correspondant, l'amino-9 phényl-10 anthracène ou mésophénylanthranylamine, V.

(¹) *Voir* R. Criegee, *Methoden der organischen Chemie*, Houben-Weyl, 4e édit., 8, 1952, p. 25 et 26.

(²) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Rigaudy, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1773; *Bull. Soc. Chim.*, (5), 15, 1948, p. 804.

L'application au nitro-9 phényl-10 anthracène, $C_{20}H_{13}O_2N$, F_{inst} 183° (3), de la méthode générale de réduction par $SnCl_2$ en milieu chlorhydrique [*voir* (4)] nous a conduits à la mésophénylanthranylamine, V, $C_{20}H_{15}N$, qui n'avait pas été décrite jusqu'ici. Elle se présente en cristaux jaune foncé, F_{inst} 163-164° (au bloc) et montre une forte fluorescence verte en solution. Avec l'anhydride acétique, elle donne à froid un dérivé monoacétylé, $C_{22}H_{17}ON$, F_{inst} 260-261°, et au reflux un dérivé diacétylé, $C_{24}H_{19}O_2N$, F_{inst} 174-175°.



Lorsqu'on fait barboter de l'air ou mieux de l'oxygène dans une solution éthérée de l'amine à température ordinaire, on observe effectivement la formation avec des rendements élevés (80 %) de l'hydroperoxyde attendu, l'imino-9 hydroperoxy-10 phényl-10 dihydro-9.10 anthracène, VII, $C_{20}H_{15}O_2N$, en cristaux incolores qui se décomposent sur le bloc instantanément vers 175°. En dehors des propriétés peroxydiques qu'il manifeste vis-à-vis des iodures alcalins et qui permettent de le doser, la constitution de ce composé se trouve confirmée par ses réactions. Tout d'abord le sulfite de sodium le réduit quantitativement en imino-9 hydroxy-10 phényl-10 dihydro-9.10 anthracène, IX, $C_{20}H_{15}ON$, cristaux incolores, F_{inst} 202°, lequel s'hydrolyse par HCl hydroalcoolique en phénylhydroxyanthrone, X. En second lieu, HCl dans l'alcool le transforme intégralement en anthraquinone par suite de l'hydrolyse de la fonction imine et du départ d'une molécule de phénol suivant un mode de décomposition classique chez les hydroperoxydes de ce type (2), (5). Étant donnée la facilité de cette dernière réaction, on peut s'étonner que le simple chauffage dans le vide de l'hydroperoxyde ne s'accompagne pas d'un tel départ de phénol, mais provoque une décomposition conforme au second mécanisme général observé chez les hydroperoxydes tertiaires, c'est-à-dire la libération d'un atome d'oxygène par molécule (2), (6).

---

(3) E. DE BARRY-BARNETT et J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 2631.

(4) J. MEISENHEIMER et E. CONNERADE, *Ann. Chem.*, 330, 1904, p. 165.

(5) H. WIELAND et J. MAIER, *Ber.*, 64, 1931, p. 1205.

(6) N. A. MILAS et D. M. SURGENOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 205.

Il faut ajouter que la mésophénylanthranylamine s'altère par chauffage en solution et subit en plus de cette autoxydation des transformations annexes qui font actuellement l'objet d'études complémentaires.

Les résultats précédents nous ont naturellement amenés à reconsidérer le cas de l'anthranylamine non substituée ou amino-9 anthracène, VI, $C_{14}H_{11}N$. Ce composé déjà préparé à plusieurs reprises ([4]), ([7]) est décrit comme un produit jaune s'altérant rapidement à l'air. Bartlett et Cohen précisent même que par long repos à l'état solide ou en solution benzénique il est transformé en un composé fondant à 216-217° qu'ils n'ont pas caractérisé plus avant.

Nous avons constaté que le barbotage d'oxygène dans une solution éthérée d'anthranylamine conduit après distillation du solvant à des aiguilles soyeuses, légèrement crême, F_{inst} 224-225° (R_{dt} 70 %). Ce corps est manifestement l'anthraquinone monoimine, XI, $C_{14}H_9ON$, et résulte de la décomposition de l'hydroperoxyde intermédiaire, VIII. La preuve en a été apportée par l'isolement de cet hydroperoxyde qui devient possible lorsqu'on effectue l'autoxydation et la concentration de la solution éthérée à basse température (0°). On recueille ainsi VIII, $C_{14}H_{11}O_2N$, en cristaux incolores (R_{dt} 35 %) qui explosent par chauffage instantané à 130-135° avec production d'un petit nuage. Un chauffage dans le vide le décompose en eau et anthraquinone imine et la même transformation s'opère en quelques heures lorsqu'on tente de le conserver à température ordinaire.

Le passage identique d'un acène mésoaminé à la quinone imine correspondante par autoxydation vient d'ailleurs d'être observé pour l'amino-9 naphtacène et son dérivé phénylé en 12, par Dufraisse, Étienne et Rütimeyer ([8]). Nul doute que là également des hydroperoxydes secondaires très instables sont formés intermédiairement.

La constitution de l'anthraquinone monoimine est établie par son hydrolyse facile par les acides en anthraquinone; de plus, l'action du phényllithium conduit avec un rendement excellent (95 %) à l'imino-9 hydroxy-10 phényl-10 dihydro-9.10 anthracène, IX, déjà obtenu par réduction de l'hydroperoxyde VII.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'un dérivé stable de la carnitine.* Note (*)
de MM. **Georges Dechamps**, **Ng. Ph. Buu-Hoï**, **Henri Le Bihan** et **Fernand Binon**, transmise par M. Corneille Heymans.

En mettant en œuvre des conditions opératoires bien déterminées on peut préparer en quantités importantes un dérivé stable de la carnitine : le dichlorure du γ-triméthylamino-hydroxybutyrate de l'acide γ-triméthylamino β-hydroxybutyrique.

([7]) P. D. Bartlett et S. G. Cohen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1187.

([8]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1601 et 236, 1953, p. 642.

(*) Séance du 8 février 1954.

La carnitine est la β-oxy-γ-butyrobétaïne :



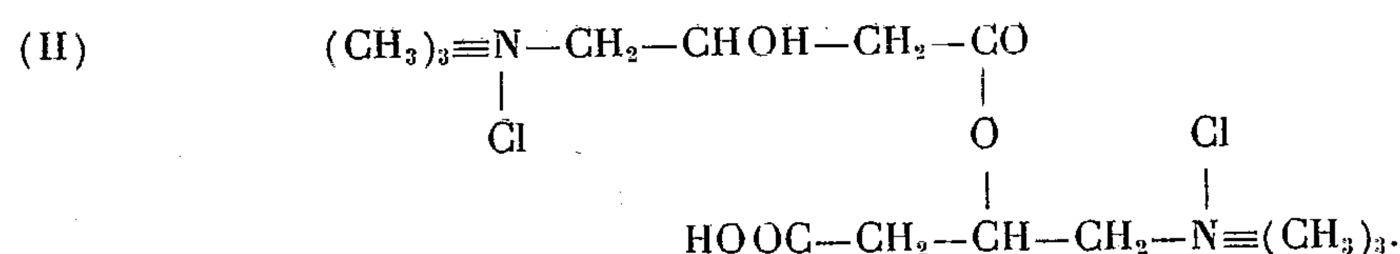
(I) $^{-}OOC-CH_2-CHOH-CH_2-\overset{+}{N}\equiv(CH_3)_3$.

Cette base, découverte dans le muscle en 1905 ([1]), ([2]), ([3]) a acquis ces derniers temps un regain d'actualité, du fait qu'en 1952, elle a été identifiée à la Vitamine B_T par Fraenkel et ses collaborateurs ([4]).

La synthèse de la carnitine a fait récemment l'objet de différentes publications ([5]), ([6]) auxquelles le présent travail apporte une contribution supplémentaire.

Le chlorure de carnitine extrait à partir de sources naturelles ou préparé par synthèse présente l'inconvénient majeur de se transformer spontanément en bétaïne crotonique ([7]). Cette crotonisation rend difficile l'obtention de la carnitine, en quantités importantes, à l'état pur cristallisé.

En mettant en œuvre les étapes classiques de synthèse de la β-oxy-γ-butyrobétaïne (jusqu'à l'avant-dernier stade : hydrolyse en carnitine, du nitrile γ-triméthylamino-β hydroxybutyrique) nous avons mis au point, par modification de la technique habituelle d'hydrolyse et détermination de nouvelles conditions d'isolement, la possibilité d'obtention d'un dérivé nouveau et stable de la carnitine : le dichlorure du γ-triméthylamino-β hydroxybutyrate de l'acide γ-triméthylamino-β-hydroxybutyrique (II).



(II) $(CH_3)_3\equiv N(Cl)-CH_2-CHOH-CH_2-CO-O-CH(CH_2-COOH)-CH_2-N(Cl)\equiv(CH_3)_3$.

Ce produit s'obtient au terme de la série suivante d'opérations :

1° Synthèse du nitrile γ-chloro-β oxybutyrique à partir d'épichlorydrine, NaCN et CH_3COOH suivant la méthode de Culvenor, Davies et Haley ([8]).

2° Synthèse du chlorométhylate de γ-diméthylamino-β hydroxybutyronitrile suivant la méthode de Engeland ([9]).

3° L'élément nouveau introduit dans la synthèse de la carnitine et nous permettant d'obtenir le dérivé (II) se situe après l'hydrolyse du chlorométhylate

---

(1) W. Gulewitsch et R. Krimberg, *Z. Physiol. Chem.*, 45, 1905, p. 326.

(2) F. Kutscher, *Z. Unters. Nahr. Genussm.*, 10, 1905, p. 528; 11, 1905, p. 582.

(3) R. Krimberg, *Z. Physiol. Chem.*, 55, 1908, p. 466.

(4) H. E. Carter, P. K. Bhattacharyya, K. R. Weidmann et G. Fraenkel, *Arch. Biochem. Biophys.*, 35, 1952, p. 241.

(5) H. E. Carter, P. K. Bhattacharyya, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2503.

(6) E. Strack, H. Röhnert et I. Lorenz, *B.*, 86, 1953, p. 525.

(7) E. Strack, P. Wordehoff et H. Schwaneberg, *Z. Physiol. Chem.*, 238, 1936, p. 183.

(8) C. C. J. Culvenor, W. Davies et F. G. Haley, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3123.

(9) R. Engeland, *B.*, 43, p. 2705.

de γ-diméthylamino-β hydroxybutyronitrile par HCl. Engeland (*loc. cit.*) avait observé qu'en réalisant cette hydrolyse en tube scellé à 120-130° C, on obtenait la formation prédominante d'un composé dont le complexe chloroaurique isolé et analysé correspondait à la formule brute $C_{14}H_{30}N_2O_5$-2 Au Cl_4.

Cependant, ce dérivé n'avait pas été isolé à l'état libre par Engeland. Nous y sommes parvenus par la méthode suivante ([10]) : 45 g de chlorométhylate de γ-diméthylamino-β hydroxybutyronitrile (0,25 M) sont dissous dans 75 cm³ d'HCl conc. Chauffer à 130° C sous pression, pendant 10 h. Refroidir.

1° On essore les aiguilles de NH_4Cl insoluble dans HCl conc. froid (13,5 g).

2° La solution chlorhydrique filtrée est concentrée sous vide jusqu'à apparition d'un trouble, puis dessication complète du précipité formé. Reprendre par 50 cm³ CH_3OH chaud, le résidu de concentration. A la solution méthanolique chaude, ajouter 500 cm³ d'acétone. Par refroidissement, cristallisation de 11,5 g de substance (II). Essorer. La solution dans l'acétone-méthanol est de nouveau évaporée et le résidu d'évaporation est, à chaud, soumis à vide poussé, pour éliminer le maximum d'eau présente (qui empêche la cristallisation). Reprendre par 30 cm³ de CH_3OH puis ajouter 300 cm³ d'acétone. Ceci provoque une nouvelle cristallisation de 18 g de substance (II). Le produit, peu hygroscopique, peut être séché à l'étuve à 70° C.

Rendement total : 29,5 g de (II), soit un rendement d'hydrolyse utile de 62 %. Cristaux blancs. F 198-200° C (fusion instantanée) (le produit se décompose par chauffage prolongé au delà de ± 170° C).

Dosage CHNCl : calculé %, C 44,3; H 7,9; N 7,4; Cl 18,8; trouvé %, C 43,85; H 7,82; N 7,85; Cl 19,27 (soit un produit à 99 % de pureté + 1 % NH_4Cl).

Ceci correspond à la formule globale : $C_{14}H_{30}O_5N_2Cl_2$ (M=377). Nous lui attribuons la structure donnée par la formule (II) (ci-dessus) en tenant compte, d'une part, de l'élimination d'une molécule d'eau entre 2 mol de carnitine (analyse élémentaire) et d'autre part, du fait que la substance (II) déplace de leurs sels organiques d'autres acides organiques relativement forts, tels que l'acide benzoïque. On peut inférer de ce fait que la substance (II) possède une fonction carboxyle libre.

GÉOLOGIE. — *Structure de la bordure sud-ouest du Djebel Ouach (département de Constantine)*. Note de M. **Robert Busnardo**, présentée par M. Charles Jacob.

Entre le Djebel Ouach et le Rocher de Constantine, des levers récents font ressortir la présence d'un autochtone marneux du Maestrichtien-Paléocène sur lequel repose un complexe charrié de marno-calcaires d'âge barrémien, aptien et albien, localement surmonté d'un « flysch » maestrichtien.

([10]) Brevet belge n° 519.826 (déposé le 8 mai 1953).

Le Djebel Ouach (montagne sauvage), massif de grès et d'argiles « numidiens », culminant à 1289 m, couvre plus de 100 km² sur la partie Nord de la carte au 50 000e d'El Aria. Entre sa bordure Sud-Ouest et le Rocher de Constantine, existe une zone marneuse célèbre par son gisement d'Ammonites barrémiennes et dont la tectonique a fait l'objet de nombreuses recherches. L. Joleaud (1) y avait vu de grandes nappes; M. Dalloni (2) ne les admit pas. Tout récemment, M. Mattauer (3) supposa un anticlinal de Barrémien orienté Est-Ouest, limité par des failles subverticales et, à la cote 764, déversé en un lambeau de recouvrement.

J'ai levé une carte géologique au 20 000e de ce secteur. M. Breistroffer a examiné les meilleurs échantillons de Céphalopodes des nombreux gisements que j'ai découverts. J. Sigal et J. Magné ont amorcé l'étude de la microfaune contenue dans 150 prélèvements de marnes. De toutes ces observations et déterminations, il résulte que, sur un socle autochtone formé des marnes noires du Mæstrichtien-Paléocène et des calcaires yprésiens, reposent des formations allochtones comprenant des marno-calcaires d'âge barrémien, aptien et albien, et un « flysch » mæstrichtien. Cette conclusion découle de trois séries de faits.

I. La limite sud du Barrémien-Aptien présente un contour très sinueux que je considère comme étant la trace d'un contact anormal. En effet, outre le dessin cartographique, la mesure des pendages prouve que, partout, le Barrémien surmonte le Mæstrichtien-Paléocène et qu'il n'est jamais limité par des failles subverticales dans la zone considérée. De plus, les rares coupes détaillées bien visibles montrent toujours la superposition anormale incontestable : Barrémien sur Mæstrichtien ou sur Eocèue autochtones. Enfin, au Nord de Sidi M'Cid, un lambeau de recouvrement, déjà signalé par L. Joleaud et par M. Mattauer qui le reliaient à l'affleurement principal alors qu'il en est isolé, flotte sur les marnes noires du Mæstrichtien-Paléocène.

II. Les Ammonites et la microfaune attestent la présence de l'Aptien et de l'Albien (4) dans la zone charriée. Mais aucune preuve formelle n'existe quant à la présence du Cénomanien et l'on n'a aucun indice quant à celle du Turonien. Or, à proximité, selon les travaux antérieurs, ces deux derniers étages accompagnent l'Aptien dans les calcaires du Rocher de Constantine unanimement considéré comme étant en place. Ainsi on peut distinguer *un faciès marneux allochtone avec Crétacé moyen incomplet* d'un *faciès calcaire autochtone à Crétacé moyen complet.*

---

(1) *Étude Géologique de la Chaîne Numidique et des Monts de Constantine. Thèse Sc.*, Paris, 1911, 438 pages, 8 figures, 9 planches.

(2) *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.* (4) 24, 1924, p. 208-211.

(3) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1185.

(4) On sait que l'Albien n'avait pas encore livré de fossiles dans la zone marneuse étudiée.

Par ailleurs, on notera que les marnes aptiennes et albiennes n'ont été repérées que dans des affleurements bien localisés dont j'attribue la faible extension, par rapport à celle du Barrémien, à des suppressions d'origine probablement tectonique.

III. D'une manière générale, le Crétacé terminal autochtone est formé de marnes schisteuses noires que la microfaune date tantôt du Mæstrichtien, tantôt du Dano-Montien, et qui sont transgressives sur les calcaires néritiques de Constantine. On le trouve aussi, mais plus rarement, sous un faciès de marnes grises ou jaunes avec lits calcaires interstratifiés. Les relations entre ces deux faciès sont encore peu claires. Jusqu'à preuve du contraire, le second, comme le premier, sera considéré comme étant en place. Sur ces deux formations, reposent les marno-calcaires barrémiens, aptiens et albiens (*cf.* I), surmontés eux-mêmes d'un Mæstrichtien de faciès « flysch » à marnes grises, irrégulièrement coupées de minces lames gréso-calcaires qui sont couvertes de pistes de Vers et se cassent en plaquettes. Il convient d'insister sur le fait que ce « flysch » ne repose jamais sur le Crétacé terminal autochtone, mais toujours sur l'un des termes barrémien, aptien ou albien du complexe charrié.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence d'un élément structural hercynien commun aux Massifs de Belledonne, Grandes-Rousses et Pelvoux (Alpes françaises).* Note de MM. **Pierre Bordet** et **Claude Bordet**, présentée par M. Paul Fallot.

Nous avons signalé précédemment dans le Massif de Belledonne, l'existence de deux séries cristallophylliennes superposées : une série « verte » supportant par un conglomérat de base local une série « satinée ». Nous avons montré que la série verte est pliée en un anticlinal dont nous avons donné la coupe à hauteur du Mont-Bellachat (Savoie) [1].

Nous allons montrer d'une part que cet anticlinal traverse successivement du Nord au Sud les Massifs de Belledonne (*sensu lato*), des Grandes-Rousses et du Pelvoux, à peu près en ligne droite, d'autre part qu'il n'est pas toujours aussi simple que dans la région où il a été initialement décrit [2].

Stratigraphie. — Les coupes dans lesquelles la série verte apparaît la plus complète se trouvent à l'Ouest de Saint-Colomban-les-Villars (Savoie). Dans cette région affleurent successivement :

— un ensemble de schistes épimétamorphiques alternativement verts et noirs contenant des intercalations de roches variées : quartzites avec

---

(1) P. et C. Bordet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 500.

(2) Voir *Carte géologique au 1/320 000e*, *feuilles de Lyon et Avignon*.

conglomérats, cipolins associés à du talc et de la serpentine, roches du groupe des prasinites et ovardites, charbon, etc.;

— en dessous, des amphibolites plus ou moins feldspathiques;

— en dessous encore, des micaschistes et des gneiss à deux micas et grenat qui sont intercalés entre des lits d'amphibolites; ce dernier ensemble est généralement injecté par un granite leucocrate et peut passer à des migmatites franches. A cette série est associé un granite particulier; il est porphyroïde, assez sombre, tantôt gris tantôt verdâtre et fortement écrasé.

La plus grande épaisseur visible de cette série, dont on ne connaît ni le sommet ni la base, semble être de 4 000 m.

Tectonique. — Ainsi que celà a été signalé précédemment ([3]), au Nord du Doron de Beaufort la série verte est traversée par les massifs granitiques de l'Outray et du Roc Blanc; sa structure, qui a été fortement bousculée par les orogénies hercyniennes et alpines est difficile à reconstituer.

— Entre Doron et Isère, la série verte comporte deux ensembles qui paraissent en contact anormal : à l'Ouest, une série peu métamorphique de schistes verts et noirs qui est affectée par l'auréole de contact du granite du Roc Blanc, et à l'Est, des migmatites bien développées dans la pointe de la Légette du Grand-Mont.

— Entre Isère et Arc, l'ensemble prend l'allure anticlinale précédemment décrite. Un noyau granitique (granite de la Pointe des Aveugles) est situé dans l'axe de cet anticlinal. Par suite de l'obliquité des accidents hercyniens (Nord-Nord-Est-Sud-Sud-Ouest) par rapport aux accidents alpins (Nord-Est-Sud-Ouest) ce dernier se rapproche progressivement de la limite interne du massif et son bord oriental disparaît sous la couverture secondaire.

— Entre Arc et Eau d'Olle, l'affleurement de la série verte s'élargit vers l'Ouest à partir du parallèle de Saint-Étienne de Cuisne, à la faveur d'un accident diagonal Nord-Nord-Est-Sud-Sud-Ouest : il apparaît alors deux anticlinaux séparés par un synclinal : le cœur de l'anticlinal occidental est formé par des migmatites, tandis que celui de l'anticlinal oriental est entièrement granitisé (granite de Saint-Colomban). Le synclinal intermédiaire contient uniquement les termes supérieurs de la série verte décrits ci-dessus.

— Entre Eau d'Olle et Romanche : l'anticlinal oriental se poursuit, jalonné par le granite de l'Alpetta; l'anticlinal occidental est réduit à son flanc oriental (amphibolites d'Huez).

— Entre Romanche et Vénéon, on trouve accolées les migmatites de

([3]) C. Bordet, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 705.

l'anticlinal oriental et les amphibolites d'Huez, mais le granite post-tectonique de Lauvitel a détruit la plus grande partie de ces dernières.

— Entre Vénéon et Bonne, la série verte se réduit à des affleurements d'amphibolites migmatisées, mais le granite typique permet de les suivre jusqu'au Désert en Valjoufrey.

— Plus au Sud, ce même granite se poursuit jusque dans la région de Saint-Firmin en Valgaudemar.

En conclusion. — L'élément structural hercynien constitué par l'affleurement de la série verte est connu de manière continue sur 120 km, avec une largeur oscillant entre 2 et 8 km. Partout il est limité sur ces deux bords par des éléments synclinaux appartenant à la série satinée visible ou inférable.

Tout le long de cette bande, on retrouve la même série pétrographique dont les éléments les plus caractéristiques sont : les schistes chloriteux verts, les schistes noirs charbonneux (dits « schistes carburés »), les amphibolites, le granite porphiroïde vert.

Cette structure anticlinale avec son chapelet de pointements granitiques rappelle des structures analogues connues en Bretagne, mais, ici, la disposition isoclinale subverticale est la règle; les accidents cassants l'emportent sur les déformations plastiques et évoquent des efforts orogéniques extrêmement violents. La continuité de cette bande montre, d'une part, que les massifs cristallins ne se sont pas beaucoup déplacés l'un par rapport à l'autre lors de l'orogénèse alpine, d'autre part, que la torsion vers le Sud-Est des axes tectoniques dans la partie occidentale du massif du Pelvoux est propre à cette même orogénèse alpine.

ALGOLOGIE. — *Sur un hybride expérimental* : Fucus vesiculosus *Linn.* × Fucus Chalonii *J. Feld.* Note de M. **Henri Parriaud**, transmise par M. Pierre Dangeard.

On sait que des fécondations ont été réalisées avec succès entre diverses espèces de *Fucus* mais le sort des hybrides ainsi obtenus a rarement été suivi au delà de quelques semaines.

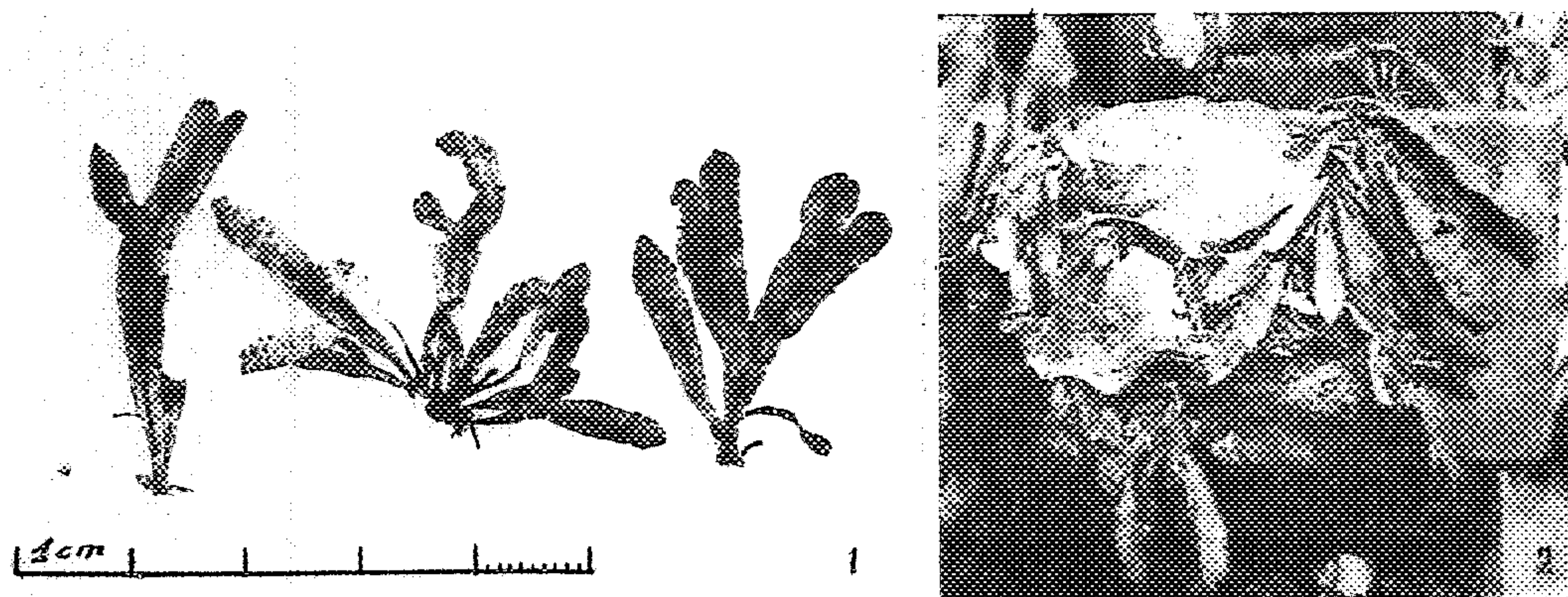
La région d'Arcachon semble favorable à des recherches de cette nature, c'est pourquoi nous avons effectué au cours de l'été 1951 dans les laboratoires de la Station Biologique d'Arcachon, une série d'hybridations contrôlées entre diverses espèces de *Fucus*. Les essais ont porté notamment sur *Fucus Chalonii* J. Feld., *F. vesiculosus* Linn. et *F. serratus* Linn. Les échantillons de la première espèce provenaient de la région d'Hendaye, et correspondaient à la var. *minimus*, les deux autres provenaient d'Arcachon. Ces espèces sont dioïques, ce qui nous permet d'obtenir des

hybridations en mettant en présence des réceptacles ♀ d'une espèce avec des réceptacles ♂ de l'autre. Après avoir été triés et lavés ils restent ainsi deux ou trois jours dans un cristallisoir contenant de l'eau de mer et dont le fond est recouvert par des plaques d'éverite de 6 × 8,5 cm environ. Les cultures sont ensuite maintenues en laboratoire dans de l'eau courante pendant quatre à cinq semaines. Les plantules atteignent alors 1 mm de haut environ.

Nous avons obtenu des fécondations et des plantules provenant des croisements suivants : *F. Chalonii* ♀ × *F. vesiculosus* ♂, *F. Chalonii* ♀ × *F. serratus* ♂, *F. vesiculosus* ♀ × *F. Chalonii* ♂, ainsi que des autofécondations pour *F. Chalonii*, *F. vesiculosus* et *F. platycarpus*.

Le 20 septembre 1951, nous avons placé nos cultures âgées de 5 semaines sur des piquets dans un ancien parc à huîtres. Ayant obtenu des germinations sur plusieurs plaques pour chaque type nous avons pu les fixer à divers niveaux compris dans les zones à *F. platycarpus* et *F. vesiculosus*.

Pendant l'hiver suivant nous avons pu constater que seul l'hybride *F. vesiculosus* ♀ × *F. Chalonii* ♂ continuait à pousser sur une plaque située au niveau le plus bas. La disparition des autres plantules doit être attribuée à la dessiccation pendant les émersions, aucun couvert d'algues ne protégeant les plantules, comme cela a lieu sans doute le plus souvent dans les conditions naturelles.



Fucus hybrides : 1, échantillons prélevés le 5 juillet 1952; 2, aspect de la culture sur plaque le 10 août 1953. (Dimensions de la plaque : 6 × 8,5 cm.)

Le 5 juillet 1952 cette même plaque était couverte d'une végétation abondante; les *Fucus* se présentaient sous forme de courts rubans simples ou ramifiés une fois, rarement deux, avec une nervure nette et souvent un réceptacle terminal. Les thalles mesuraient 5 à 6 mm de large sur 30 à 35 mm de long; les réceptacles prolongent le thalle, ils sont un peu plus larges que lui, comprimés et terminés en pointe (*fig.* 1). Des coupes nous

ont montré que les réceptacles sont unisexués, et certains nous ont donné des oosphères de 70 à 76 μ de diamètre. L'algue est fixée par un disque dont la particularité est de proliférer par sa surface, et de donner ainsi plusieurs frondes indépendantes.

Le 14 août 1952, certains pieds avaient atteint une taille plus grande : 55 à 70 mm de long, mais se terminaient tous par un réceptacle. Cette taille représentait donc un maximum.

Un an après, le 10 août 1953, la culture comportait encore quelques touffes épargnées par le rapide développement de jeunes huîtres (*fig.* 2). Chaque touffe était constituée par une quinzaine de frondes toutes simples et terminées chacune par un réceptacle non marginé. Nos mesures ont donné : frondes, 30 à 35 mm de long sur 3 à 5 mm de large; réceptacles, 5 à 12 mm de long sur 3 à 7,5 mm de large. Ils n'ont aucune ressemblance avec les autres *Fucus* du bassin d'Arcachon, ce qui écarte l'hypothèse d'une substitution naturelle à partir des *F. vesiculosus* et *F. platycarpus* qui vivent au voisinage.

Nous avons donc suivi pendant deux ans l'hybride expérimental *F. vesiculosus* × *F. Chalonii* et nous avons pu constater qu'il était fertile et fructifiait régulièrement dès la première année. Sur les nombreux croisements réalisés par nous entre espèces de *Fucus* c'est le seul qui soit parvenu à l'état adulte, ce qui souligne la difficulté d'atteindre ce résultat.

Les caractères de l'hybride *F. vesiculosus* × *F. Chalonii* sont intermédiaires entre ceux des parents : la taille réduite, les frondes simples ou peu ramifiées, sans aérocystes, avec réceptacles terminaux simples et surtout la présence d'un disque de fixation vivace qui émet de nombreux thalles annuels sont des caractères du *F. Chalonii*. Le *Fucus vesiculosus* semble responsable dans l'hybride d'une taille plus grande, de la présence d'une nervure nette et d'une forme plus aplatie pour les réceptacles. La morphologie de cet hybride montre bien que le *F. Chalonii* J. Feld. n'est pas une forme rabougrie de *F. vesiculosus* mais bien une espèce particulière.

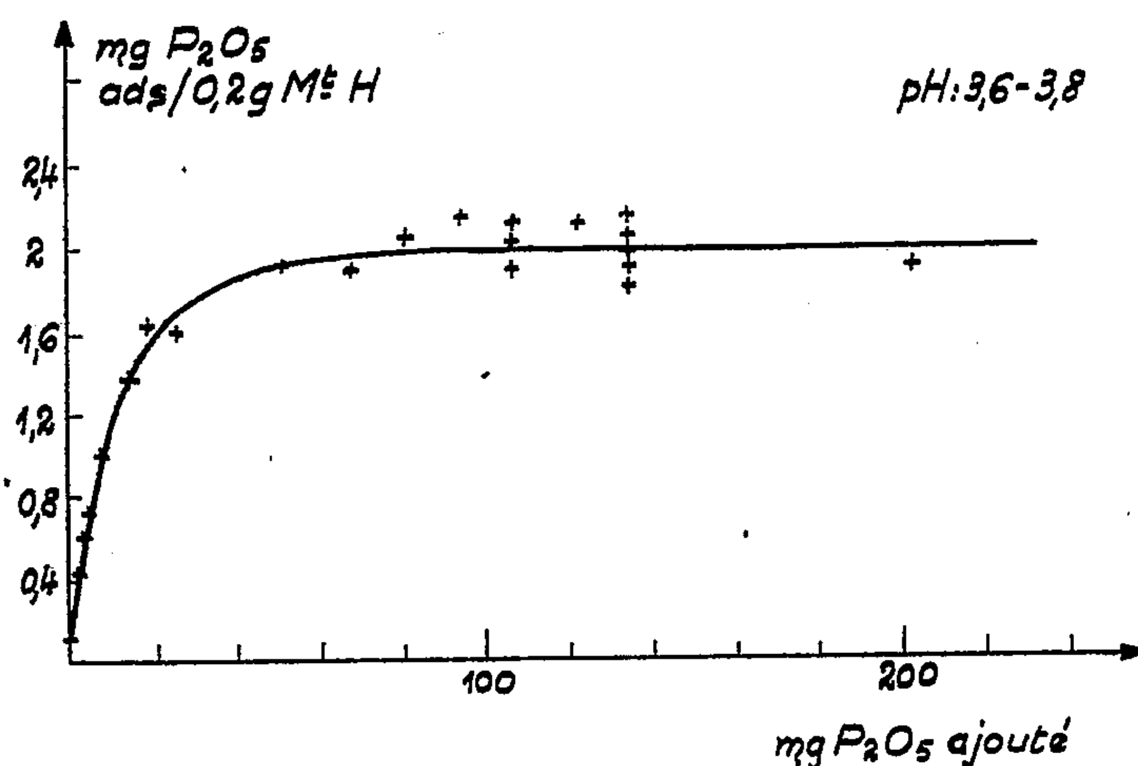
PÉDOLOGIE. — *Sur l'adsorption de l'acide phosphorique par la montmorillonite. Capacité de saturation en anions.* Note de M. **Raymond Wey**, présentée par M. Albert Demolon.

Nous avons établi précédemment [1] que la montmorillonite adsorbait l'acide phosphorique sous forme d'ions $PO_4H_2^-$ vers pH 4. Cette adsorption est liée à l'existence de cations Al sur la périphérie des micelles de mont-

(1) R. Wey, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1298.

morillonite ([2]). Nous avions prévu l'existence d'une capacité de saturation en anions reliée au nombre des cations Al présents à la surface.

Pour déterminer expérimentalement cette capacité de saturation de la montmorillonite en anions $PO_4H_2^-$ nous avons établi la courbe d'adsorption en fonction de la quantité de phosphate ajoutée en maintenant le pH constant ($3,6 < pH < 3,8$). Le temps de contact argile-phosphate est de 30 mn.



Dans ces conditions on obtient une courbe (*fig.* 1) admettant pour asymptote une droite parallèle à l'axe des abscisses. L'ordonnée de cette asymptote représente la capacité de saturation de la montmorillonite en anions $PO_4H_2^-$. Celle-ci est de $18 \pm 1,8$ millianiongrammes de $PO_4H_2^-$ pour 100 g du minéral calciné à 1000° C.

L'examen aux rayons X de cette montmorillonite saturée en phosphates n'a pas révélé d'anomalies. L'équidistance (001) de la montmorillonite phosphatée varie en fonction de l'humidité comme celle du minéral normal; on peut donc admettre que les ions phosphates ne pénètrent pas entre ses feuillets. Ils ne viennent pas par conséquent au contact des cations échangeables dont 4/5 sont logés entre ces feuillets ([3]), ce qui confirme les résultats antérieurs.

D'après ces résultats, les tétraèdres de $PO_4H_2^-$ ne pourront qu'être adsorbés sur la périphérie des micelles et se fixer là où ils compensent des valences non saturées des ions Al périphériques. D'autre part, ils ne peuvent se lier aux Al que s'ils disposent d'une surface suffisante pour se loger sans se gêner. On peut donc faire le calcul de la quantité d'anions

([2]) R. WEY, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 389.

([3]) J. MERING, *Bull. Soc. Chim.*, D, 1949, p. 189.

nécessaire à la saturation de la montmorillonite. En examinant un modèle dans l'espace, d'une maille pour laquelle on a négligé les substitutions Al-Mg on détermine sur la surface latérale de la maille 6 positions répondant aux conditions d'adsorption. Si on examine le cas d'un feuillet formé de n^2 mailles on trouve que le nombre de positions d'adsorption sur la surface latérale est $8n-2$. En prenant pour unité de la surface latérale celle d'une seule maille, ce feuillet aura une surface latérale égale à n. Par conséquent si le feuillet est suffisamment grand, c'est-à-dire, si n est grand le nombre de positions d'adsorption par unité de surface latérale tend vers 8.

Dans la montmorillonite 16,5 % des ions Al sont remplacés par des ions Mg de sorte que 6,68 anions pourront être adsorbés par unité de surface latérale au lieu de 8.

En admettant que les micelles de montmorillonite-H ont 300 Å de diamètre ([4]) et qu'elles soient formées d'un seul feuillet élémentaire, on trouve que chacune contient 1580 mailles et que sa surface latérale est 33,8 unités. Donc ces micelles devraient adsorber 0,143 aniongrammes de $PO_4H_2^-$ par maille ce qui correspond à 18,5 millianiongrammes par 100 g de montmorillonite-H calcinée, dont la formule est supposée être $Si_8Al_4O_{22}$. Ce résultat est en bon accord avec la valeur expérimentale de $18 \pm 1,8$ millianiongramme, et confirme que l'adsorption se produit bien sur la périphérie du feuillet sans intervention directe des cations échangeables.

PÉDOLOGIE. — *Essai de fractionnement de différents complexes humiques dans les sols*. Note de M. **Philippe Duchaufour**, présentée par M. Albert Demolon.

Il existe dans les sols des complexes humiques de propriétés différentes qui prennent naissance en proportion variable, suivant les conditions de milieu : en dehors de leurs propriétés chimiques, qui sont mal connues, ces complexes humiques se différencient par leur liaison plus ou moins intime à la matière minérale, notamment aux argiles, et par leur sensibilité plus ou moins grande à la floculation par les électrolytes.

D'autre part, on sait que la plupart des complexes humiques colloïdaux ne sont pas solubles dans le bromure d'acétyle, alors qu'ils sont solubles dans la soude diluée : cependant, il existe des composés intermédiaires, encore peu transformés et peu polymérisés sous l'action microbienne, tels que la lignine libérée au cours de la décomposition des débris végétaux : *ces composés sont solubles à la fois dans la soude diluée et dans le bromure d'acétyle*; une fraction importante n'est pas précipitable par les acides. Ces composés, qui n'offrent pas de liaison avec la matière minérale et sont

([4]) A. Mathieu-Sicaud, J. Mering et I. Perrin-Bonnet, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 74, 1951, p. 439.

donc à l'état dispersé, paraissent correspondre aux « complexes préhumiques » de Laatsch et Springer.

Quant aux complexes humiques proprement dits, certains forment avec l'argile des combinaisons lâches et ils peuvent être extraits par la soude, même si l'argile est à l'état floculé (complexes *a*). D'autres, au contraire, liés plus intimement à l'argile, ne sont dissous par la soude que si l'argile est à l'état dispersé (complexes *b*).

En se basant sur cette double constation, les méthodes suivantes de fractionnement ont été mises au point :

1° *Séparation des complexes a et b.* — En présence d'une solution de NaOH 1 ‰ + ClK 5 %, seuls les complexes *a* (augmentés pour certains sols acides des composés préhumiques) sont dissous On filtre et on lave avec cette même solution, jusqu'à ce que le liquide soit clair.

Ensuite, pour extraire le complexe *b*, il suffit de laver sur le filtre avec de l'eau distillée, qui disperse l'argile et dissout les humates alcalins Les dosages sont effectués au permanganate N/10, par la méthode habituelle Les sols calcaires doivent être préalablement décalcifiés, par HCl dilué.

Les complexes *a* sont de couleur brun-rouge, alors que les complexes *b* sont brun-noir; si on compare entre elles deux solutions de complexes *a* et *b* qui absorbent la même quantité de lumière, on constate que celle de complexes *a* est environ trois fois plus concentrée que celle des complexes *b* Les premiers paraissent correspondre aux « acides humiques bruns », les seconds aux « acides humiques gris » des auteurs allemands.

2° *Séparation des « complexes préhumiques » des complexes humiques proprement dits.* — On traite 1 g de sol sec au bromure d'acétyle, pendant 48 h, à 40-50° Puis on lave succesivement à l'éther et à l'eau chaude Le résidu ne contient plus que les acides humiques proprement dits, qu'on peut extraire ensuite à la soude diluée.

Les composés préhumiques s'obtiennent par différence entre les deux chiffres obtenus : 1° par extraction directe sur 1 g de sol; 2° par extraction sur 1 g de sol préalablement traité au bromure d'acétyle.

3° *Résultats obtenus sur divers sols.* — *a. Sols riches en calcium,* à humus incorporé et à grande activité biologique.

Ces sols ne contiennent pas de composés préhumiques, en raison de la rapide transformation microbienne des résidus végétaux. L'attaque préalable au bromure d'acétyle augmente, au contraire, la quantité d'acides humiques extraite par la soude, probablement par libération de certains complexes, ce qui tend à prouver que dans les sols calcaires on n'extrait toujours qu'une *fraction des acides humiques*, celle qui est la moins intimement liée à l'argile. Dans ces conditions, le complexe *a* représente 65 à 75 % et le complexe *b* 25 à 35 % du total de l'extrait humique : d'après

la remarque précédente, la proportion des seconds doit être plus élevée dans la réalité.

b. Sols à humus acide, mais à décomposition encore rapide, sans phénomènes de migration d'humus marqués.

Les composés préhumiques sont présents et ils constituent 10 à 30 % de l'extrait sodique, pour les sols étudiés.

La proportion de complexes *b* diminue nettement et ne représente plus que 10 à 15 % du total.

c Podzols à humus brut avec migration de matière organique accentuée. — Dans ces sols, l'horizon A_1 présente des caractères analogues à ceux des sols précédents L'horizon B humique est plus riche en composés préhumiques (30 à 40 % de l'extrait sodique) que l'horizon A_1, alors qu'au contraire la fraction *b* biminue d'importance (5 à 8 %) Ceci prouve que les composés préhumiques sont les plus mobiles, donc les plus facilement lessivés, à l'inverse des complexes *b* : ce sont les agents essentiels de la podzolisation.

En résumé, il paraît possible d'évaluer la proportion relative dans les sols de différents complexes humiques : si la signification chimique de ce fractionnement est difficile à interpréter, il reste du moins intéressant à cause du rôle capital joué par ces différentes fractions dans l'évolution du sol.

PHYSIOLOGIE. — *Fonctionnement thyroïdien chez le Rat en léthargie hypothermique.* Note de MM. **Radoslav Andjus**, **François Lachiver** et M[lle] **Madeleine Olivereau**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat en état de léthargie hypothermique (température rectale : 15-18° C), la fixation de l'iode radioactif par la thyroïde, mise en évidence par des techniques biochimiques et histoautoradiographiques, est fortement réduite par rapport à celle des animaux à température normale. L'iode capté est lié organiquement et la chromatographie révèle l'existence de monoiodo- et de diiodotyrosine marquées.

L'intensité du fonctionnement thyroïdien chez l'homéotherme artificiellement refroidi n'a été que partiellement étudiée. Bobbio (1) chez le Chien en faible hypothermie (29° C environ) a trouvé une « modeste, mais non significative diminution » de la fixation de l'iode radioactif ^{131}I par la glande thyroïde, alors que Verzár et coll. (2) avaient constaté antérieurement que la thyroïde du Rat en état de léthargie hypothermique est complètement inhibée à des températures corporelles comprises entre 15 et 20° C. L'utilisation d'un

(1) A. Bobbio, P. Goffrini et E. Bezzi, *Presse Médicale*, 60, 1952, p. 1078.

(2) F. Verzár, V. Vidovic, *Helv. Physiol. Acta*, 9, 1951, C. 13-14. ; F. Verzár, V. Vidovic, S. Hajdukovic, *J. Endocrinol.*, 10, 1953, p. 46.

compteur externe pour la mesure *in vivo* ne pouvait probablement pas permettre à ces auteurs de déceler de très faibles fixations. Par ailleurs nous avions entrepris cette étude chez le Rat refroidi, à l'aide de méthodes biochimiques et histo-autoradiographique, plus sensibles et plus spécifiques.

L'expérimentation a été réalisée sur des Rats (souche Wistar, poids compris entre 195 et 255 g) nourris avec des régimes soit riches (500 γ/kg) soit pauvres (10 à 20 γ/kg) en iode. Ils sont refroidis par la méthode de confinement ([3]), injectés dans la jugulaire par ^{131}I (27 à 270 μc selon les séries), puis la température corporelle est maintenue durant 6 heures environ à la valeur désirée. Des Rats témoins sont injectés et sacrifiés après le même intervalle de temps.

La glande est hydrolysée, soit par NaOH 2 N après séparation de l'iode inorganique par l'acide trichloracétique à 10 %, soit par la trypsine après extraction quantitative de la thyroglobuline par une solution tampon $ClNH_4-NH_4OH$, à pH 8,4. L'hydrolysat extrait par le N butanol est analysé par chromatographie quantitative sur papier uni- et bidimensionnelle.

I. Le tableau, dans lequel la fixation thyroïdienne du radioiode est exprimée en pour cent de la dose injectée, et le pouvoir de concentration de la thyroïde par le rapport ^{131}I % par milligramme thyroïde/^{131}I % par milligramme sérum, met en évidence une diminution importante de la fixation de ^{131}I par la glande; cette réduction est d'autant plus forte que la température corporelle se rapproche de la limite léthale. Mais, même aux plus basses températures étudiées de la poïkilothermie expérimentale, la thyroïde garde son pouvoir de concentrer l'iode à partir du milieu circulant : en effet, le pouvoir de concentration de la glande se révèle supérieur aux valeurs correspondantes d'autres tissus à 15° C : foie 0,32, intestin 0,46, estomac 0,58, rein 0,57, elles-mêmes peu différentes de celles obtenues chez les témoins.

Température corporelle en °C.	Temps après l'injection (en h).	^{131}I dans la thyroïde (%). de la dose	^{131}I par gramme de plasma (%). de la dose	Pouvoir de concentration.	% de ^{131}I thyroïdien sous forme organique.
38-39 (*)	5-6	23,6	0,5	2300	98,3
28-30 (*)	6	3,9	1,6	104	96,7
22-23 (*)	6	1,48	1,1	76	94,9
16-17 (*)	5-6	0,84	1,48	28	94,4
16-17 (+)	6,30-7	5,6	0,97	86	95
38-39 (+)	7	35,7	0,32	2600	

(*) Régime riche en iode (500 γ/kg).
(+) Régime pauvre en iode (10 à 20 γ/kg).

L'histo-autoradiographie montre la présence, aux diverses températures corporelles, de radioiode dans la thyroïde. Celui-ci se trouve essentiellement

(3) J. Giaja et R. Andjus, *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 80.

localisé dans la colloïde. Le noircissement, dans des conditions expérimentales identiques, est d'autant plus intense que la température est plus élevée.

II. ^{131}I fixé par la thyroïde des Rats refroidis se trouve, quelle que soit la température corporelle, en majeure partie (94,4 à 98,3 %) lié organiquement. Ce fait est confirmé par la localisation de l'iode fixé dans la colloïde des vésicules, ainsi que par la chromatographie en N butanol-dioxane-ammoniaque de l'extrait salin thyroïdien qui met en évidence à l'origine une tache, probablement due à la thyroglobuline, et représentant 90 % de la radioactivité totale du chromatogramme. L'étude chromatographique de l'hydrolysat révèle que l'iode marqué lié organiquement est principalement constitué de monoiodo- et de diiodotyrosine, caratérisées par leurs Rf et par comparaison avec des corps de référence.

L'aspect histologique et cytologique de la glande des rats refroidis est très comparable à celui des témoins : la morphologie et les dimensions nucléaires ne sont pas modifiées, la vascularisation reste modérée, la substance colloïde ne subit aucune variation appréciable de sa densité et de sa colorabilité.

Cette forte réduction de la fixation de l'iode par la glande thyroïde peut être attribuée en grande partie à l'influence de la basse température sur divers processus enzymatiques intrathyroïdiens; mais d'autres effets indirects de l'hypothermie provoquée artificiellement chez un non-hibernant peuvent intervenir également. Chez les Mammifères hibernants en léthargie ([4]) ou les Poissons d'eau douce ([5]) étudiés jusqu'ici à des températures corporelles comparables ou inférieures, la fixation thyroïdienne de l'iode atteint des valeurs supérieures.

Soulignons enfin que la léthargie hypothermique consécutive au refroidissement corporel de l'homéotherme peut se révéler utile dans l'analyse biochimique du fonctionnement thyroïdien.

PHYSIOLOGIE. — *Lésions du sympathique génital provoquées par l'avitaminose* E. Note (*) de M. **Roger Coujard** et Mme **Henriette Daum**, présentée par M. Christian Champy.

On s'explique assez mal que l'avitaminose E ait une action sinon spécifique, du moins prépondérante, sur le tractus génital; car si l'on considère les tissus qui le constituent, ils n'ont rien d'essentiellement différent de ceux qui constituent les autres organes. Les troubles que l'avitaminose E provoque chez le mâle et chez la femelle n'ont d'ailleurs rien de parallèle : aspermatogenèse chez l'un, avortements et résorption des embryons chez l'autre.

([4]) F. Lachiver, résultats non publiés.

([5]) M. Fontaine, J. Leloup, M. Olivereau, *Arch. Sci. Physiol.*, 6, 1952. p. 83.

(*) Séance du 25 janvier 1954.

Comme nous avons montré que l'un et l'autre tractus dépendaient du bon état des ganglions périphériques qui les innervent et qui semblent représenter leur centre trophique, nous nous sommes demandés si l'absence de vitamine E n'entraînerait pas simplement quelques troubles de développement de ce centre et si ce n'était pas par là qu'elle gênerait secondairement le développement d'organes qui n'ont rien de commun que des tissus assez banaux.

Nous avons donc examiné à ce point de vue les tractus génitaux de rates avitaminosées en vitamine E [1], les unes présentant une stérilité nette, les autres ayant résorbé les fœtus déjà constitués. La lésion utérine est une sclérose de la muqueuse, d'aspect très spécial et très marquée. Le tissu conjonctif cellulaire de la muqueuse normale est remplacé par du tissu riche en fibres collagènes et pauvre en cellules. L'aspect assez spécial des glandes, réduites à des paquets localisés, est probablement corrélatif de cette sclérose conjonctive. Cet état de l'utérus explique assez bien que la fixation de l'œuf soit difficile et que la grossesse ne puisse évoluer. Cependant, les réactions hormonales de ces utérus ne sont pas annihilées. On trouve des vagins en réaction œstrale affaiblie mais nette.

L'étude des ganglions para-utérins a pleinement confirmé notre hypothèse de travail. Ils présentent des lésions évidentes. Elles sont très différentes de celles provoquées par l'absence d'hormone que nous connaissons bien et qui se traduisent essentiellement par une réduction de volume et une canaliculisation de la grande majorité des cellules. La lésion de l'avitaminose E est très spéciale : les cellules ganglionnaires présentent une vacuolisation singulière avec des vacuoles qui débutent, semble-t-il, dans la région moyenne du cytoplasme. Elles renferment une substance qui se coagule en donnant une masse légèrement basophile.

Les vacuoles grandissent, rejettent latéralement le noyau qui s'aplatit et se flétrit. Il peut y avoir une seule ou deux ou trois vacuoles dans la cellule lésée. Elles finissent par occuper les 3/4 du cytoplasme.

Toutes les cellules ne sont pas atteintes. Il semble que les grandes cellules le soient bien plus fréquemment que les petites. Comme ces grandes cellules sont assez peu nombreuses dans les ganglions d'animaux avitaminosés comparés aux animaux sains, cela suggère qu'un certain nombre a complètement dégénéré. Cela est confirmé par la présence de schwannomes analogues à ceux qui se produisent dans d'autres expériences après destruction de neurones sympathiques; on les rencontre soit dans le ganglion lui-même, soit dans les filets sympathiques péri-utérins. La dégénérescence des cellules ganglionnaires est très caractéristique et ne paraît jamais manquer.

---

[1] Le matériel animal carencé à été fourni par un laboratoire spécialisé.

Ces faits confirment bien l'influence trophique du ganglion sympathique péri-utérin sur les tissus du tractus génital. Le fait que les cellules semblent atteintes une à une, alors que dans les suppressions d'hormones, elles semblent l'être d'une façon concommitante, explique sans doute que les troubles de l'avitaminose soient lents à s'établir.

Les cellules du ganglion périphérique semblent bien le lieu commun où agissent les hormones d'une part, les vitamines de l'autre, ces cellules ayant besoin de l'un et l'autre facteur pour se développer complètement.

On peut émettre l'hypothèse que les alternances de croissance et de décroissance des cellules influencées par les hormones sexuelles les rendent plus sensibles au facteur de croissance vitaminique que les cellules de ganglions moins variables, ce que nous essayons de vérifier actuellement.

PHYSIOLOGIE. — *L'absorption intestinale du glucose est-elle un phénomène réversible?* Note de Mme **Marguerite Lourau**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Chez l'animal intact l'intestin n'est pas perméable au glucose dans les deux sens. Lorsque les glycémies s'élèvent, l'absorption diminue, puis s'arrête complètement.

Des expériences antérieures ont montré que si l'on augmente la glycémie on ralentit, puis on arrête l'absorption du glucose par l'intestin (1). Chez un petit nombre d'animaux dont les glycémies dépassaient 1000 mg % nous avions même retrouvé dans l'intestin plus de glucose que l'animal n'en avait ingéré : 200 mg environ pour trois d'entre eux, 400 mg pour un autre.

C'est la signification de ce fait que nous nous proposons d'examiner aujourd'hui. L'absorption est-elle réversible ou le glucose trouvé en supplément diffuse-t-il dans les macérations d'organes après la mort ? Dans ce cas, l'absorption s'arrête-t-elle ou reste-t-elle positive pour toutes les glycémies compatibles avec la vie ?

I. A la première question les expériences de Fisher et Parsons (2) donnent semble-t-il une réponse affirmative : l'intestin isolé, en survie, paraît perméable au glucose dans les deux sens. Toutefois, le passage en sens inverse de l'absorption, de l'extérieur vers l'intérieur est exceptionnel : il ne se produit que lorsque la solution interne ne contient plus du tout de glucose.

Nous avons repris la question sur l'animal intact (cobaye) que nous avons rendu hyperglycémique par des injections intramusculaires de

(1) M. Lourau et O. Lartigue, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1697; *Experientia*, 7, 1951, p. 428.

(2) *J. Physiol.*, 110, 1949, p. 36 et 46; 119, 1953, p. 210.

glucose [1], l'absorption étant mesurée selon la méthode de Cori [3]. Après nous être assuré — par l'épreuve de fermentation par la levure — que les substances réductrices trouvées en plus dans l'intestin sont bien du glucose, nous avons essayé d'augmenter le passage en sens inverse de l'absorption en diminuant puis en supprimant le glucose de la solution ingérée. Ceci n'a pas été possible, l'animal intact ne réagissant pas comme l'intestin isolé à des modifications de concentration. En effet bien que les animaux hyperglycémiques aient toujours plus de glucose dans l'intestin que des témoins à glycémies normales, ils n'en ont pas plus après avoir bu de l'eau pure ou de l'eau physiologique qu'après avoir ingéré une solution de glucose très fortement concentrée comme dans une expérience d'absorption (1,2 g de glucose dans 7,5 cm^3 d'eau). Le glucose retrouvé en plus est de l'ordre de 200 mg pour des glycémies voisines de 1000 mg%. Exceptionnellement on a trouvé des valeurs plus élevées, jusqu'à 400 mg, mais elles étaient toujours associées à d'importantes hémorragies digestives.

Ces faits suggèrent que c'est le glucose contenu dans le sang ou dans les espaces interstitiels qui diffuse dans les macérations d'organe et que cette diffusion se fait après la mort. Et en effet, si l'on sépare rapidement après l'avoir lavé, l'intestin des eaux de lavage, celles-ci ne contiennent plus de glucose, mais seulement une petite quantité de matières réductrices que la levure ne fermente pas. Chez l'animal intact, l'absorption du glucose par l'intestin n'est donc pas réversible.

II. L'absorption s'arrête-t-elle pour des glycémies élevées ou bien est-elle fortement ralentie ?

Pour des glycémies de 700 à 800 mg %, l'absorption est très faible mais encore positive. Un groupe de six animaux, de glycémies moyennes 764 mg % a absorbé en 1 h 72 mg de glucose. Il faut atteindre des glycémies de 1000 mg % pour que l'absorption s'arrête complètement. Les résultats que nous avons obtenus sur un groupe de six animaux sont à cet égard très démonstratifs, sans doute parce que nous avons pris soin de titrer dans les mêmes conditions le glucose ingéré et le glucose résiduel : la quantité de glucose que les animaux ingèrent a été versée, avec la même seringue, dans une solution fluorée contenant le tube digestif d'un animal témoin. Cette solution a été ensuite traitée comme la solution recueillie au terme de l'absorption; en particulier elle a été titrée en présence des matières réductrices que la levure ne fermente pas. Dans ces conditions, on constate que la variation de concentration en glucose sont les mêmes chez les animaux qui absorbent et chez les témoins; ces variations se

---

[3] *J. Biol. Chem.*, 66, 1925, p. 691.

compensent assez exactement puisque la moyenne des six déterminations ne donne qu'une différence de 2 mg entre le glucose ingéré et le glucose résiduel (2 mg en excédent).

Pour ces glycémies élevées l'absorption est donc complètement arrêtée.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La fécondation* in vitro *de l'œuf de la Lapine*. Note de MM. **Louis Dauzier, Charles Thibault** et Mlle **Suzanne Wintenberger**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Depuis longtemps les Biologistes tentèrent d'obtenir la fécondation *in vitro* d'ovocytes tubaires ou ovariens de Mammifères par du sperme fraîchement éjaculé ou prélevé dans les voies génitales mâles (1), (2). Mais seuls quelques succès ont été rapportés et encore restent-ils discutables car aucune précaution spéciale n'a été prise pour empêcher un développement parthénogénétique des œufs et aucune analyse cytologique sérieuse montrant clairement les diverses étapes de la fécondation n'a jamais été fournie (1), (2), (3), (4), (5).

Aussi n'est-il pas étonnant qu'après les tentatives répétées de ces dernières années, on ait généralement admis qu'il était impossible d'obtenir la fécondation *in vitro* chez les Mammifères dans des conditions pourtant identiques à celles que l'on utilise avec succès chez des Invertébrés et même chez des Vertébrés (6), (7).

Or les expériences de M. C. Chang (8) et de C. R. Austin (9) ont montré *in vivo* la nécessité d'une maturation des spermatozoïdes préalable à la fécondation dans les voies génitales de la femelle.

Nous avons donc pensé que la fécondation se réaliserait *in vitro* si l'on utilisait des spermatozoïdes placés dans des conditions telles qu'ils puissent effectuer cette maturation. C'est ce que confirment et précisent les expériences que nous rapportons ci-après.

Pour éviter toute activation parthénogénétique nous avons opéré à 38-39° C. Toutes les manipulations des gamètes ont été effectuées dans du liquide de Locke; puis pour obtenir leur segmentation éventuelle les

(1) J. A. Long, *Univ. California, Pub. Zool.*, 9, 1912, p. 105.
(2) G. Pincus, *The egg of Mammals*, 1936, 1 vol.
(3) M. F. Menkin et J. Rock, *Amer. J. Obst. Gynecol.*, 55, 1948, p. 440.
(4) A. U. Smith, *Biochim. Soc. Symposia*, 7, 1951, p. 3.
(5) R. Moricard, *Nature*, 165, 1950, p. 763.
(6) O. Venge, *Mammalian germ. cell.*, *Ciba Fondation Symposium* 1952, 1 vol., p. 243.
(7) C. Thibault, *IIe Cong. Inter. Physiol. Reproduction Insem. Artif.*, 1952, 3 vol.
(8) *Nature*, 168, 1951, p. 697.
(9) *Austrl. J. Sci. Research*, 4, 1951, p. 581.

œufs étaient cultivés dans du sérum homologue selon une technique déjà décrite ([10]).

Une incubation préalable des spermatozoïdes (1 h 30 mn) dans l'utérus et les trompes maintenus en survie dans une cuve à organe isolé (Expérience A) ne nous a fourni qu'une seule fécondation.

Référence.	Nombres d'ovocytes traités.	Résultats.
Expérience A................	89	1 ovocyte fécondé
» B................	34	0 » »
» C................	18	0 » »
» D................	121	19 œufs segmentés
» E................	88	33 ovocytes fécondés
» F................	61	0 ovocyte fécondé.

Les résultats ont été aussi décevants en laissant les ovocytes dans l'oviducte, maintenu en survie pendant quelques heures après y avoir déposé des spermatozoïdes fraîchement éjaculés (Expérience B).

Nous avons également échoué en plaçant des ovocytes dans le tractus génital maintenu en survie, de lapines accouplées 12 h auparavant (Expérience C).

Mais, au contraire, en ajoutant à des ovocytes placés dans du Locke des spermatozoïdes obtenus par perfusion des voies génitales de Lapines accouplées 12 h plus tôt nous avons pu obtenir la segmentation d'un nombre relativement élevé d'ovocytes (Expérience D). Une étude cytologique minutieuse est venue confirmer l'authenticité de la fécondation : en fixant les œufs à des intervalles de temps convenables nous avons observé la réaction propre de l'œuf, l'émission du deuxième globule polaire, la pénétration du spermatozoïde dans l'ovocyte et son évolution en pronucleus mâle, l'accolement des pronuclei et leur fusion (Expérience E).

Des coupes sériées d'ovocytes cultivés dans les mêmes conditions mais sans spermatozoïdes ne nous ont révélé aucun signe d'activation.

La culture d'ovocytes, même décortiqués mécaniquement de leurs cellules coronaires, en présence de spermatozoïdes fraîchement éjaculés, n'a évidemment pas été suivie de fécondation (Expérience F).

Ces résultats confirment la nécessité d'une « activation » des spermatozoïdes dans les voies génitales de la Lapine et montrent en utilisant des spermatozoïdes ainsi « activés » que la fécondation *in vitro* de l'ovocyte de Mammifère est aisément obtenue sans exiger de conditions physicochimiques particulières.

([10]) S. Wintenberger, L. Dauzier et C. Thibault, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953 (sous-presse).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Relations entre les formes nouvelle et ancienne de la vitamine* D_3. Note (*) de M. **Yves Raoul**, M[lle] **Noellie Le Boulch**, MM. **Jean Chopin**, **Christian Baron**, **Jean Guy**, **Paul Meunier** et M[me] **Andrée Guerillot-Vinet**, présentée par M. Maurice Javillier.

Dans une Note précédente (¹), nous avons proposé une formule brute probable $C_{27}H_{46}O$, isomère du cholestérol, pour un composé hautement antirachitique existant chez les animaux et les végétaux, synthétisable à partir du cholestérol sans irradiation et susceptible de fixer du calcium *in vitro*. Nous examinons ici les relations de cette substance avec la vitamine D_3 classique.

1° *Passage de la substance nouvelle à la vitamine* D_3. — 30 mg sont dissous à chaud dans 60 cm³ de potasse méthanolique à 20 %. Cette solution étendue de 1500 cm³ d'eau distillée est soumise à l'ébullition à reflux pendant 5 h. On extrait avec de l'éther sans peroxyde et observe sur cette solution éthérée le spectre caractéristique de la vitamine D_3 (maximum à 265 mμ). La sublimation sous grand vide montre une élimination massive à partir de 85° (phénomène toujours voisin du point de fusion). Le 3.5-dinitrobenzoate, recristallisé dans le méthanol, présente un point de fusion capillaire (non corr.) 141°, identique à celui du même ester de référence et ne présente pas d'abaissement après mélange.

Cette expérience explique que Brockmann (²) ait isolé la vitamine D_3 d'huiles de foies de poissons énergiquement saponifiées. Au contraire, Neracher et Reichstein (³), utilisant une saponification assez douce dans le méthanol, ont seulement transformé un précurseur que nous avons signalé (⁴) en la forme nouvelle, sans aller jusqu'à la vitamine D_3 classique.

2° *Passage de la vitamine* D_3 *à la substance nouvelle.* — On dissout 5 mg de vitamine D_3 dans 50 cm³ d'éther de pétrole (É 40-60°) et chauffe à reflux pendant une heure. Après évaporation sous vide, le résidu montre dans l'éther sulfurique un spectre ultraviolet avec maximum à 250 mμ. Après chromatographie, passage à la forme calcique par contact avec une solution de potasse méthanolique à 5 % étendue à 20 parties d'eau du robinet, retour au corps décalcifié et chromatographie (¹), on obtient des cristaux dont le point de fusion corr. 136° ne montre pas d'abaissement

(*) Séance du 8 février 1954.

(¹) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 439.

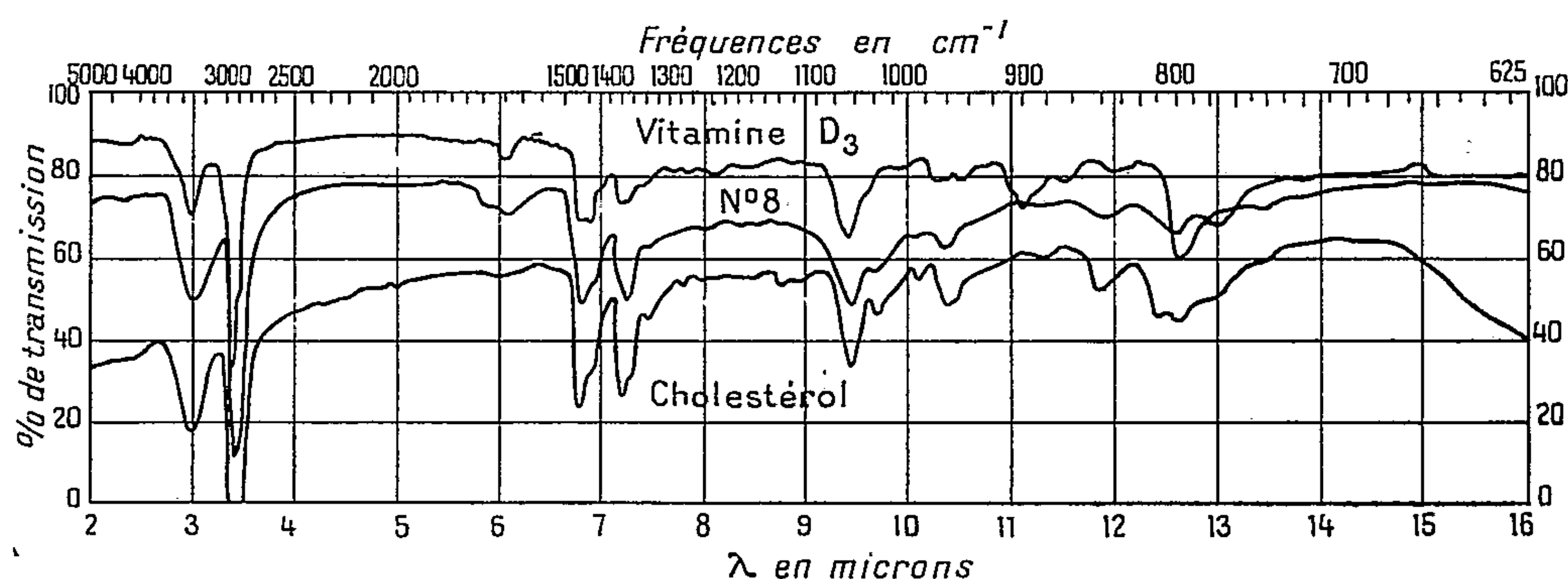
(²) *Z. Physiol. Chem.*, 241, 1936, p. 105; 256, 1938, p. 252.

(³) *Helv. Chim. Acta*, 19, 1936, p. 1382.

(⁴) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1074.

après mélange avec la substance nouvelle obtenue par synthèse à partir du cholestérol.

3° *Comparaisons préliminaires des formes classique et nouvelle de la vitamine D_3.* — Les pouvoirs rotatoires sont : pour la vitamine D_3 ($CHCl_3$), $[\alpha]_D + 114°$ et pour la forme nouvelle ($CHCl_3$), $[\alpha]_D - 45°$. Les spectres ultraviolets sont : pour la vitamine D_3 (alcool), λ_{max} 265 mμ, $\varepsilon = 19\,200$ et pour la nouvelle substance (éther), λ_{max} 250 mμ, $\varepsilon = 18\,200$. Les spectres infrarouges de la substance nouvelle, de la vitamine D_3 et du cholestérol sont très voisins (*fig.* 1). La fonction alcool est bien marquée sur les trois spectres; par contre, les liaisons insaturées paraissent différentes dans les trois cas.



Spectres I. R. (appareil Baird) de la vitamine D_3, de la nouvelle substance naturelle anti-rachitique (appelée conventionnellement n° 8) et du cholestérol (à sec, par évaporation de leur solution dans le tétrachlorure de carbone; spectres successifs décalés de 10 % de transmission).

En résumé, nous avons démontré la possibilité du passage de la vitamine D_3 à la forme nouvelle et vice versa. Nos expériences permettent de penser que la vitamine D_3 isolée des insaponifiables d'huiles de foies de poissons n'est probablement qu'un produit de transformation résultant d'un traitement alcalin énergique. Elles apportent aussi un argument à l'hypothèse selon laquelle la vitamine D_3 pourrait agir dans l'organisme sous la forme naturelle nouvellement décrite [1] et [4].

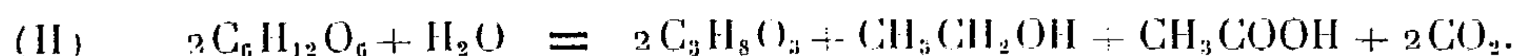
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Bilans des produits secondaires de fermentations alcalines.* Note de Mlle **Madeleine Lafon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

En anaérobiose la fermentation alcoolique normale des sucres par des levures appartenant à des genres et espèces différents, donne naissance, en plus de l'alcool et du gaz carbonique, à des produits secondaires, par le méca-

nisme de la fermentation glycéropyruvique de Neuberg. L'analyse montre [1] qu'à la fin de la fermentation les taux de ces produits : acide acétique (a), acide succinique (s), 2.3-butanediol (b), acétoïne (ou acétylméthylcarbinol) (m), éthanal libre restant (h) et glycérol (g), vérifient en effet l'équation

$$(I) \qquad 5s + 2a + b + 2m + h = \Sigma \leqq g.$$

Mais Neuberg et Hirsch ont découvert en 1916 qu'en milieu alcalin la fermentation est profondément modifiée dans le sens d'une plus grande formation de glycérol et d'acide acétique et ils ont admis l'existence d'une « troisième forme de fermentation du sucre », dont la proportion augmente avec le pH et qu'ils écrivent :



$$(II) \qquad 2C_6H_{12}O_6 + H_2O = 2C_3H_8O_3 + CH_3CH_2OH + CH_3COOH + 2CO_2.$$

En somme d'après Neuberg, en milieu alcalin la proportion de sucre qui subit la fermentation glycéropyruvique est plus importante et l'acide pyruvique (ou l'éthanal qui en dérive) est transformé en acide acétique par dismutation.

Nous avons étudié les modifications apportées aux taux des différents produits secondaires par une diminution de la concentration en ions hydrogène. Nous avons obtenu après fermentation anaérobie d'un moût de raisin ayant 210 g de sucre par litre par un *Saccharomyces cerevisiæ* variété *ellipsoïdeus*, les résultats suivants :

pH.	g.	a.	s.	m.	b.	h.	Σ.	$\frac{\Sigma}{g}$.
2,6	83	18,8	5,0	1,7	5,7	1,2	73	0,88
3,0	84	16,6	6,3	1,0	7,2	1,0	75	0,90
5,0	80	16,4	6,3	0,8	7,2	1,1	74	0,93
5,65	112	31,9	5,6	0,7	6,3	1,3	101	0,86
7,0	169	53,1	9,3	0,5	4,8	1,0	159	0,94
8,0	209	80,5	10,1	0,5	4,1	1,0	216	1,03

Les chiffres sont des millimolécules par litre. Les fermentations se font en milieu tamponné, à pH 2,6 et 3,0 grâce à la teneur en acide tartrique du moût de raisin. pH 5,65 était obtenu par addition d'un excès de carbonate de calcium. pH 7 et 8 étaient maintenus par additions répétées de soude au cours de la fermentation.

Nous constatons que la formation du glycérol et celle de l'acide acétique passent par un minimum pour pH 3 à 5, puis, en accord avec la théorie de Neuberg, s'élèvent rapidement au-dessus de pH 5,0. La valeur du glycérol a doublé de pH 3 à pH 8; l'acidité volatile a plus que quadruplé. La proportion

[1] L. GENEVOIS, E. PEYNAUD et J. RIBEREAU-GAYON, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 693; **224**, 1947, p. 762 et 1388; **226**, 1948, p. 126 et 439; **227**, 1948, p. 227; **229**, 1949, p. 479 et 777.

de sucre engagé dans la fermentation de Gay-Lussac, qui conduit seulement à l'alcool éthylique et au gaz carbonique, étant plus faible en milieu alcalin (la carboxylase y est effectivement moins active), celle qui suit la voie glycéro-acétique augmente avec le pH et aboutit à une accumulation de ces deux corps.

Nous observons que le taux de l'acide succinique est augmenté en même temps que celui de la fermentation glycéropyruvique, ce qui constitue un fait nouveau. Il se forme deux fois plus d'acide succinique à pH 8 qu'à pH 2,6 par exemple, mais par contre les produits butanedioliques diminuent : l'acétoïne n'a plus à pH 8 que la moitié de la valeur à pH 3, et le 2.3-butanediol diminue de 45 % lorsqu'on passe de pH 5 à pH 8. On pourrait mettre cette diminution en parallèle avec celle de l'activité de la carboxylase, la formation des produits butanedioliques étant généralement accordée à l'heure actuelle à un complexe carboxylasique.

Il est important de souligner que la variation de Σ suit celle de g et que l'équation (I) continue à être valable pour des teneurs très élevées en glycérol et en acidité volatile. Alors que certains produits secondaires peuvent varier de 1 à 4, le rapport Σ/g varie seulement de 0,86 à 1,03. Nous retrouvons à 10 % près les produits secondaires. La diminution de la concentration en ions hydrogène a donc pour effet de favoriser les mécanismes des fermentations secondaires, qui prennent en milieu alcalin une grande importance et s'exercent sur une forte proportion du sucre. Nous voyons que même dans ce cas l'expérience vérifie l'hypothèse de l'équivalence du glycérol et de la somme des autres produits secondaires, affectés des coefficients proposés par L. Genevois ([2]). Cette hypothèse n'avait été étudiée et confirmée jusqu'ici que dans des conditions où les variations du glycérol étaient relativement faibles. Sa validité démontrée dans le cas actuel est un argument probant en faveur des équations globales adoptées pour la formation des produits secondaires.

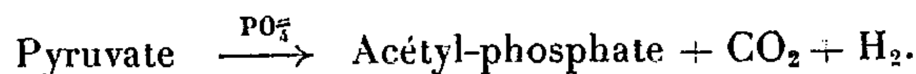
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la dégradation du pyruvate par les extraits de* Clostridium saccharobutyricum. Note de M. **Bention Nisman** et Mlle **Susan B. Wiesendanger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Étude de la réaction de décarboxylation oxydative (réaction phosphoroclastique) du pyruvate catalysée par les extraits préparés par les ultrasons à partir des suspensions de *Cl. saccharobutyricum*, GR_4. Mise en évidence de cofacteurs participant dans la réaction.

Les extraits de *Cl. saccharobutyrium*, GR_4, obtenus par les ultrasons, décarboxylent oxydativement le pyruvate de Na, en présence de phosphate ou

([2]) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 18, 1936, p. 295.

d'arséniate et d'un accepteur d'électrons approprié ([1]), ([2]), ([3]), ([4])



$$\text{Pyruvate} \xrightarrow{PO_4^{\equiv}} \text{Acétyl-phosphate} + CO_2 + H_2.$$

La présence d'un système transporteur d'hydrogène de type diaphorase est en outre nécessaire pour la réduction du bleu de méthylène ou du triphényl tétrazolium ainsi que pour la consommation d'oxygène.

Étude de la réaction. — En présence de phosphotransacétylase comme accepteur de groupes acétylés ([5]) la décarboxylation aérobie du pyruvate dépend strictement de la concentration de phosphate minéral. L'oxygène consommé et l'acétyl-phosphate formé sont dans un rapport moléculaire. [peuvent être représentés par un graphique analogue a celui de nôtre Note précédente ([6])].

Dépendance de l'activité enzymatique du coenzyme A(CoA). — La préparation des extraits en absence de protection contre l'effet peroxydatif des ultrasons ([2]), ainsi que la précipitation des préparations enzymatiques (suivie de dialyse) par le sulfate d'ammoniaque à 80 % de saturation instaure un besoin absolu de CoA pour l'activité enzymatique (tableau II).

Dépendance de l'activité de cocarboxylase (DPT). — 6-8 h de dialyse des extraits contre une solution de (ClK à 3 % + pyrophosphate de Na 2.10^{-2}M, pH, 8,2 + thioglycolate de K à 1 %) sont suffisants pour obtenir une exaltation de l'activité enzymatique en présence de DPT ([4]).

Réduction du di et triphosphopyridyne nucléotide (DPN), (TPN). — Le DPN et le TPN sont réduits enzymatiquement en présence du pyruvate et des autres cofacteurs nécessaires à l'activité.

Inhibition de la décarboxylation oxydative par l'hydrogène moléculaire. — Le dégagement d'hydrogène moléculaire à partir du pyruvate est inhibé de 40 % en atmosphère d'hydrogène, alors que la dismutation du pyruvate par les extraits de *Cl. sporogenes* se trouve complètement supprimée dans les mêmes conditions. Ces résultats confirment ceux de Wolfe et O'Kane ([7]) et Mamelak et Quastel ([8]).

Rôle du fer bivalent (Fe^{++}). — La très forte sensibilité de l'enzyme à l'oxydation [Q pyruvate ([9]) plus bas en aérobiose qu'en anaérobiose] explique la nécessité de la présence d'un réducteur puissant au cours de l'expérimentation (thioglycolate de K, cystéine, acide ascorbique). Les réducteurs semblent agir en combinaison avec des ions Fe^{++} suivant le mode décrit dans la littérature

([1]) B. Nisman, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 248.
([2]) B. Nisman and Mager, *J. Nature*, London, 169, 1952, p. 709.
([3]) S. Wiesendanger et B. Nisman, *Biochim. et Biophys. Acta* (sous presse), 1954.
([4]) B. Nisman, *The Stickland réaction. Batceriol; Rev.*, 18, 1954.
([5]) R. E. Stadtman, *J. Cell. Comp. physiol.*, 41, supp. 1, 1953, p. 109.
([6]) B. Nisman et S. Wiesendanger, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 292.
([7]) *J. Biol. Chem.*, 205, 1953, p. 755.
([8]) *Biochem, et Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 109.
([9]) Q pyruvate = quantité de pyruvate dégradé par milligramme d'extrait et par heure.

(couple cystéine + Fe^{++}, etc.). Le tableau II montre que lorsque l'enzyme a été préalablement incubé avec du thioglycolate de K, l'addition de α-α'-dipyridyl en grand excès par rapport au Fe^{++} n'a aucun effet sur l'activité enzymatique envers le pyruvate. Ces résultats semblent exclure le fer en tant que cofacteur de la réaction phosphoroplastique ([7]).

Rôle de l'ATP. — Des extraits préparés par congélation et décongélation préalable à l'ultrasonnation n'oxydent le pyruvate qu'en présence d'ATP ou d'ADP ([3]). L'ATP ou l'ADP sont déphosphorylés au cours de la réaction en AMP et phosphate minérale (Pi) :



$$\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} + \text{Pi}, \qquad \text{ADP} \rightarrow \text{AMP} + \text{Pi}.$$

Ces extraits étant dépourvus d'activité pyrophosphatasique ou ATP-asique, il s'ensuit que l'apparition de phosphate minéral est une propriété caractéristique du système enzymatique de ces extraits déficients (tableau I). Nos résultats pourraient s'expliquer si l'on admet une interaction entre l'ATP et la phosphotransacétylase.

TABLEAU I.

Libération d'orthophosphate à partir de l'ATP en présence de pyruvate.

Pour les conditions expérimentales *voir* ([3]).

— pyruvate (μM).	ATP initial (μM).	+ H_2 (μM).	+ acétate (μM).	+ Pi (μM).	+ acide hydroxamique (μM).	Pi/H_2.
			Tampon phosphate.			
28,7	26,6	18	19	36,7	1,2	2
			Tampon tris (trihydroxyméthyl-amino-méthane).			
37	39,9	26,8	30	79,7	–	3

TABLEAU II.

Rôle du CoA *et du* Fe^{++} *dans la dégradation du pyruvate.*

8 mg d'enzyme VIII B ($QH_2 = 36$-40, extrait préincubé avec 200 μM de thioglycollate de K et dialysé 5 h à — 5° contre ClK à 1 %), sont incubés en présence de 50 μM de pyruvate de Na + 50 μM d'arséniate de KpH 6,6 + 2 μM de $SO_4Mg, 7H_2O$ en présence des constituants indiqués dans le tableau. Temps expérimental ; 120 mn, T = 37°.

Additions (μM).	— pyruvate (μM).	+ hydrogène (μM).
Première expérience.		
20 U CoA	25	–
Sans	0	–
20 U CoA + 15 μM α-α'-dipyridyl.	25,6	–
Deuxième expérience.		
22 mg d'enzyme + 100 μM pyruvate + 20 U CoA..................	34	32
Id. + 15 μM α-α'-dipyridyl	42	41,6

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'absence de cytochromes et de certains systèmes enzymatiques dans un nouveau mutant d'*Escherichia coli *streptomycino-résistant. Comparaison avec la souche sensible dont il dérive*. Note de M. **Mirko Beljanski**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une forte diminution du taux de fer et de l'activité de certaines déshydrogénases dans un nouveau mutant d'*E. coli* streptomycino-résistant, est observée par comparaison avec la souche sensible. L'absence des bandes d'absorption des cytochromes, de quelques oxydases et des déshydrogénases formique et succinique fut également constatée dans la souche mutante.

Dans des expériences préliminaires inédites, nous avons observé que le taux d'oxydation de la cystéine par les suspensions bactériennes (ou par la poudre acétonique) d'une souche d'*Escherichia coli* streptomycino-résistante était constamment inférieur (40 %) à celui de la souche sensible. Ces résultats nous ont incité à déterminer les taux de fer dans les bactéries sensibles et résistantes à la streptomycine. Les secondes se sont révélées être plus pauvres en fer (45 %) que les premières. Or, l'activité de certaines deshydrogénases dépendrait de la quantité de fer présent dans les cellules bactériennes [1], [2], [3], [4], aussi avons nous comparé ces systèmes dans une souche résistante et sensible à la streptomycine.

Conditions expérimentales. — Une nouvelle souche mutante d'*Escherichia coli* (Monod), résistant à 4 000 μg de streptomycine par millilitre, possédant les mêmes tests bactériologiques que la souche sensible, fut obtenue d'après la technique déjà décrite [5]; ses propriétés biochimiques sont indépendantes du nombre de repiquages. Avant d'être utilisée, elle fut purifiée afin d'éliminer les traces d'antibiotique. La souche mutante, plus riche en acide ribonucléique que la souche sensible, fut ensemencée sur milieu peptoné et glucosé, ainsi que la souche sensible. L'activité deshydrogénasique étant plus forte dans les bactéries « âgées » que dans les bactéries « jeunes » [6] nos cultures furent arrêtées à la 20e heure de leur prolifération et centrifugées. Les bactéries lavées avec de l'eau bi-distillée à froid, sont mises en suspension dans de l'eau bi-distillée. Une partie de la suspension fut utilisée pour doser le fer [7]. Les activités deshydro-

(1) W. S. Waring et C. H. Werkman, *Arch. Bioch.*, 4, 1944, p. 75.
(2) A. M. Pappenheimer, *J. Biol. Chem.*, 171, 1947, p. 701.
(3) A. Tissières, *Bioch. J.*, 50, 1951, p. 279.
(4) C. A. Elvehjem, *J. Biol. Chem.*, 90, 1931, p. 111.
(5) M. Beljanski, *Ann. Inst. Past.*, 85, 1953, p. 463.
(6) W. R. Wooldridge et coll., *Bioch. J.*, 30, 1936, p. 926.
(7) R. Paulais, *Thèse ès Sciences*, Paris, 1939.

génasiques du glucose, du formiate-Na, du lactate-Na et du succinate-Na furent étudiées dans les tubes de Thunberg [0,5 ml de bleu de méthylène M/500, 0,5 ml de suspension bactérienne (2 mg), 1 ml de substrat M/5 et 2 ml de tampon phosphate M/15, pH 7,2 pour le glucose et le succinate-Na et pH 6,2 pour le formiate-Na et le lactate-Na]. Les taux d'oxydation de ces substances ont été déterminés avec l'appareil de Warburg (contenu d'une cupule : 1 ml de tampon phosphate M/15 pH respectifs, 0,25 ml de substrat M/5, 0,5 ml de suspension bactérienne et 0,2 ml de KOH à 30 %, volume total : 2 ml, T° 37).

Résultats. — Nos résultats relatifs à six ou dix expériences pour chaque souche et chaque substrat sont résumés dans les tableaux suivants :

E. coli (Monod).	μg de fer par 100 mg de bactéries sèches.	Temps de décoloration du bleu de méthylène (minutes). Glucose.	Formiate.	Lactate.	Succinate.
Souche sensible	50	15	10	16	60
Souche résistante	28	35	>1440	45	>1440

E. coli (Monod).	QO_2 (mm^3 O_2 par mg de bactéries et par heure). Glucose.	Formiate.	Lactate.	Succinate.
Souche sensible	150	150	140	120
Souche résistante	0	0	0	0

Par les suspensions non proliférantes comme par le broyat de la souche mutante, divers sucres (glucose, xylose, fructose et lactose) ne sont pas métabolisés par les mêmes voies qu'en présence de la souche sensible, puisque la respiration de la souche mutante est nulle en présence de ces substances ainsi qu'en présence de formiate, lactate et succinate de sodium. L'activité deshydrogénasique de cette souche, vis-à-vis de ces substances, est très faible ou nulle.

Le cytochrome b_1, considéré être identique à la succino-deshydrogénase ([8]) interviendrait dans l'activité de la deshydrogénase formique chez *Escherichia coli* ([9]). Semblant confirmer ces résultats, l'étude des bandes d'absorption des cytochromes avec un microspectroscope à réversion de Hartridge, montre l'absence des bandes de cytochromes b_1 et β dans la souche mutante.

Waring et Werkman ([1]) ont observé (indépendamment de l'action des antibiotiques), qu'une souche d'*Aerobacter indologenes*, cultivée sur milieu exempt de fer présente une activité des deshydrogénases fumarique et succinique plus faible que ne présente la souche cultivée sur milieu normal.

([8]) A. M. Pappenheimer et E. D. Hendee, *J. Biol. Chem.*, 180, 1949, p. 597.

([9]) E. F. Gale, *Bioch. J.*, 33, 1939, p. 1012.

Chez les bactéries cultivées sur milieu très pauvre en fer, la deshydrogénase formique n'existerait pas.

D'autres auteurs [10], [11] ont montré que les substances antibiotiques étaient capables de donner des complexes avec certains métaux (le fer par exemple), nécessaires à la croissance des microorganismes.

D'après ces travaux, nous étions en mesure de penser que la streptomycine ajoutée à une culture bactérienne, était capable d'empêcher l'assimilation normale des métaux par les bactéries et agissait ainsi indirectement sur les systèmes des oxydases et des deshydrogénases. Elle créerait donc un nouvel équilibre dans la répartition des métaux utilisés par la souche résistante pour sa prolifération. Cette hypothèse trouve un appui dans le fait que la souche streptomycino-résistante contient beaucoup moins de fer (45 %) que la souche sensible. L'hypothèse se trouve encore étayée par notre observation que la streptomycine, même à doses élevées, n'agit pas sur les deshydrogénases formique, lactique et succinique ni sur celle du glucose.

MICROBIOLOGIE. — *Mutation expérimentale des* Proteus *du type* vulgaris *en* Proteus *du type X de Weil-Félix*. Note de MM. **Jean Laigret**, **Raymond Minck** et **Georges Roupert** [1], présentée par M. Léon Binet.

Les *Proteus X*, isolés par Weil et Félix, ont la propriété d'être agglutinés par les sérums des sujets atteints ou convalescents du typhus exanthématique. Cette propriété les distingue des *Proteus vulgaris* que l'on trouve dans le milieu naturel et dans l'intestin La découverte des *Proteus X* a donné naissance à une méthode de séro-diagnostic qui rend de grands services aux épidémiologistes et aux cliniciens pour l'identification des cas de typhus, mais dont le mécanisme, jusqu'à présent, était inconnu; en sorte que la spécificité de la réaction était discutée L'expérience suivante lève des doutes à ce sujet.

Un virus typhique a été mis à cultiver dans l'œuf de poule. (Il s'agissait d'un virus typhique murin.) On a inoculé, en même temps, dans le péritoine, deux rats pour servir de témoins Quatre jours plus tard, les rats présentèrent la fièvre habituelle; à la même date, l'embryon, miré à travers la coquille, commençait de s'immobiliser On introduit alors dans l'œuf quelques gouttes d'une culture en bouillon d'un *Proteus* qui avait été isolé quelques temps auparavant d'un fumier. Ce *Proteus*, soumis à l'action

---

(10) A. Albert, *Nature*, 172, 1953, p. 201.

(11) B. A. Newton, *Nature*, 171, 1953, p. 160.

(1) Avec la *collaboration technique de* Mlles L. Muller, C. Mullenbach et E. Reeb.

d'un sérum anti-OX 19, n'avait pas été agglutiné; c'était donc typiquement un *Proteus vulgaris*.

Le lendemain de l'inoculation du *Proteus* dans l'œuf, on préleva une goutte du jaune, on en fit une culture sur gélose, et le *Proteus* fut ainsi facilement récupéré.

On éprouva avec le sérum anti-OX 19, d'une part le *Proteus vulgaris* originel et, d'autre part, le *Proteus* retiré de l'œuf typhique. Le *Proteus* originel continua de se montrer non agglutinable; le *Proteus* cultivé dans l'œuf était agglutiné à un taux dépassant 1/1000e.

Par conséquent, il y avait eu, dans l'œuf, au contact du virus typhique, transformation d'un *Proteus vulgaris* en *Proteus X* spécifiquement agglutinable.

La transformation s'était accomplie en 24 h. Il ne sembla pas tout d'abord qu'elle fut durable. Le taux d'agglutination baissait d'un repiquage à l'autre, au point que l'on crut bientôt l'agglutinabilité près de disparaître En réalité, il s'était seulement passé ceci : la ponction de l'œuf avait ramené un mélange de *Proteus* agglutinables et de *Proteus* non agglutinables; ces derniers prenaient le pas sur les autres dans les cultures. Une centrifugation fractionnée, en présence du sérum agglutinant, permit de séparer les agglutinables et de les obtenir finalement purs. L'agglutinabilité se maintient, depuis lors, parfaite La souche est agglutinée régulièrement par le sérum anti-OX 19 au 1/1280e.

Il est donc démontré qu'un *Proteus* ordinaire du type *vulgaris*, cultivé *en présence du virus typhique vivant*, peut acquérir l'agglutinabilité qui caractérise les *Proteus X*; une fois acquise, la propriété se transmet d'une génération bactérienne à l'autre, et l'on a des souches en tous points comparables à celles de Weil-Félix.

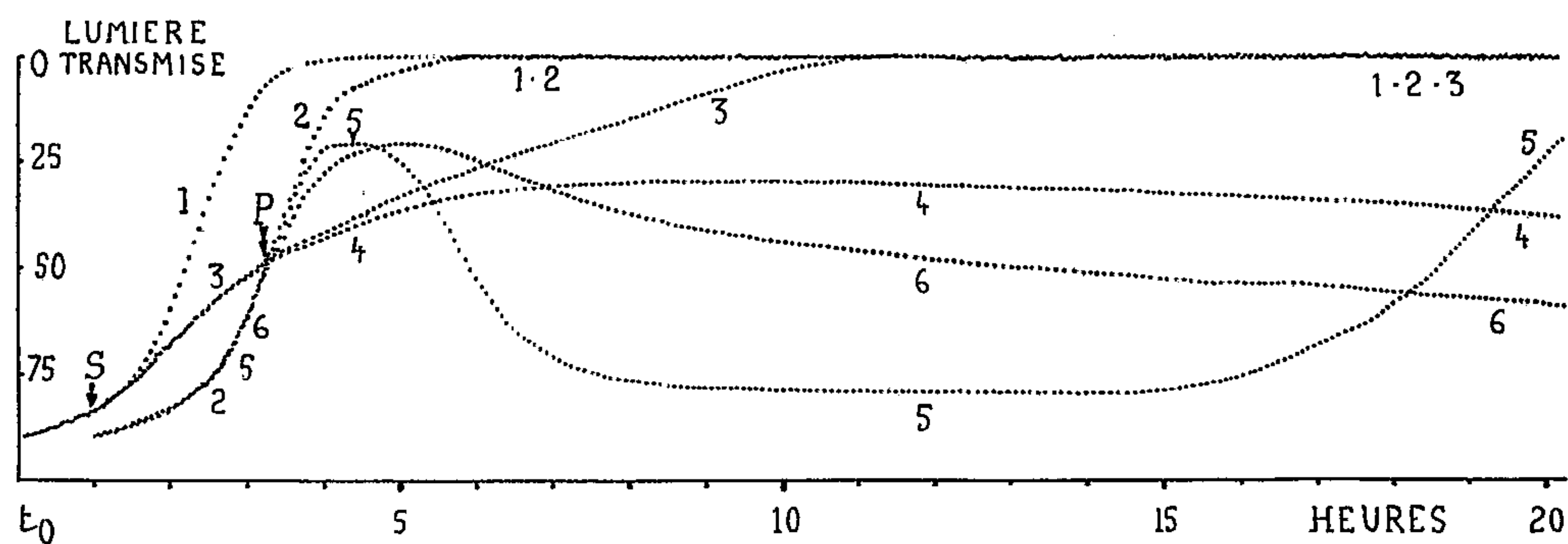
Ces constatations expliquent l'origine des *Proteus X*. Elles expliquent, en outre, les résultats que l'on obtient, en matière de séro-diagnostic, avec la réaction qui utilise ces *Proteus* comme antigènes. La confiance accordée à l'épreuve de Weil-Félix, dans la plupart des pays où se poursuit la lutte contre le typhus, est légitimée par la confirmation expérimentale, ainsi donnée, de sa spécificité antigénique.

MICROBIOLOGIE. — *Contribution à l'étude des associations d'antibiotiques. Étude en continu de l'association pénicilline-streptomycine.* Note de M. **André Lamensans**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La streptomycine comme l'auréomycine ou la terramycine, ralentit l'action lytique de la pénicilline vis-à-vis du staphylocoque. Point essentiel, les associations seules sont capables de stériliser les cultures, en empêchant le développement des germes résistants.

Dans une Note précédente (¹), nous avons montré que l'auréomycine, en diminuant la vitesse de multiplication des staphylocoques, ralentit l'action lytique de la pénicilline. Nous avons observé un phénomène identique avec une autre association pouvant être antagoniste au sens où l'entendent Jawetz et Gunnison : l'association pénicilline-terramycine. Les résultats obtenus par la méthode des numérations de survivants et les nôtres sont donc analogues, pour ces deux associations.

Nous rapportons ici l'étude de l'action d'une association synergique typique : pénicilline-streptomycine. Les conditions expérimentales sont celles précédemment utilisées : enregistrement de la croissance à 37° de *Staphylococcus aureus*, souche Londres (*figure*). Concentrations des antibiotiques dans le milieu : pénicilline G, 0,05 u/cm^3; sulfate de streptomycine, 30 µg/cm^3. Cette concentration de streptomycine, introduite au début de la phase exponentielle, est nécessaire pour obtenir un ralentissement notable de la croissance.



En ordonnée : la lumière transmise représente la quantité de germes en suspension.
En abscisse : le temps en heures.
Cuves 1 et 2 : cultures témoins. — 3 : streptomycine seule. — 4 : streptomycine pendant 2 h 15 mn puis pénicilline. — 5 : pénicilline seule. — 6 : pénicilline + streptomycine simultanément.

Deux groupes de trois cuves sont ensemencées avec un même nombre de germes (10^7), mais à 1 h d'intervalle : les cuves 1, 3, 4, à l'instant t_0 et les cuves 2, 5, 6, 1 h plus tard ($t_0 + 1$). Les deux groupes de cultures sont absolument comparables comme le montrent les cultures témoins 1 et 2. A l'instant ($t_0 + 1$), on introduit dans les cuves 3 et 4 du premier groupe, 30 µg/cm^3 de streptomycine qui ralentissent la croissance de ces germes. A l'instant P (t_0 + 3 h 15) la quantité de germes en suspension est identique dans les cuves 3 et 4 du premier groupe et dans les trois cuves du second groupe, mais leur vitesse de multiplication est différente. On introduit à ce moment 0,05 u/cm^3 de pénicilline dans la cuve 4 du

(¹) A. LAMENSANS, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 172.

premier groupe qui a contenu de la streptomycine seule pendant 2 h 15. Au même moment, on introduit dans les cuves 5 et 6 qui contiennent des germes en voie de multiplication rapide, cuve 5 : 0,05 u/cm³ de pénicilline seule et cuve 6 : 0,05 u/cm³ de pénicilline + 30 μg/cm³ de streptomycine.

Résultats. — Pénicilline seule (cuve 5) : après 1 h 15 de contact, lyse rapide et considérable des germes; 12 h plus tard, une culture se développe, composée de germes dont la pénicillino-résistance moyenne (0,075 u/cm³) est légèrement supérieure à celle des staphylocoques (0,030 u/cm³) des cuves témoins 1 et 2.

Association pénicilline + streptomycine. — A. *Association simultanée* (cuve 6) : *a.* léger retard (1 h) du début de la lyse; *b.* la lyse est plus lente que celle provoquée par la pénicilline seule; *c.* la croissance ne reprend pas ultérieurement.

B. La streptomycine agit seule pendant 2 h 15 avant l'intervention de la pénicilline (cuve 4), la pénicilline est mise au contact de germes dont la croissance est nettement ralentie : *a.* la lyse est beaucoup plus tardive (après 8 h de contact avec la pénicilline); *b.* elle est très lente; *c.* la croissance ne reprend pas ultérieurement.

Nous avons observé en outre (phénomène non reproduit sur la figure) que si la streptomycine est introduite après la pénicilline, la lyse étant commencée, celle-ci n'est plus ralentie mais accélérée. Ce phénomène a déjà été observé avec l'auréomycine. Il montre que l'action de l'auréomycine ou de la streptomycine porte bien sur l'action lytique de la pénicilline et non sur les enzymes qui peuvent intervenir (autolysine du staphylocoque en particulier). Si la streptomycine est introduite après 10 h de culture, la lyse n'est pas modifiée, mais la croissance secondaire n'a pas lieu.

La streptomycine, comme les autres antibiotiques, peut ralentir l'action lytique de la pénicilline et ceci d'autant plus que la croissance des germes est plus ralentie (cuve 4 par rapport à la cuve 6). Il s'agit probablement d'un phénomène très général. Tout antibiotique qui diminue la vitesse de multiplication des staphylocoques, ralentit la vitesse de l'action lytique de la pénicilline. La numération des germes survivants effectuée à la 3ᵉ heure après le début de la lyse ($t_0 + 7$) montre que le nombre des germes viables est plus petit dans la cuve 5 (pénicilline seule) que dans la cuve 6 (pénicilline + streptomycine). La relation entre l'action bactéricide et l'action lytique de l'antibiotique et ses associations semble étroite.

Si ce phénomène est confirmé et généralisé, il est important car il peut remettre en discussion la classification des antibiotiques en deux groupes établie par Jawetz et Gunnison. Enfin, insistons encore sur le fait que — aux concentrations utilisées — les associations seules sont capables de tuer tous les germes; c'est ce phénomène qui est ordinairement visible

à la 24e heure. Cette absence de culture secondaire est le phénomène le plus constant. Ces résultats et d'autres à publier nous incitent à penser que l'intérêt principal des associations réside dans la prévention de l'apparition de la résistance aux antibiotiques.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser une liste de candidats à la place de Membre non résidant, vacante par le décès de M. *Eugène Bataillon*, présente la liste suivante :

En première ligne	M. **Maurice Fréchet**, à Charmes-sur-Rhône.
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*	MM. **Alexandre Dauvillier**, à Bagnères. **Léopold Escande**, à Toulouse. **Albert Vandel**, à Toulouse.
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*	MM. **Louis Gallavardin**, à Lyon. **René de Mallemann**, à Nancy.

A ces noms l'Académie adjoint ceux de

MM. **Jean Andrieux**, à Grenoble.
Léon Moret, à Grenoble.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

Sur la proposition de son Bureau, l'Académie décide d'adresser au Gouvernement le VOEU dont le texte suit, touchant les développements nécessaires de la Recherche et des Institutions scientifiques :

L'Académie des Sciences de l'Institut de France, sans méconnaître les mesures prises par les Pouvoirs publics pour les développements de la Recherche et des Institutions scientifiques,

CONSIDÈRE

que les progrès incessants de la Recherche scientifique dans le Monde exigent de notre Pays un effort accru pour conserver ou reprendre la place éminente que ses savants lui ont value;

que les établissements de recherches français ne suffisent plus par suite de la naissance de disciplines nouvelles et de l'accroissement du nombre de ceux qui désirent se consacrer à la Recherche;

que les locaux et l'équipement d'un grand nombre d'établissements d'enseignement supérieur, où sont nécessairement recrutés les chercheurs, sont devenus insuffisants en face du continuel accroissement de l'effectif des étudiants;

que le nombre et l'importance des bourses sont trop limités pour permettre à tous les étudiants sans fortune qui le méritent d'en bénéficier;

que les vocations et aptitudes à la Recherche ne sont pas suffisamment suscitées, encouragées et développées.

Pour ces raisons, l'Académie émet le vœu :

que les Pouvoirs publics intensifient leur action en vue d'assurer à la Science française des moyens de réalisation accrus et de plus amples conditions matérielles d'épanouissement.

La séance est levée à 17 h 30 m.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 9 décembre 1953.)

Note présentée le 30 novembre 1953, de M. *Victor Raievski*, Mesure de la vie moyenne des neutrons dans une pile à eau lourde munie d'un réflecteur et nouvelle détermination de la réactivité :

Page 1513, dernière ligne, *au lieu de*

$$\Delta k = \Delta k_0 \frac{2}{\pi} \left\{ \frac{\pi + 2\varphi}{4} - 1 + \sqrt{2} \cos \frac{\pi + 2\varphi}{4} \right\},$$

lire

$$\Delta k = \Delta k_0 \frac{2}{\pi} \left\{ \frac{\pi + 2\varphi}{4} - 1 + \sqrt{2} \cos \frac{\varphi}{2} \right\}.$$

(*Comptes rendus* du 18 janvier 1954.)

Présentation, par M. *Arnaud Denjoy* des deux derniers fascicules de son Ouvrage intitulé : *L'Énumération transfinie* :

Page 314, 11e ligne en remontant, *au lieu de* Le troisième fascicule, *lire* Le quatrième fascicule.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 FÉVRIER 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Antibes (Alpes-Maritimes), le 12 février, de M. **René Barthélemy** et celui de M. **Pierre Jolibois**, survenu à Paris, le 18 février. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

Les allocutions nécrologiques d'usage seront lues en l'une des prochaines séances par M. **Camille Gutton**, sur M. **Barthélemy** et par M. **Paul Lebeau**, sur M. **Jolibois**.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation par les acides des colorants triphénylallyliques p-diméthylaminés.* II. *Leur duplication. Constitution cyclobutanique des corps résultants, y compris celle de l'hydrocarbure tête de la série, formé par duplication similaire de l'alcool triphénylallylique simple.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse**, **André Étienne** et **Bernard Goffinet**.

Description de cinq produits de duplication aminés. Étude spéciale de la constitution de l'hydrocarbure tête de série, déjà connu. Réfutation, en faveur de la structure cyclobutanique, des conclusions antérieures de certains auteurs. Confirmation d'ensemble des structures cyclobutaniques par synthèses à partir d'acide α-truxillique.

Soumis à l'action des acides forts, les alcools triphénylallyliques *p*-diméthylaminés II*a*, II*b*, II*c*, II*d*, II*e*, subissent, à côté de transformations réversibles, comme le passage aux colorants correspondants [1], des modifications plus profondes. Ayant établi que l'une de celles-ci consistait en une cyclodéshydratation indénique [2], nous en présentons une autre qui se produit avec doublement des molécules, par une déshydratation dimérisante.

(*) Séance du 8 février 1954.

(1) Ch. Dufraisse, A. Étienne, P. Barbieri et B. Goffinet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 32.

(2) Ch. Dufraisse, A. Étienne et B. Goffinet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1349.

a. Pour obtenir cette réaction bimoléculaire, on traite les alcools par les mêmes solutions acétique-sulfuriques que pour la monomoléculaire, mais on ne chauffe pas; on laisse simplement les liqueurs se décolorer spontanément à la température ordinaire, c'est la seule différence entre les deux réactions. Il va sans dire, d'après cela, que, bien que ces nouveaux corps aient des masses moléculaires doubles de celles des indènes correspondants, le traitement indiqué ne détermine pas le passage des indènes à ces produits. Il faut ajouter que, réciproquement, le chauffage des dimères dans les mêmes liqueurs acides ne les dédouble pas, avec transformations en indènes. Il s'agit là de deux réactions indépendantes, l'une étant considérablement plus accélérée que l'autre par le chauffage, d'où résulte, d'ailleurs, comme on s'en doute, la concomitance des deux sortes de corps dans chaque réaction réalisée par chauffage.

Les dimères aminés ainsi obtenus sont des corps incolores, stables, ne se colorant pas au contact des acides à froid. Mais, quand on les soumet à une ébullition prolongée dans l'acide acétique seul, sans acide fort, les uns, ceux qui correspondent à II*a*, II*b*, II*c*, restent inchangés, tandis que les deux autres, ceux qui correspondent à II*d*, II*e*, régénèrent en partie, pour la moitié environ, le colorant monomoléculaire initial; la démonstration en a été faite par des mesures spectrophotométriques. Il est à remarquer que les dimères subissant cette transformation sont ceux dont les phényles géminés sont aminés l'un et l'autre.

On a préparé les corps suivants (les numéros renvoient aux formules qui sont établies plus loin) : IV*a*, ($C_{46}H_{42}N_2$) F_{inst} 171-172°, à partir de II*a*; IV*b*, ($C_{46}H_{42}N_2$) F_{inst} 212-213°, à partir de II*b*; IV*c*, ($C_{50}H_{52}N_4$) F_{inst} 199-200°, à partir de II*c*; IV*d*, ($C_{50}H_{52}N_4$) F_{inst} 238-239° à partir de II*d*; IV*e*, ($C_{54}H_{62}N_6$) F_{inst} 264-265°, à partir de II*e*.

b. On connaissait déjà ([3]) ([4]) une transformation analogue subie sous l'influence des acides forts par l'alcool triphényl-1.2.3 allylique simple, I. L'hydrocarbure résultant est un dimère du triphénylallène, V, et sa constitution a fait l'objet de travaux approfondis ([4]) ([5]).

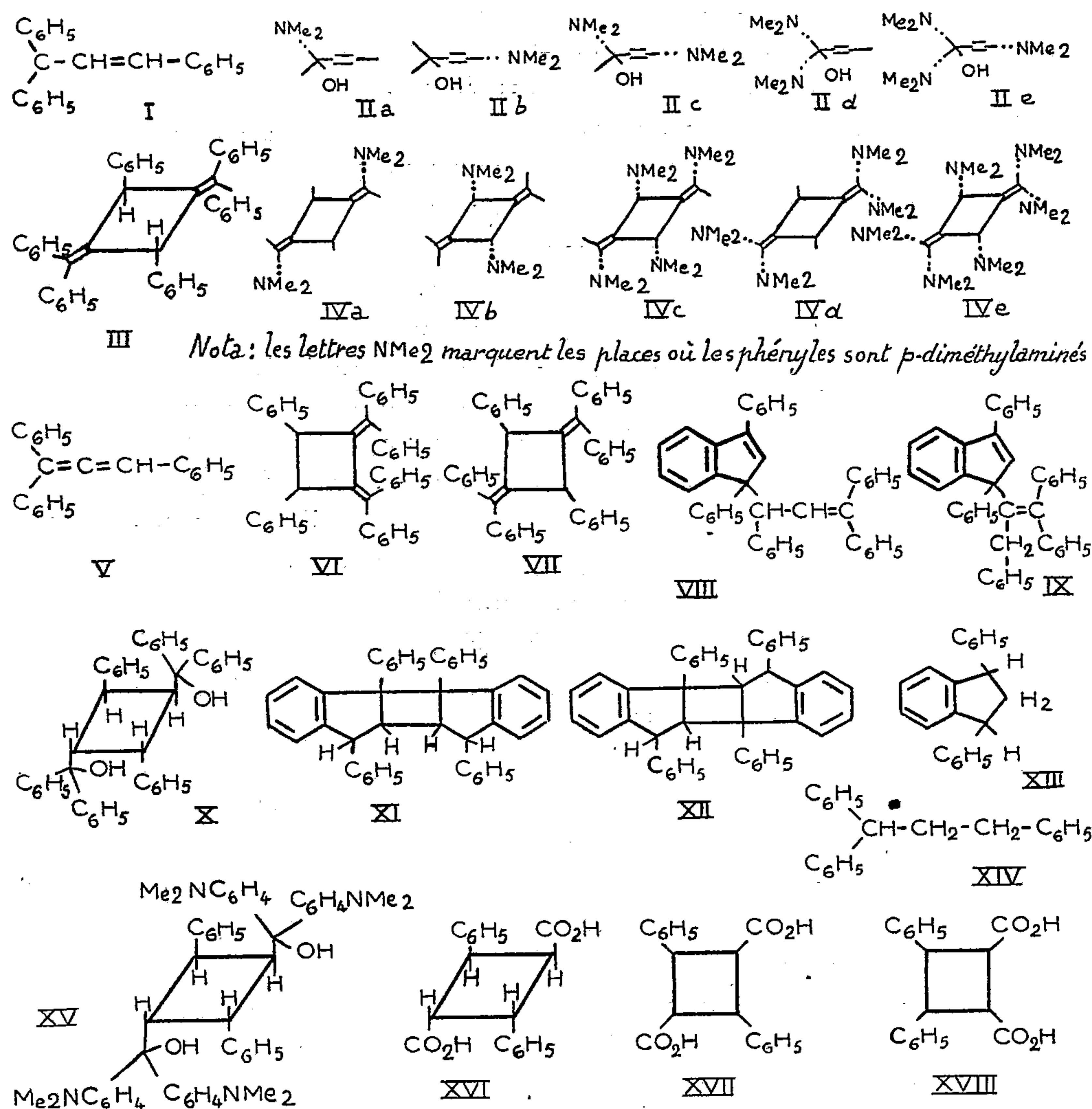
Supposant que celle-ci devait se retrouver chez nos produits de duplication aminés, nous en avons repris entièrement l'étude sur de nouvelles bases. Ce travail, dont nous résumons brièvement les points principaux, nous a conduits à rejeter les conclusions, d'ailleurs discordantes, de nos devanciers, pour proposer une constitution cyclobutanique.

Adoptant une hypothèse émise avant nous ([4]), nous admettons comme terme intermédiaire de la transformation le triphénylallène, V, qui se dimérise en l'un des deux corps, VI ou VII, mais alors *sans évolution ultérieure*. Il convient toutefois de noter, qu'à chacune des formules VI et VII correspondent deux

---

([3]) K H. MEYER et K. SCHUSTER, *Ber.*, 55, 1922, p. 815.
([4]) K. ZIEGLER, H. GRABBE et F. ULRICH, *Ber.*, 57, 1924, p. 1983;
([5]) F. STRAUS et M. EHRENSTEIN, *Ann.*, 442, 1925, p. 93.

isomères résultant de l'isomérie cis-trans des phényles, ce qui fait quatre formules possibles pour le dimère. Ziegler ([4]) supposait une double cyclisation supplémentaire, qui faisait du dimère un bis-indanylène, XI (correspondant à VI) ou XII (correspondant à VII). Il se basait sur une scission du corps en



diphényl-1.3 indane, XIII, par action de l'acide iodhydrique en acide acétique au reflux. Reprenant cette réaction, nous avons constaté qu'il s'y formait, en outre, au moins autant de triphényl-1.1.3 propane, XIV, ce qui suffit à écarter les formules XI et XII de Ziegler. D'autres formules, VIII et IX, proposées par Straus ([5]) échappent à cette objection, mais elles ne conviennent pas mieux que XI et XII, pour des raisons que nous donnerons plus loin. Quant à la production de diphénylindane dans la réaction de Ziegler, elle est à rapporter,

non à la préexistence du cycle indanique, mais à l'action cyclisante, en même temps qu'hydrogénante, de l'acide iodhydrique.

Il restait alors à apporter une preuve directe d'une structure cyclobutanique simple. Il suffisait pour cela de créer la double substitution benzhydrylidènique sur un cyclobutane diphénylé, ce qui pouvait être obtenu par phénylation d'un ester diphénylcyclobutanedicarboxylique et déshydratation du diol formé. Les acides convenant à ce type de synthèse sont bien connus, ce sont les dimères de l'acide cinnamique, les acides truxilliques XVII, et les acides truxiniques XVIII. On avait même l'embarras du choix puisqu'il existe cinq acides truxilliques et six truxiniques entre lesquels rien de décisif ne permettait d'opter à priori. Toutefois, du point de vue de la réaction envisagée, les onze acides se divisent en quatre groupes, deux pour chacun des deux types, les corps du même groupe donnant le même diène; l'hésitation ne portait plus, dès lors, que sur quatre formules possibles.

La chance nous a été favorable puisqu'elle nous a épargné même le tâtonnement ainsi restreint! Pensant que l'action un peu rude qui produit l'hydrocarbure devait donner la structure la plus stable et estimant que celle-ci devait être la plus symétrique, nous avons choisi pour notre première tentative l'un des acides portant les phényles en 1.3 et les y ayant en dispositions trans, d'où devait résulter la structure centrosymétrique III. En fait, l'ester diméthylique de l'acide truxillique α, XVI, traité par le phényllithium, donne le diol X, $(C_{42}H_{36}O_2)$ F_{inst} 270°, que l'acide chlorhydrique en acide acétique déshydrate en un hydrocarbure $(C_{42}H_{32})$ III, F_{inst} 216°, identique à celui qui provient de la déshydratation [3] de l'alcool triphényl-1.1.3 allylique. La présence de deux liaisons éthyléniques, excluant une cyclisation supplémentaire sous l'action des réactifs mis en œuvre, a été démontrée par addition de deux molécules d'hydrogène (sodium en alcool) en un tétrahydrure $(C_{42}H_{36})$ F_{inst} 171°. Une étude spectrographique spéciale, dont nous ne publions ici que les conclusions, est en accord avec la structure III et, au contraire, en opposition avec les formules VIII et IX de Strauss, auxquelles, d'un autre côté, s'opposait déjà formellement notre réaction de synthèse.

c. Nous n'avons pas manqué de transposer ce résultat aux composés aminés, en préparant par la même voie l'un de nos dimères. A cette fin, on a choisi celui qui était le plus directement accessible, soit le corps tétraaminé IV*d*. On prépare le diol intermédiaire, XV, $C_{50}H_{56}O_2N_4$, F_{inst} 359°, par action du *p*-diméthylaminophényllithium sur l'α-truxillate de méthyle. La déshydratation par les acides fournit le composé IV*d*, identique au corps résultant de la duplication par les acides du carbinol diaminé géminé II*d*.

Les structures des corps aminés sont donc les mêmes que celle de l'hydrocarbure non aminé, dimère du triphénylallène : ce sont des poly (*p*-diméthylamino) bis-benzhydrylidènediphénylcyclobutanes centrosymétriques.

HYDRAULIQUE. — *Comparaison entre les formules de première et de seconde approximation concernant la stabilité de deux chambres d'équilibre à montage Venturi.* Note de M. **Léopold Escande.**

L'étude d'un certain nombre de cas particuliers met en évidence une concordance convenable entre les résultats obtenus au moyen des formules de première ou de seconde approximation que nous avons établies.

Dans deux Notes précédentes ([1]), nous avons indiqué deux méthodes, l'une de première approximation, l'autre plus approchée, pour l'étude de la stabilité de deux chambres d'équilibre respectivement installées, avec montage Venturi, l'une à l'extrémité amont du canal d'amenée et l'autre en tête du canal de fuite d'une même usine.

Nous avons voulu nous rendre compte des écarts susceptibles d'exister entre les résultats fournis par les deux méthodes.

Dans ce but, nous avons calculé, dans divers cas particuliers, la limité inférieure de la chute H_0 au-dessous de laquelle la stabilité disparaît.

Nous appelons H'_{0L} et H''_{0L} les valeurs calculées par l'une ou par l'autre des deux méthodes; nous désignons, de même, par $\alpha'_1\,\alpha'_2\,\alpha'_3\,\alpha'_4\,\Gamma'$ et par $\alpha''_1\,\alpha''_2\,\alpha''_3\,\alpha''_4\,\Gamma''$ les valeurs des quantités α, Γ précédemment définies, calculées par les procédés de première ou de seconde approximation. H_{0L_1} et H_{0L_2} représentent enfin les hauteurs limites données par la condition de Thoma pour le système d'amenée (H_{0L_1}) et pour le système de fuite (H_{0L_2}) lorsqu'on fait intervenir les quantités $P_{10}+E_{10}$ et $P_{20}-E_{20}$ à la place de P_{10} et P_{20}.

Les huit exemples étudiés correspondent aux mêmes valeurs de $Q_0 = 20\ \text{m}^3/\text{s}$ et de :

$$L_1 = 1000\ \text{m}, \qquad L_2 = 700\ \text{m};$$
$$f_1 = 10\ \text{m}^2, \qquad f_2 = 10\ \text{m}^2;$$
$$F_1 = 40{,}8\ \text{m}^2, \qquad F_2 = 79{,}3\ \text{m}^2;$$
$$Z_{1*} = 10\ \text{m}, \qquad Z_{2*} = 6\ \text{m};$$

ainsi qu'à des valeurs de $P_{10}, P_{20}, E_{10}, E_{20}$ précisées dans le tableau qui donne également les résultats obtenus pour H_{0L_1}, H_{0L_2}, H'_{0L}, H''_{0L}. La dernière ligne donne l'écart relatif entre H'_{0L} et H''_{0L}. Les courbes de la figure 1 mettent en évidence la détermination de H'_{0L} et H''_{0L} dans les cas 2, 3, 4, 5.

On voit que la divergence maximum n'atteint 8 % que dans un seul cas, la différence étant d'ailleurs alors dans le sens de la sécurité.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 537 et 756.

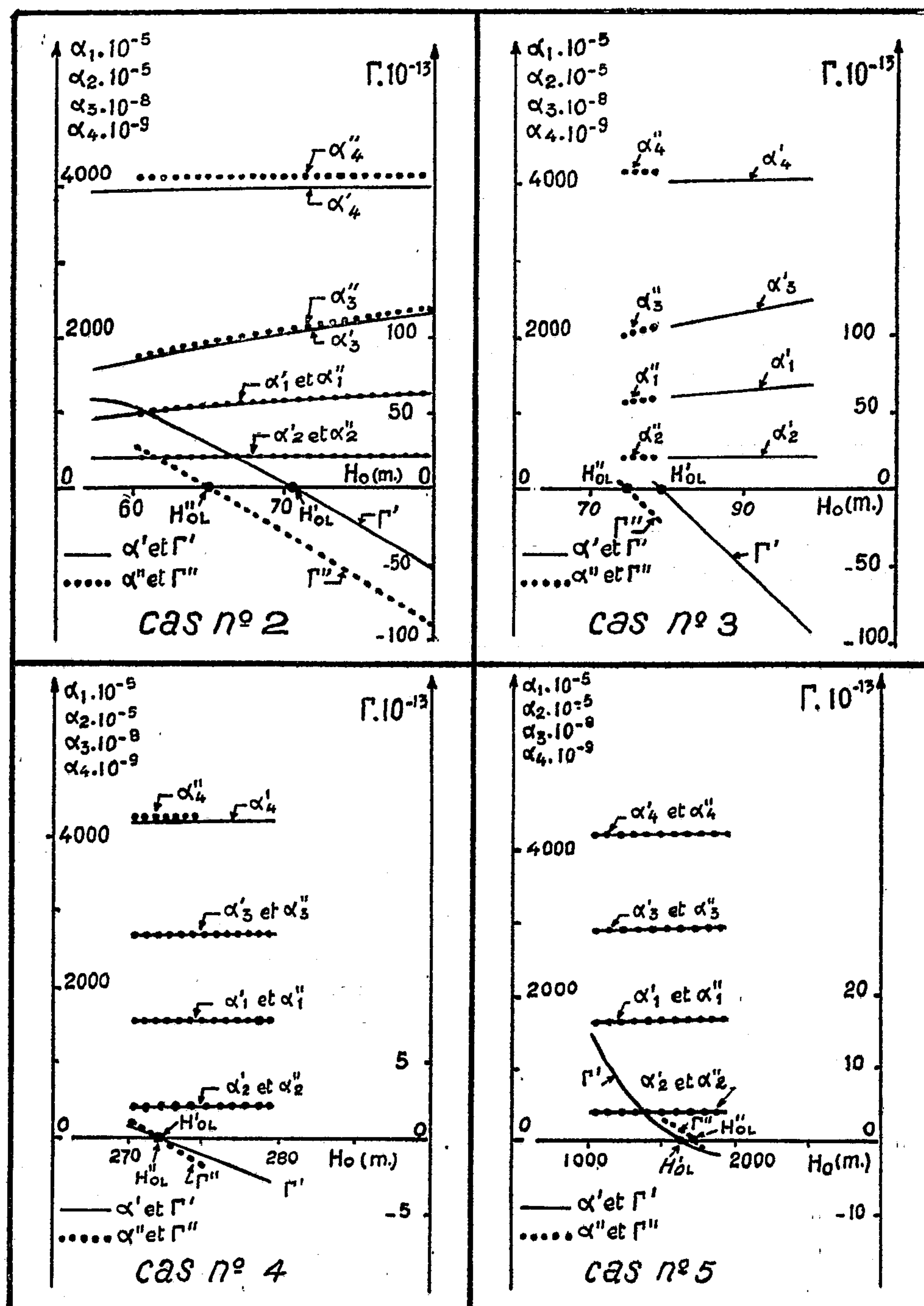

cas n° 2
cas n° 3
cas n° 4
cas n° 5
α'et Γ'
α"et Γ"
Ho (m.)
Γ.10^-13

TABLEAU.

N°	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
P_{10}	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	1
P_{20}	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
E_{10}	0	1,25	1,25	1,25	1,25	0	1,25	1,25
E_{20}	0	0	0,06	0,30	0,36	0	0	1,25
H_{0L1}	100	29	30	30	30	50	22	22
H_{0L2}	50	50	60	300	∞	50	50	20
H'_{0L}	98	70,75	79,2	272,2	1630	61,8	68,75	∞
H''_{0L}	-	65	74,6	271,9	1715	-	65,6	∞
Écart (%)	-	8,14	5,81	0,11	−5,2	-	4,6	-

Compte tenu de la marge qu'il est prudent de prévoir vis-à-vis des valeurs calculées, en raison des hypothèses de base, la méthode de première approximation, d'un emploi plus aisé, semble suffisante pour l'étude des problèmes posés par l'équipement des chutes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Processus d'élimination des atomes de brome des polybromocyclohexanes.* Note (*) de MM. **Raymond Cornubert** et **André Rio**.

Une toute récente publication concernant la cinétique et le développement stérique de l'élimination du chlore chez les hexachlorocyclohexanes (¹) nous contraint à faire connaître l'état de nos recherches sur l'élimination et le processus d'élimination des atomes de brome chez les polybromocyclohexanes.

Nous nous sommes proposés depuis deux ans d'examiner la structure de divers polybromocyclohexanes en étudiant à 70° l'action quantitative de l'iodure de sodium à 1 % dans l'acétone, de la soude au 2/1000e dans l'alcool absolu, et de la pyridine au 5/1000e dans l'acétone, ainsi que l'action qualitative de l'acétate de potassium sur ces corps, en saisissant par ailleurs des états intermédiaires chaque fois que faire se pouvait.

Les réactions quantitatives se sont développées à des vitesses extrêmement différentes d'un corps à l'autre, la pyridine n'intervenant qu'à partir des dérivés tribromés.

1. *Dérivés* 1.2-*dibromés*. — Le dérivé F — 2°, avec l'iodure de sodium, a donné une réaction relativement rapide tandis que son épimère F 9° n'a réagi qu'avec une extrême lenteur. Ces faits se sont inversés en travaillant avec la soude, le corps F 2° se transformant lentement en l'éthoxy.1-cyclohexène.2 de Crossley, et la substance F 9° instantanément en le bromo.1-cyclohexène.1. L'ensemble de ces faits s'explique si l'on accepte

(*) Séance du 15 février 1954.

(¹) Hughes, Ingold et Pasternak, *Chem. Soc.*, 1953, p. 3832.

le principe de l'élimination *trans*; par suite le corps F 9° serait *cis* (donc équatorial-polaire) et celui F — 2° serait *trans* ([2]).

2. *Dérivés* 1.4-*dibromés*. — L'isomère F 112° [μ 0,37 ([3])] donc *trans*, biéquatorial, réagit lentement avec les deux réactifs tandis que l'isomère F 49 [μ : 2,91 ([3])], *cis*, équatorial-polaire, s'est converti un peu plus rapidement que le précédent sous l'influence de l'iodure de sodium, et rapidement avec la soude. En admettant ici l'indépendance réactionnelle des atomes de brome, ce qui n'est qu'une approximation, ceci tendrait à indiquer que l'atome de brome polaire agit plus rapidement que les atomes de brome équatoriaux dans le cas de la soude. Effectivement en traitant le corps F 49° par 50 % de la quantité de soude nécessaire pour l'élimination totale des atomes de brome, il a été trouvé le bromo-1.cyclohexène-3 à côté d'un mélange des cyclohexadiènes 1.3 et 1.4.

Les atomes de brome réagissent donc successivement. Par contre le corps F 112°, dans les mêmes conditions, a donné essentiellement le cyclohexadiène 1.3.

3. *Dérivés* 1.2.3-*tribromés*. — *L'isomère* F 51° réagit lentement avec la soude tandis qu'avec l'iodure de sodium il conduit à une courbe d'allure rapide, le brome se minéralisant intégralement dans les deux cas ce qui s'accorde avec une constitution totalement *trans*. Avec l'iodure de sodium, par élimination *trans*, on aurait le bromo.1-cyclohexène-2 dont le brome est en position allylique et disparaîtrait ainsi facilement. Avec la soude tout semble conditionné par le départ d'un atome de brome donnant le 1.2-dibromocyclohexène-3 créant un brome allylique à réaction rapide en 2 et laissant un brome isolé à réaction plus lente en 1.

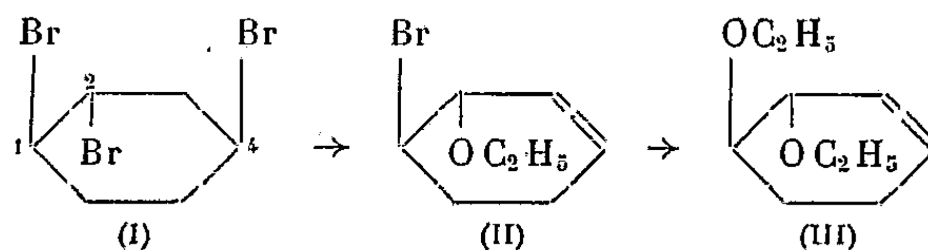
L'*isomère qui paraît devoir être liquide*, avec la soude élimine instantanément environ 60 % de brome, puis lentement encore quelques 5 % (ceci tient au fait qu'il subsiste une petite quantité d'isomère F 51° dans le produit). Le départ immédiat révèle une structure *cis* à l'instar du 1.2-dibromocyclohexane *cis*, créant une liaison double en 1.2 ce qui rend allylique le brome en 3 qui s'échange très rapidement, et il reste un atome de brome d'activité pratiquement nulle, de nature vinylique, en 1 ou 2, fournissant finalement l'éthoxy.3-bromo-1.(ou -2) cyclohexène-1 qui a été isolé. Cet isomère liquide comporterait ainsi une structure *cis* (et une structure *trans* du fait de l'action de l'iodure de sodium). Avec ce dernier l'isomère liquide travaille plus lentement que le corps F 51° et il se situe cinétiquement entre ce tisomère F 51° et le 1.2-dibromocyclohexane *trans*; ceci peut être interprété en considérant qu'il y a un groupe *trans* en 1.2 qui s'élimi-

([2]) Hassel et Ottar (*Acta chim. Scandinavica*, 1, 1947, p. 929) déclarent que ce corps est constitué presque à égalité par les formes biéquatoriale et bipolaire.

([3]) Mesures inédites de MM. J. Barriol et Grosjean.

nerait le premier créant le 3-bromocyclohexène-1 dont le brome, en situation allylique, disparaîtrait ensuite aisément.

4. *Dérivés* 1.2.4-*tribromés*. — L'action de l'iodure de sodium sur le *corps* F36° conduit à une courbe qui monte moyennement vite en éprouvant un ralentissement à partir de 50 % de brome minéralisé; les atomes de brome en 1 et 2 étant en *trans* du fait de l'étude de l'action de l'acétate de potassium conduisant à un *trans*-diacétate éthylénique, donneraient d'abord le 4-bromocyclohexène-1, et le dernier atome de brome s'éliminerait plus lentement. L'action de la soude est rapide et totale; en traitant ce dérivé F 36° par une quantité limitée de soude (66 %) on obtient un mélange d'éthoxybromocyclohexène II et de diéthoxycyclohexène III, ce dernier étant préparable par action d'un excès de soude sur le corps F 36°; ceci s'interprète en admettant que le brome en 4 part le premier en une liaison double qui rend allylique le brome en 2 qui se laisse substituer par un groupe éthoxyle. Dans ces conditions, et d'après ce qui précède à propos du 1.4-dibromocyclohexane, l'atome de brome en 4 serait polaire



et le corps F 36° répondrait à la structure I.

L'iodure de sodium réagit lentement sur le *corps* F 93°, plus lentement qu'avec le 1.2-dibromocyclohexane *trans*. L'atome de brome du bromocyclohexane donnant une courbe de situation intermédiaire entre celle du corps F 93° et celle du 1.2-dibromocyclohexane *cis* qui réagit d'une manière extrêmement lente, ceci tendrait à prouver que l'atome de brome isolé en 4 s'éliminerait le premier, et que les atomes de brome en 1 et 2 seraient en position *cis*. Cette configuration *cis* est d'ailleurs justifiée par l'étude de l'action de l'acétate de potassium. La soude réagit très rapidement et ceci d'une façon quasi totale. Pour ce corps le groupe 1.2 dibromé serait donc en position *cis*; quant au brome en position 4 il pourrait être en *trans* pour d'autres raisons qui seront exposées ultérieurement.

M. **Louis Fage** fait hommage à l'Académie du fascicule consacré à son *Jubilé scientifique*, qui a été célébré au Muséum, le 27 octobre 1953.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Henri Humbert** :

1° H. Rabéchault. *La Ramie. Études morphologique et taxonomique en vue de la sélection.*

2° Université Saint-Joseph de Beyrouth. *La Flore du Djebel Druze*, par Paul Mouterde, S. J.

ÉLECTION.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre non résidant, en remplacement de M. *Eugène Bataillon*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.	3e tour.
Nombre de votants	66.	68.	68.
	Nombre de suffrages		
M. Maurice Fréchet	17	27	30
M. Léopold Escande	13	16	21
M. Albert Vandel	11	14	10
M. René de Mallemann	9	9	7
M. Jean Andrieux	6	1	
M. Louis Gallavardin	5		
M. Alexandre Dauvillier	4	1	
Bulletin blanc	1		

Aucun candidat n'ayant obtenu la majorité absolue, il est procédé, conformément au règlement, entre les deux candidats qui n'en ont point deux autres supérieurs en suffrages, MM. Maurice Fréchet et Léopold Escande, au scrutin de ballottage qui donne les résultats suivants. Le nombre des votants étant de 67 :

	Nombre de suffrages
M. Léopold Escande	35
M. Maurice Fréchet	32

M. **Léopold Escande**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

CORRESPONDANCE.

MM. **Manne Siegbahn**, élu Associé étranger, et **Émile Miège**, élu Correspondant pour la Section d'économie rurale, adressent leurs remercîments à l'Académie.

M. **Léon Roger** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

L'Académie est informée de la réunion du **VIIe Congrès national de Chimie pure et appliquée**, qui se tiendra à Gênes (Italie), du 30 mai au 5 juin 1954.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'air. *Essai sur la convection naturelle*, par Pierre Vernotte.

2° *Sylvestre-François Lacroix* (1765-1843), *mathématicien, professeur et historien des sciences*, par René Taton.

3° Académie bulgare des sciences : *Spisanie na Bulgarskata Akademia na naoukite*. 1-2, 1953.

CALCUL SYMBOLIQUE. — *Sur la résolution des équations différentielles linéaires.* Note de M. **Henri Pailloux**, présentée par M. Henri Villat.

Opérateurs polynomes : division, p. g. c. d., p. p. c. m., équivalence de systèmes linéaires d'équations différentielles.

I. Appelons opérateur polynome tout polynome en $p = d/dx$ dont les coefficients sont des fonctions quelconques de x. Le degré de ce polynome est celui de la plus haute puissance de p. A et B étant deux tels polynomes, diviser à droite A et B, c'est déterminer un quotient Q et un reste R, tels que l'on ait identiquement $A = BQ + R$, le degré de R étant inférieur à celui de B. La division à droite est unique. L'opération peut, avec quelques précautions élémentaires, se poser à la manière habituelle.

II. La division à droite, d'un polynome arbitraire A, par $p - a$, (a fonction donnée de x), fournit un reste de degré zéro. Si l'on annule ce reste, on forme une équation différentielle en a. Tout polynome est donc divisible par un binome $p - a$, a étant convenablement choisi, et cela d'une infinité de manières. Il en résulte que tout opérateur de degré n peut se mettre sous la forme canonique

$$b(p - a_n)(p - a_{n-1})\ldots(p - a_1).$$

$b, a_1, a_2, \ldots, a_n$ sont des fonctions de x qui dépendent des coefficients de A. Cette réduction n'est pas unique.

III. L'intégration de l'équation différentielle en y, $Ay = \varphi(x)$, où φ est donné, résulte de la décomposition ci-dessus. On établit ainsi directement que l'intégrale générale dépend linéairement de n constantes d'intégration, introduites successivement par l'intégration effective de n équations différentielles linéaires du premier ordre.

IV. Dans l'ensemble $UA + VB$, où U et V sont des opérateurs polynomes

arbitraires, figure un polynome de degré minimum, non identiquement nul, soit F. Divisant à droite A ou B par F, les restes ne peuvent être qu'identiquement nuls pour échapper à une contradiction. F divise donc à droite A et B. Nous dirons que c'est leur p. g. c. d. à droite. Il est de la forme UA + VB. Le raisonnement est valable pour n polynomes.

V. Soit le système de deux équations différentielles linéaires en u et v,

$$Au + Bv = \varphi, \qquad Cu + Dv = \psi.$$

φ et ψ sont deux fonctions données, A, B, C, D, sont des opérateurs polynomes. Ce système est *équivalent* au suivant :

$$Lu = \theta, \qquad Hv = \chi + Nu.$$

L, H, N, sont des opérateurs polynomes dont l'existence est affirmée par le théorème, $\theta(x)$ et $\chi(x)$ sont obtenues à partir de φ et ψ uniquement par des dérivations (sans quadratures). H, est le p. g. c. d. à droite de B et D.

Pour établir ce théorème, introduisons l'opérateur Θ^{-1}, inverse d'un opéteur polynome Θ. Par définition, les deux écritures $g = \Theta f$ et $f = \Theta^{-1} g$ sont équivalentes. Θ^{-1} introduit donc un certain nombre de constantes linéaires d'intégration. Étant donnée la fonction

$$f = f_0 + \sum_1^n C_i f_i,$$

il existe une infinité d'opérateurs polynomes qui éliminent les constantes C_i. L'un d'eux, défini à une fonction multiplicative arbitraire de x près, est de degré minimum. Il permet de réaliser une écriture équivalente à la précédente. Si, enfin, on intègre l'équation suivante par la méthode de la variation des constantes,

$$(a_0 p^n + a_1 p^{n-1} + \ldots + a_n) y + \Phi(x),$$

sa solution générale s'écrit

$$y = \sum_1^n u_i \left(\lambda_i + \int A_i \Phi \, dx \right).$$

Les λ_i sont des constantes d'intégration, et les A_i sont des fonctions connues à partir des a_k. Tout opérateur polynome appliqué aux deux membres, et qui fait disparaître les c_i, fait aussi disparaître les quadratures sur Φ, et il n'intervient plus que des opérations de dérivation sur Φ. Ces remarques permettent d'établir le théorème.

6. L'obtention de L serait facilitée par la connaissance d'un p. p. c. m. à gauche. Un tel polynome pourrait être obtenu en formant le produit B'B, B' étant un polynome arbitraire dont le premier coefficient est l'unité, et qui

est de même degré m que D. Divisant alors B′B par D, on obtient un reste de degré $m-1$ au plus. En l'annulant, on forme m équations différentielles au plus pour les m coefficients inconnus de B′. La difficulté est de montrer que ces équations ne sont pas contradictoires. Or l'étude du système linéaire du paragraphe 5 montre qu'il en est bien ainsi.

7. Le système général

$$\sum_{j=1}^{n} A_i^j u_j = \varphi_i \qquad (i=1, 2, \ldots, n)$$

de n équations différentielles pour les n fonctions inconnues u_j est, de la même manière, *équivalent* au suivant

$$Lu_1 = \theta, \; H_k u_k = M_k u_1 + \psi_k. \qquad (k=2, 3, \ldots, n),$$

L, H_k, M_k sont des opérateurs polynomes; θ et ψ_k proviennent des φ_i uniquement par des dérivations. La démonstration peut se faire par récurrence sans faire intervenir la notion de p. p. c. m. de n polynomes, notion qui est ainsi introduite indirectement.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés antigrippantes et la structure des couches sulfinusées.* Note de MM. **Robert Courtel, Helmut Buckle** et **François Sebilleau**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On connaît depuis longtemps les propriétés antigrippantes du soufre vis-à-vis des surfaces frottantes constituées par des alliages ferreux. Dans le procédé dit « sulfinusation », on communique aux pièces une excellente résistance à l'usure en faisant agir sur elles un mélange, à l'état fondu, d'un cyanure, d'un cyanate et d'un sulfure alcalins, ce mélange étant porté à une température supérieure à 550° C, et la durée d'action étant proportionnée à l'épaisseur de la couche que l'on veut obtenir.

La profondeur de diffusion du soufre, évaluée par l'analyse chimique, est de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre pour un traitement de quelques heures. Ceci étant, il doit sembler paradoxal que, dans certains cas, l'usure d'une pièce sulfinusée se traduise par l'enlèvement de plusieurs millimètres de métal superficiel (cas d'un palier de laminoir), sans que les caractéristiques de frottement de la surface mise à jour s'avèrent différentes de celles de la surface initiale.

Nous avons pu expliquer ce phénomène en le liant à la structure propre des couches sulfinusées, structure que nous avons précisée à cette occasion.

1° Dans ce but, nous avons soumis à des essais d'usure à la machine Amsler (travaillant à sec sous une charge de 50 kg) des éprouvettes d'acier de composition connue (C 0,35, Mn 0,6, Si 0,3 %) préalablement traitées

pendant 6 h dans le bain de sulfinusation, et nous avons examiné la structure de ces pièces avant et après l'essai, par les procédés de la micrographie et de la microsclérométrie.

Dans tous les cas, alors qu'une éprouvette non sulfinusée grippe rapidement dans ces conditions en frottant sur une éprouvette sulfinusée (les dégâts étant localisés sur la pièce non traitée), on ne constate pas de grippage entre pièces sulfinusées même après plusieurs heures de marche, *alors que l'usure atteint déjà* 2,2 mm. De plus, le couple de frottement reste constant pendant la durée de l'essai, caractéristique déjà signalée par F. Morel (1) pour des conditions de frottement moins sévères.

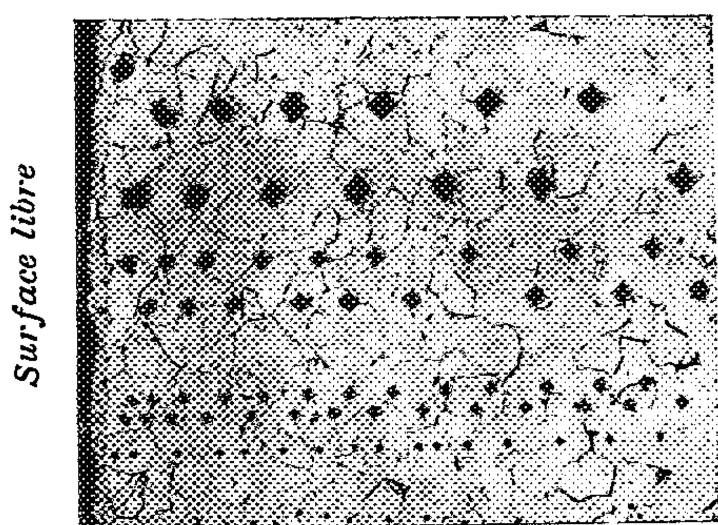


Fig. 1.

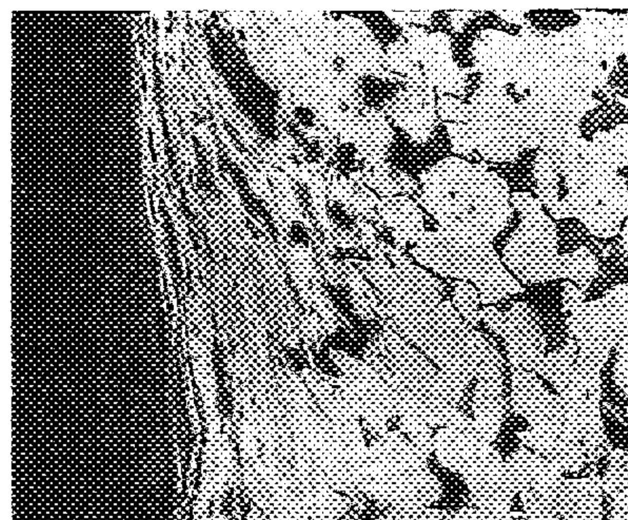


Fig. 2.

Fig. 1. — Échantillon sulfinusé à 560° C pendant 6 h (portant des empreintes de microdureté).
Fig. 2. — Rondelle sulfinusée usée (bord usé à *gauche*).

La structure des échantillons sulfinusés, avant l'essai mécanique, est caractérisée (*fig.* 1) par la présence, immédiatement au-dessous de la surface, d'un grand nombre de précipités, soit sous forme de lignes continues le long des joints de grains, soit sous forme d'aiguilles prises dans l'intérieur des grains. La densité des précipités va en diminuant vers l'intérieur du métal et semble s'annuler vers 500 μ dans le cas étudié. La surface elle-même est constituée par une couche dure et fragile de 20 μ environ d'épaisseur, se prolongeant dans l'intérieur du métal sous forme de filets le long des joints de grains. L'interprétation des mesures de microdureté effectuées à différentes profondeurs sous différentes charges (de $P = 5$ g à $P = 97$ g, correspondant à des empreintes de 7 à 30 μ respectivement), a conduit à admettre que la nature de cette couche et des précipités était la même (dureté 650 à 700 kg/mm² alors que le métal avait une dureté de 150 kg/mm²).

L'examen des rondelles usées (*fig.* 2) met en évidence une diminution

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 284.

de profondeur de la zone contenant les précipités, et révèle un phénomène de refoulement de la matrice ferritique; les aiguilles (ainsi d'ailleurs que la perlite) sont resserrées et orientées de façon parfois saisissante, dans le sens de la sollicitation mécanique, parallèle à la surface frottante. On retrouve en surface quelques fragments de la couche mince et dure mentionnée ci-dessus, du fait que, aucun lubrifiant liquide ne se trouvant là pour les évacuer, ils ont pu rester incrustés dans la matrice ferritique molle au fur et à mesure de la progression de l'usure.

Il s'agit donc au total, dans le cas examiné, d'une structure et d'un mécanisme d'usure présentant une analogie avec le cas d'un alliage à coussinets : un grand nombre de constituants durs sont enchâssés dans une matière molle, le frottement ayant pour effet l'arrachement d'une partie de celle-ci et l'enrichissement des couches sous-jacentes dans les premiers éléments qui constituent ainsi le véritable obstacle au frottement et à l'usure.

2° L'examen d'échantillons ayant subi des traitements de durée variable, a montré que la profondeur de pénétration des précipités est une fonction croissante de la durée de sulfinusation. Elle est, par exemple, d'environ 200 μ après 1 h 30, de 400 μ après 6 h de séjour dans le bain de sels liquides à 560° C. Le rapport des profondeurs (1 : 2) est égal au rapport des racines carrées des durées de traitement (1,225 : 2,45), ce qui caractérise un phénomène de diffusion; mais il s'agit vraisemblablement d'un mécanisme complexe (et non simple), qui est actuellement à l'étude.

3° Il n'a pas été possible d'identifier avec certitude la nature des précipités et de la couche superficielle dure. L'analyse chimique montre toujours, dans les couches externes d'échantillons sulfinusés, la présence de soufre et d'azote en proportions assez fortes mais variables. L'examen aux rayons X révèle, sur la surface elle-même, la présence de sulfure FeS et de nitrure Fe_2N, associés à d'autres phases, non identifiées, en quantités très faibles. La formation de composés mixtes sulfoazotés au cours de la sulfinusation, n'a pu être démontrée jusqu'à présent.

ASTROPHYSIQUE. — *Dissymétrie des jets coronaux par rapport aux méridiens solaires.* Note (*) de M. **Michel Trellis**, présentée par M. André Danjon.

Soit un jet coronal à une latitude donnée. Son passage au limbe solaire donne lieu à une variation en cloche de l'intensité observée à cette latitude et ceci pour trois raisons :

a. Les courbes isophotes réelles, à la base de la couronne, sont des courbes

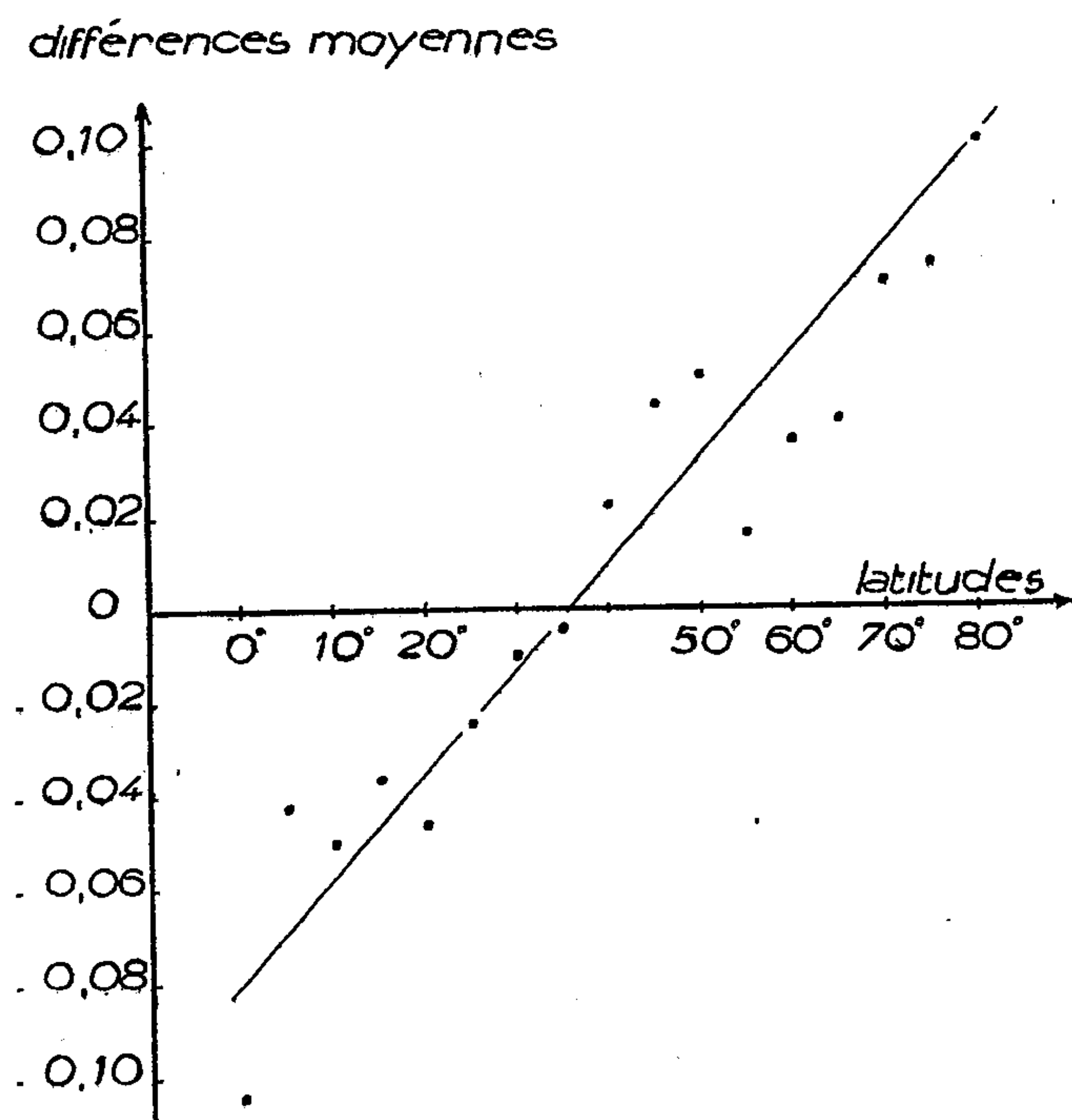
(*) Séance du 15 février 1954.

fermées autour du maximum d'intensité; autrement dit, la courbe représentant l'intensité réelle à cette latitude s'élève progressivement, passe par un maximum, et diminue ensuite.

b. Même si la courbe représentant l'intensité réelle se réduisait à un segment vertical (jet filiforme), l'intensité observée augmenterait progressivement et diminuerait de même, dans les jours précédant et suivant le passage au bord, car ce qu'on observe alors, ce sont des régions de la couronne plus élevées, et en règle générale l'intensité est fonction croissante de l'intensité à la base et fonction décroissante de la hauteur au-dessus de la surface solaire.

c. Enfin il y a normalement dans le temps une évolution intrinsèque de l'intensité. Mais si nous faisons des moyennes étendues, comme il n'y a pas de raisons pour qu'une variation en plus ou en moins dans le temps se produise plutôt avant qu'après le passage au limbe, nous pouvons admettre que l'effet de ces variations est éliminé.

Les observations donnent donc, pour des intensités invariables dans le temps en moyenne, des isophotes apparentes soit centrées sur le maximum, soit excentrées en avant ou en arrière.



Une dissymétrie des isophotes correspond à une dissymétrie dans la répartition des intensités réelles à la surface du Soleil. Dans la mesure où l'on peut admettre comme il a été dit plus haut, que le long d'un rayon solaire l'intensité, décroissant quand on s'éloigne de la surface, est une fonction croissante de

l'intensité à la base, les isophotes de surface ont la même forme que les courbes de niveau d'une surface d'égale intensité dans l'espace. Dès lors un excentrement des isophotes de surface par rapport au maximum traduit une inclinaison du jet coronal dans l'espace par rapport à un plan méridien du Soleil, à rapprocher de ce que l'on sait déjà des filaments.

J'ai cherché à mettre en évidence, à partir des mesures de la raie 5303 de la basse couronne faites au Pic du Midi de 1945 à 1952, de telles dissymétries.

Soit ΔI l'accroissement de l'intensité et ΔL l'accroissement de la longitude entre deux observations consécutives, et pour la même latitude. Le quotient $\Delta I/\Delta L$ mesure la pente des isophotes apparentes pour cette latitude et entre ces deux observations. J'ai fait d'une part la moyenne $(\Delta I/\Delta L)_+$ des pentes positives, et d'autre part la moyenne $(\Delta I/\Delta L)_-$ des pentes négatives, pour chaque latitude de 5 en 5°. Ces moyennes font apparaître une différence systématique qui évolue régulièrement en fonction de la latitude. Les résultats sont condensés dans la courbe ci-dessus, donnant en abscisse les latitudes, et en ordonnée les différences relatives,

$$2\frac{\left(\frac{\Delta I}{\Delta L}\right)_+ - \left(\frac{\Delta I}{\Delta L}\right)_-}{\left(\frac{\Delta I}{\Delta L}\right)_+ + \left(\frac{\Delta I}{\Delta L}\right)_-}.$$

Malgré l'imprécision résultant notamment de la discontinuité des observations, la variation de cette dissymétrie avec la latitude paraît bien établie. Il restera à l'interpréter et à examiner dans quelle mesure elle peut s'expliquer par une variation de l'inclinaison des jets sur les plans méridiens.

ASTROPHYSIQUE. — *Le doublet* 6548-6584 Å *de* [N II] *dans l'émission interstellaire.* Note de M. **Georges Courtès**, présentée par M. André Danjon.

L'intensité de l'émission, étudiée dans le rouge, à travers des filtres même très sélectifs, comprend la raie Hα de l'hydrogène et le doublet 6548-6584 Å de [N II]. L'évaluation correcte de l'intensité de l'émission Hα nécessite la connaissance du rapport d'intensité [N II]/Hα (2).

Une première évaluation de ce rapport a été faite dans les nébuleuses planétaires et dans la grande nébuleuse d'Orion par Marvin Lee Whithe (1). J'ai complété pour la grande nébuleuse d'Orion le travail de Whithe par une étude du rapport 6548/Hα et j'ai signalé la présence probable du doublet [N II] dans les nébuleuses NGC 7000 et NGC 1499 (2).

(1) *Astrophysical Journal*, 115, 1952, p. 71.
(2) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 506.

Rapport d'intensité [N II]/H α.

N II]/H α > 0,3.	= 0,3.	< 0,3.	Faible.
IC 405 (*)	IC 1848	NGC 7380	IC 410
IC 434	IC 1805	NGC 7635 (*)	IC 1396
NGC 1976 (*)	NGC 1499 (*)	NGC 2237 (*)	NGC 7000 (*)
	λ Ori (*) { Champ 360′ × 360′		Céphée { α = 0 h 2 m, δ = 66° 54′
	Orion		
	{ α = 5 h 43 m, δ = − 7° 0 } 240′ × 120′		
	{ α = 5 h 27 m, δ = − 4° 30′ } 120′ × 120′		
	{ α = 5 h 55 m, δ = − 4° 0′ } aux nébulosités de ζ Ori		

(sauf indication de champ, le champ étudié est de 20′).

(*) Un récent travail de Hugh M. Johnson ([3]) effectué avec le spectrographe B de l'Observatoire Yerkes, parvenu à notre connaissance en cours de rédaction de cette Note, donne l'évaluation [N II]/H α dans plusieurs régions d'émission.

Les régions étudiées par Johnson sont marquées d'un astérisque.

Les valeurs [N II]/H α trouvées par cet auteur sont du même ordre de grandeur que celles indiquées dans cette Note.

La méthode interférométrique permet la séparation parfaite des deux radiations monochromatiques à mesurer. Elle élimine d'autre part les difficultés photométriques entraînées par la présence dans la même région spectrale des bandes moléculaires de OH atmosphérique; l'ordre d'interférence élevé de l'étalon interférentiel provoque le brouillage complet de ces bandes. On peut, enfin, connaître le rapport d'intensité en de très nombreux points de la même nébuleuse, ce qui permet une analyse fine de la répartition de [N II] et de H α.

Le retard de l'étalon avait été choisi de telle façon que les anneaux dus aux deux raies de [N II] soient en coïncidence, et les anneaux dus à H α en discordance avec le système commun des anneaux de [N II]. Les anneaux de [N II] et de H α dans les conditions d'observation choisies, sont séparés par un interfrange qui varie de 200 à 500 μ sur la plaque photographique.

Les clichés ont été étalonnés photométriquement pour une étude détaillée ultérieure. L'évaluation approximative du rapport [N II]/H α permet de classer les nébuleuses que j'ai observées en quatre groupes.

Le rapport [N II]/H α varie fortement d'un point à un autre du champ pour les nébuleuses : IC 405, NGC 1976, IC 1805, NGC 2237, IC 410 et Céphée : $\alpha = 0$ h 2 m, $\delta = 66° 54'$.

Il est beaucoup plus constant pour : IC 434, NGC 1499, NGC 7000.

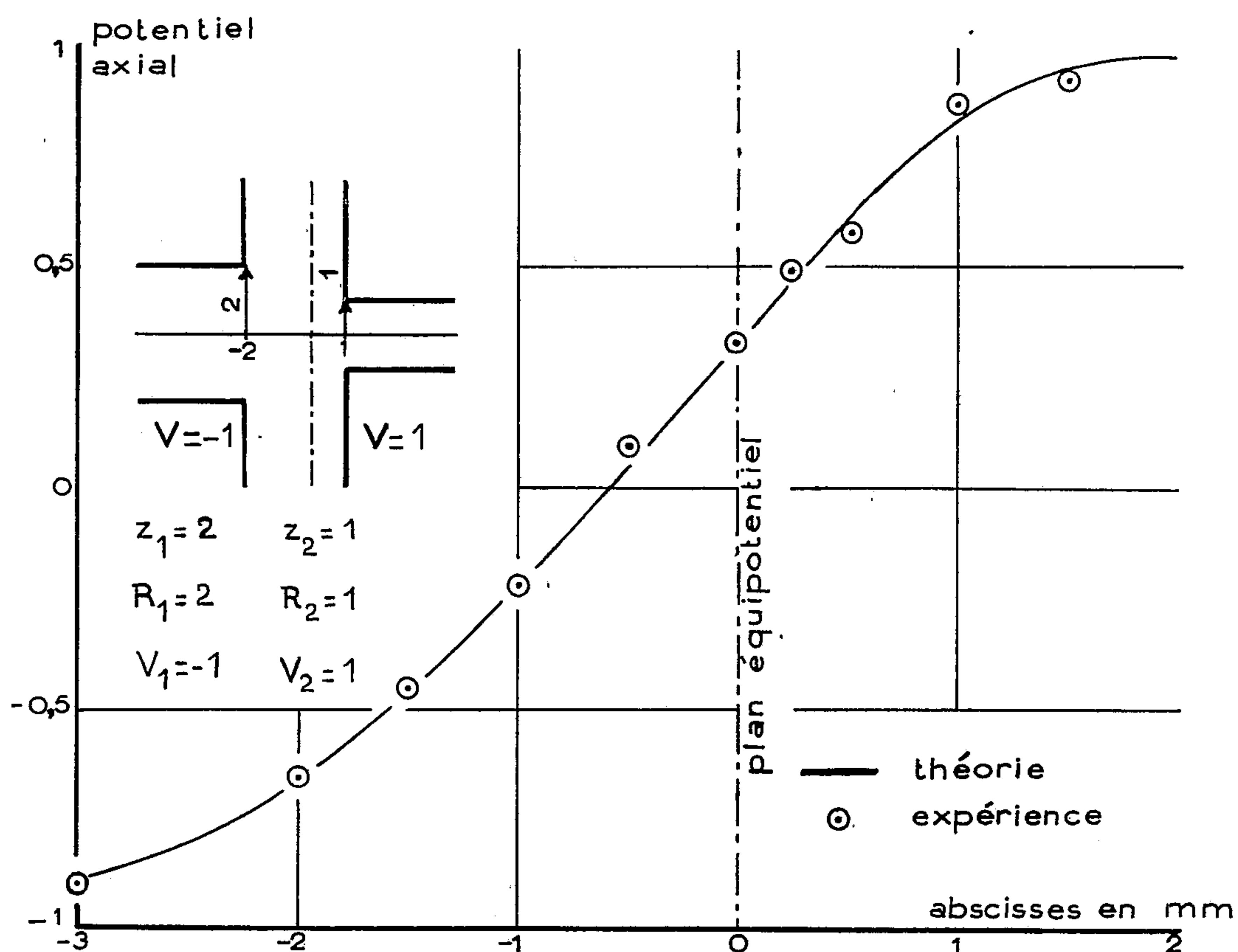
([3]) *Astrophysical Journal*, 118, n° 3.

[N II] est particulièrement faible dans IC 410; il est en effet nécessaire de doubler le temps de pose habituel (3 h) et de surexposer Hα pour obtenir avec certitude une faible émission.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Calcul du potentiel axial des lentilles électroniques constituées par deux cylindres coaxiaux de diamètres différents.* Note de M. **Pierre Ehinger**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les méthodes utilisées par S. Bertram [1] donnent le potentiel axial des lentilles à cylindres de rayons égaux. On détermine ici le potentiel axial dans le cas de rayons différents en introduisant comme paramètre descriptif la position de la surface équipotentielle dont la courbure moyenne est nulle sur l'axe.

1. Si la courbe représentative du potentiel axial dans un système électrostatique de révolution présente un point d'inflexion, la surface équipotentielle passant par ce point est plane dans le domaine de l'approximation gaussienne.



L'annulation de la dérivée du champ axial E_z entraîne en effet l'annulation du champ radial $E_r = (-r/2)(\partial E_z/\partial z)$. Il est alors possible, de matérialiser ce plan

([1]) *J. Appl. Phys.*, 13, 1942, p. 496-502.

équipotentiel par une feuille métallique, portée au potentiel convenable, qui séparera la lentille en deux régions indépendantes dans lesquelles le calcul du potentiel sera plus simple, ainsi que nous allons le montrer sur un exemple.

Considérons une lentille constituée par deux cylindres coaxiaux épais séparés par une distance d et portés à des potentiels V_1 et V_2. Le plan équipotentiel envisagé ci-dessus est pris comme origine. Son potentiel est V_0. Les abscisses des faces d'entrée des cylindres de rayons R_1 et R_2 sont respectivement $-z_1$ et $+z_2$ et vérifient la relation $d=z_1+z_2$. La figure schématise le système.

2. Pour chacune des régions $z<0$ et $z>0$, nous pouvons employer la méthode imaginée par S. Bertram ([1]). Raisonnons sur la région des z positifs. Le long du cylindre conducteur, le potentiel est égal à V_2; d'autre part nous admettrons une variation linéaire du potentiel le long du cylindre de rayon R_2 depuis $V_0(z=0)$ jusqu'à $V_2(z=z_2)$.

Le potentiel axial est alors donné par

$$\Phi_2(z)=V_0+\frac{2R_2}{\pi}\frac{V_2-V_1}{d}\int_0^{\infty}\frac{\sin k\frac{z_2}{R_2}\sin k\frac{z}{R_2}}{k^2J_0(ik)}dk. \tag{1}$$

Un calcul analogue donne $\Phi_1(z)$ pour z négatif. La continuité du champ axial pour $z=0$ s'écrit par suite :

$$\int_0^{\infty}\frac{\sin k\frac{z_1}{R_1}}{kJ_0(ik)}dk=\int_0^{\infty}\frac{\sin k\frac{z_2}{R_2}}{kJ_0(ik)}dk. \tag{2}$$

Cette égalité est satisfaite pour

$$\frac{z_1}{R_1}=\frac{z_2}{R_2},\qquad \text{c'est-à-dire}\qquad z_1=\frac{R_1 d}{R_1+R_2}. \tag{3}$$

Ceci nous donne la position du point d'inflexion. Son potentiel est alors :

$$V_0=\frac{V_1R_2+V_2R_1}{R_1+R_2}. \tag{4}$$

La formule (1) permet alors le calcul du potentiel dans chacune des régions.

3. Nous avons vérifié expérimentalement par une analogie rhéographique les relations (4) et (5) en étudiant dans un modèle à grande échelle la répartition du potentiel et, en particulier, la position et le potentiel du point d'inflexion. Nous avons vérifié que, pour R_1/R_2 et d donnés, z_0 et V_0 restent constants. Nous donnons à titre d'exemple les résultats abrégés d'une série de mesures pour $d=190$ mm, $R_1/R_2=4$, $V_1=0$ et $V_2=1$. Le cylindre de gauche avait une longueur de 145 mm et nous avons désigné par z_0 l'abscisse du plan équipotentiel comptée à partir de l'entrée du cylindre. On a $z_{0\,\text{thé rique}}=297$ mm et $V_{0\,\text{théorique}}=0,8$. Le tableau suivant donne quelques valeurs expérimentales :

R_1.....	30	60	100	140	160	180	200	240
z_0.....	294	300	298	303	300	306	307	298
V_0.....	0,80	0,80	0,78	0,82	0,80	0,83	0,85	0,82

Les relations (4) et (5) sont donc vérifiées à quelques pour cent près.

L'emploi des formules précédentes permet de calculer complétement le potentiel d'une lentille à deux cylindres de rayons inégaux. On utilisera avantageusement la concordance signalée par F. Gray (²) pour calculer le potentiel. La figure montre la concordance entre les points expérimentaux relevés à la cuve et les courbes obtenues par la méthode que nous venons d'exposer.

Dans une prochaine publication, nous montrerons que cette méthode peut s'étendre aux lentilles à trois diaphragmes, dont les trous ont des diamètres inégaux.

OPTIQUE. — *Une méthode nouvelle permettant la détermination rapide et approchée des constantes optiques et de l'épaisseur d'une lame mince absorbante.* Note (*) de M. **Florin Abelès**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons indiqué il y a quelque temps (¹) une méthode rapide permettant de déduire les paramètres optiques et l'épaisseur d'une lame absorbante très mince à partir de la mesure de ses facteurs de réflexion et de transmission pour l'incidence normale. Lorsque les lames sont plus épaisses, cette méthode était en défaut et l'on doit avoir recours à la méthode graphique mise au point par D. Malé (²). Celui-ci remarque toutefois que « les erreurs dans la détermination des constantes optiques et de l'épaisseur sont de l'ordre de 10 % ».

Nous nous proposons de montrer comment on peut généraliser notre méthode, qui n'était valable que pour les lames très minces, de façon à pouvoir déterminer rapidement, avec une erreur de l'ordre de 10 %, les constantes optiques et les épaisseurs de couches d'épaisseur quelconque, mais dont le facteur de transmission T est encore mesurable. (Si la couche était telle que T ne soit pas mesurable, on ne disposerait plus que de deux mesures, d'où l'on déduirait simplement les constantes optiques de celle-ci).

Désignons, comme nous l'avons déjà fait, par n_0 et n_2 les indices de réfraction des milieux extrêmes supposés transparents et par $n = \nu - i\chi$ l'« indice de réfraction complexe » de la substance déposée sous forme de couche mince

(²) *Bell Syst. techn. J.*, 28, 1939, p. 25.

(*) Séance du 15 février 1954.

(¹) F. Abelès, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 958; *Revue d'Optique*, 38, 1953, p. 257.

(²) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1349.

d'épaisseur d. Si λ est la longueur d'onde dans le vide de la radiation monochromatique incidente, on pose $\eta = 2\pi d/\lambda$.

Nous avons montré, dans le travail cité, que l'on déduit $X = 2\nu\chi\eta$ en résolvant une équation algébrique du troisième degré en X dont les coefficients sont des fonctions des facteurs de réflexion R et R' et du facteur de transmission T. Lorsque l'épaisseur augmente, cette équation n'a plus de racine positive. On peut toutefois obtenir une valeur de X assez approchée de la valeur exacte en cherchant le minimum de ce polynome en X^3, autrement dit, en cherchant la racine positive de l'équation

$$3(n_2A - n_0A')X^2 + 6(n_2^2 - n_0^2)TX - 2\left\{\left[\frac{n_0n_2(R+R')}{T} + n_0^2 + n_2^2 + n_0n_2\right] \times (n_2A - n_0A') + 3n_0n_2(n_2A' - n_0A)\right\} = 0,$$

où $A = 1 - R - T$, $A' = 1 - R' - T$. Une fois X connu, l'épaisseur de la couche s'obtient à partir de la relation $\eta^2 = 3(n_2A - n_0A')/(n_2^2 - n_0^2)TX$. Sachant, d'autre part, que

$$\chi^2 - \nu^2 = \frac{n_0n_2(n_2A' - n_0A) - (n_2^2 - n_0^2)TX}{n_2A - n_0A'}$$

on déduira les valeurs de ν et χ des quantités $\chi^2 - \nu^2$ et $\nu\chi$.

Avec les valeurs de ν, χ et d ainsi obtenues, on peut calculer les valeurs de R, R' et T en appliquant les formules exactes, qui sont bien connues. Naturellement, on ne retrouvera pas les valeurs de R, R' et T dont nous étions partis, car les équations d'où nous avons tiré ν, χ et d ne sont qu'approchées. Toutefois les différences entre ces deux séries de valeurs de R, R' et T seront généralement inférieures à l'approximation des mesures.

Lorsque le facteur de transmission d'une couche est assez faible ($T \leqq 0{,}05$) on peut négliger les réflexions multiples dans la couche et supposer que R et R' sont les mêmes que pour le métal massif. Alors ν et χ seront déterminés à l'aide des relations

$$\nu = \frac{n_2^2 - n_0^2}{2(n_2A_2 - n_0A_0)}; \qquad \chi^2 = 2n_0A_0\nu - (\nu^2 + n_0^2) = 2n_2A_2\nu - (\nu^2 + n_2^2)$$

où

$$A_0 = \frac{1+R}{1-R}, \qquad A_2 = \frac{1+R'}{1-R'}.$$

La mesure du facteur de transmission sert à déterminer l'épaisseur de la couche, à l'aide de la relation

$$e^{2\chi\eta} = \frac{16n_0n_2(\nu^2+\chi^2)}{[(n_0+\nu)^2+\chi^2][(n_2+\nu)^2+\chi^2]T}.$$

Pour donner une idée de la précision de la méthode, nous présentons dans

le tableau ci-dessous les valeurs de ν, χ et *d* déduites des mesures de R, R′ et T effectuées par Goos sur des couches d'or préparées par pulvérisation cathodique ($\lambda = 2\,653$ Å; $n_2 = 1{,}50$). La première colonne contient les valeurs de *d* obtenues par pesée, en supposant que la densité des couches est égale à celle de l'or massif. Les trois dernières colonnes contiennent les valeurs exactes de ν, χ et *d* obtenues par D. Malé à l'aide de sa méthode graphique ([3])

d							Malé.		
(*m*μ).	R.	R′.	T.	ν.	χ.	*d*.	ν.	χ.	*d*.
7,04	0,487	0,179	0,025	1,6	1,3	10,7	1,5	1,4	9,5
10,6	0,369	0,235	0,066	1,6	1,4	14,9	15,	1,4	14,4
15,9	0,249	0,309	0,150	1,47	1,46	21,9	1,3	1,55	20,4
21,2	0,173	0,351	0,206	1,3	1,6	26,2	1,2	1,6	24,6
26,5	0,112	0,375	0,260	1,1	1,57	33,6	1,1	1,55	33,1
42,4	0,026	0,367	0,290	1,1	1,6	52,7	1,1	1,5	54,3
53,0	0,016	0,347	0,278	1,06	1,5	63,1	1,0	1,4	59,7

Nous ne discuterons pas d'une manière plus approfondie la précision de notre méthode; elle sera examinée dans un Mémoire que nous présenterons prochainement.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Essai d'identification du système non identifié de Schüler de la molécule* OH. Note de Mlle **Simone Benoist**, présentée par M. Jean Cabannes.

En 1941, H. Schüler et A. Wœldike ([1]) ont décrit un nouveau spectre obtenu par excitation de la vapeur d'eau dans un tube à décharge. Ce spectre, situé entre 5 500 Å et 4 200 Å, comprend six bandes dégradées vers le rouge. S. Leach ([2]) a repris le même dispositif expérimental et a trouvé que les bandes avaient une structure de rotation simple : chaque bande présentait une branche P et une branche R. Suivant ces auteurs, ces spectres seraient dus à la molécule H_2O.

Plus récemment H. Schüler et L. Reinebeck ([3]) ont utilisé un mélange de D_2O et de H_2O et ont obtenu la superposition de deux types de spectres, alors qu'on se serait attendu à trouver également un troisième spectre, celui de HDO. Les auteurs en concluent que la particule émettrice est l'un des radicaux OH, OH^+ (ou OH^-), dans le cas de H_2O et OD, OD^+ (ou OD^-), dans le cas de D_2O.

Jusqu'ici, on n'a pas réussi à rattacher les niveaux électroniques de ce système aux autres niveaux électroniques de ces molécules.

J'ai repris ces expériences : le dispositif expérimental était essentiellement le même que celui utilisé par Schüler et ses collaborateurs. Le gaz était excité

([3]) D. Malé, *Thèse*, Paris, 1953.

([1]) *Physikalische Zeitschrift*, 44, 1943, p. 335.

([2]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1006.

([3]) *Zeitschrift für Naturforschungen*, 4 *a*, 1949, p. 560.

par un transformateur de 15 000 V, 50 périodes. Un tube à décharge en forme de U était parcouru par un courant de vapeur d'eau. J'ai photographié seulement la partie centrale formant colonne positive. Le temps de pose était de l'ordre de quelques heures avec un spectrographe type A de la S. G. O.

J'ai essayé d'analyser la structure de rotation de ces bandes. En raison de la trop faible dispersion utilisée, la résolution des bandes n'est satisfaisante que loin de la tête. Seule, la bande 4730 Å (0, 1) m'a permis de localiser directement l'origine. Pour les autres, j'ai procédé de proche en proche en utilisant les règles bien connues de combinaison. La classification des raies de rotation figure dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Bande (0,3), $\lambda = 5480$.		Bande (0,2), $\lambda = 5126$.		Bande (0,1), $\lambda = 4731$.	
K.	P(K) cm^{-1}.	R(K) cm^{-1}.	P(K) cm^{-1}.	R(K) cm^{-1}.	P(K) cm^{-1}.	R(K) cm^{-1}.
1......	18 215	–	19 482	19 513	21 105	21 136
2......	18 191	–	19 453	19 503	21 068	21 120
3......	18 160	18 231	19 413	(19 482)	21 021	21 091
4......	18 125	(18 215)	19 364	(19 453)	20 962	21 052
5......	18 084	(18 191)	19 306	(19 413)	20 888	21 000
6......	18 039	(18 160)	19 237	(19 364)	20 804	20 935
7......	17 988	18 137	19 161	19 314	20 708	20 858
8......	17 938	18 106	19 076	19 246	20 601	20 768
9......	17 880	18 058	18 984	19 171	20 478	20 668
10......	17 825	18 007	18 886	19 089	20 352	–
11......	–	17 964	18 781	19 001	–	20 437
12......	–	–	18 670	18 909	–	20 305
13......	–	–	18 556	18 808	–	20 169
14......	–	–	–	18 709	–	–

	Bande (1,1), $\lambda = 4587$.		Bande (0,0), $\lambda = 4336{,}6$.		Bande (1,0), $\lambda = 4216$.	
K.	P(K) cm^{-1}.	R(K) cm^{-1}.	P(K) cm^{-1}.	R(K) cm^{-1}.	P(K) cm^{-1}.	R(K) cm^{-1}.
0......	–	–	–	–	–	23 712
1......	21 766	–	23 016	–	23 671	23 703
2......	21 728	21 770	22 976	–	23 635	23 677
3......	21 676	21 733	22 924	23 002	23 577	23 635
4......	21 611	21 683	23 855	22 940	23 502	23 574
5......	21 531	21 620	22 770	22 883	23 409	23 498
6......	21 435	21 538	22 674	22 810	23 302	23 405
7......	21 325	–	22 563	22 713	–	23 289
8......	–	–	22 433	22 604	–	–
9......	–	–	22 293	22 478	–	–
10......	–	–	–	22 345	–	–

Les constantes de rotation sont indiquées dans le tableau II.

La signification des termes employés est bien connue et n'est pas précisée. La connaissance de ces constantes m'a permis de trouver les origines des bandes : leurs nombres d'ondes ν_0 figurent dans le tableau II.

TABLEAU II.

	B_e.	α.	ω_e.	$\omega_e x_e$.	$\omega_e y_e$.	A_0.	D_0.
Niveau supérieur........	5,6	1,0	(980)	(160)	–	67 860	1 030
» inférieur.........	13,2	1,5	2 149	101	9,8	44 870	6 090

Origines ν_0 *en* cm^{-1}.

v''....................		0.	1.	2.	3.
v'......................	0	23 043	21 128	19 503	18 226
	1	23 692	21 777	–	–

La molécule responsable de l'émission n'a pas été identifiée avec certitude. Le système ultraviolet ($A\ ^2\Sigma - X\ ^2\Pi$) est le seul système connu de OH. Aucun autre système ne permet de le relier aux bandes ci-dessus. Ce fait a conduit Schüler à envisager d'autres molécules telles que OH^+ ou OH^-. J'ai essayé de localiser les niveaux électroniques des bandes décrites, tout d'abord, par rapport aux atomes correspondants. Pour cela, j'ai déterminé les constantes de vibration et l'énergie de dissociation des niveaux supérieur et inférieur à partir des valeurs ν_0 (tableau II). Connaissant le schéma de vibration et les énergies de dissociation, on trouve immédiatement la longueur d'onde de la raie atomique correspondant à la molécule dissociée. Avec les données du tableau 2, elle est de 5 560 Å et correspond manifestement à la raie 5 577 Å ($^1D_2 - {}^1S_0$) de l'atome d'oxygène.

Si l'on tient compte du fait expérimental que l'émission de ces bandes est intense uniquement lorsque l'excitation est faible, on doit en conclure que la concentration en molécules ionisées est très faible et que la dissociation s'effectue en $O(^1S_0) + H(^2S)$ au niveau supérieur et en $O(^1D_2) + H(^2S)$ au niveau inférieur. Il est alors possible de localiser approximativement les états électroniques par rapport au système ultraviolet ($A\ ^2\Sigma - X\ ^2\Pi$). Les valeurs des énergies A_0, par rapport au niveau $X\ ^2\Pi$, $v = 0$, figurent dans le tableau II.

La structure de rotation et la structure électronique des atomes correspondants s'accordent avec une transition $^2\Sigma - {}^2\Sigma$.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Le profil des pièces du Cosmotron à focalisation forte dans le cas des appareils de petit diamètre*. Note (*) de M. **Guy Sasson**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence du rayon de la machine sur la forme du profil polaire. La courbure intervient surtout pour les machines donnant une énergie finale relativement faible (1 BeV par exemple), en particulier dans le cas des machines à électrons. Nous avons cherché une représen-

(*) Séance du 15 février 1954.

tation du profil suffisamment simple pour permettre le calcul des courbes Iso-n dans la région utile, et nous avons adopté la nouvelle définition de n : $n = r_0/H_0 . dH_z/dr$, dont l'emploi est nécessaire à l'étude de la dynamique des particules. En ce point, nous perfectionnons donc les études antérieures basées sur l'ancienne définition de n [1].

Nous montrons que la correction de courbure est négligeable pour les Cosmotrons de 100 m de rayon, mais devient notable lorsque le rayon tombe au-dessous de 10 m. L'unité est le rayon r_0 de l'orbite d'équilibre.

1° *Appareils de grand rayon.* — Nous choisissons alors la fonction

$$V = KJ_0(kr)\sinh(kz)$$

J_0 fonction de Bessel d'ordre zéro, de première espèce. K et k constantes.

Suivant que n est positif ou négatif, la constante k est donnée par deux équations différentes $n_0 = [k' J_1(k')/J_0(k')]$ et $-n_0 = [k'' J_1(k'')/J_0(k'')]$ qui expriment la valeur n_0 de n à l'orbite d'équilibre définie par $r = 1$, $z = 0$.

K s'obtient à partir de l'expression du champ H_0 à l'orbite $H_0 = KkJ_0(k)$.

Les pièces polaires ont pour équation $V = \text{const.} = C$. Nous explicitons z en fonction de r et en se limitant au premier terme du développement en série, nous trouvons l'équation des profils polaires qui est de la forme simple

$$z = \frac{C}{Kk}\,\frac{1}{J_0(kr)}$$

avec $k = k'$ dans le cas où n est positif et $k = k''$ dans le cas où n est négatif.

Réseau Iso-n. — Supposons que les bords soient corrigés par des cornes et sans effets sur n dans la chambre à vide. On a : $n = k\,J_1(kr)\cosh(kr)/J_0(k)$.

En écrivant $(n/n_0) = 1 + (p/100)$, on obtient la carte du réseau Iso-n gradué en %,

$$z = \frac{1}{k}\operatorname{Log}\left[\frac{J_1(k)\left(1 + \frac{p}{100}\right)}{J_1(kr)} + \sqrt{\left(\frac{J_1(k)\left(1 + \frac{p}{100}\right)}{J_1(kr)}\right)^2 - 1}\,\right].$$

En particulier le pourcentage de variation de n dans le plan horizontal médian est donné par : $p = 100[J_1(kr)/J_1(k) - 1]$.

Pôle neutre. — Les fonctions $V = C$ et $V = -C$ définissent dans le plan méridien de l'appareil le profil des pièces polaires (*fig.* 1) qui admet des asymptotes verticales correspondant aux zéros de $J_0(kr)$. On doit en particulier remplacer les équipotentielles 1 et 2 ou 3 et 4 par l'asymptote au potentiel zéro. Cela revient à adopter deux pôles « actifs » et un pôle dit « neutre » dénué de force magnétomotrice.

Exemple (Cosmotron du C. E. R. N.). — $r_0 = 8600$, $H_0 = 12000$, $n = \pm 400$,

---

[1] C. Robinson, *Proc. Phys. Soc.*, 62, 1949, p. 592.

$(\Delta n/n) \leqq 0,05\ \%$. Diamètre de la chambre à vide, 10 cm. On trouve les profils

$$z = \frac{0,03815}{J_0(14,8952\,r)} \text{ pour } n = 400 \quad \text{et} \quad z = \frac{0,034149}{J_0(11,8164\,r)} \text{ pour } n = -400.$$

Dans ce cas, et dans les limites tolérées de $(\Delta n/n)$ au 5/1000ᵉ, ces courbes se confondent à moins de 1/100ᵉ de millimètre sur z avec l'hyperbole $rz = 107,5$.

2° *Appareils de petit rayon.* — Nous choisissons comme fonction le polynome

$$V = \Sigma_s K_s J_0(k_s r) \sin h(k_s z).$$

Suivant que n est positif ou négatif, les constantes k_s seront les racines successives de deux équations différentes qui expriment la valeur n_0 de n à l'orbite d'équilibre $n_0 = [(k'_s J_1(k'_s)/J_0(k'_s)]$ et $-n_0 = [k''_s J_1(k''_s)/J_0(k''_s)]$.

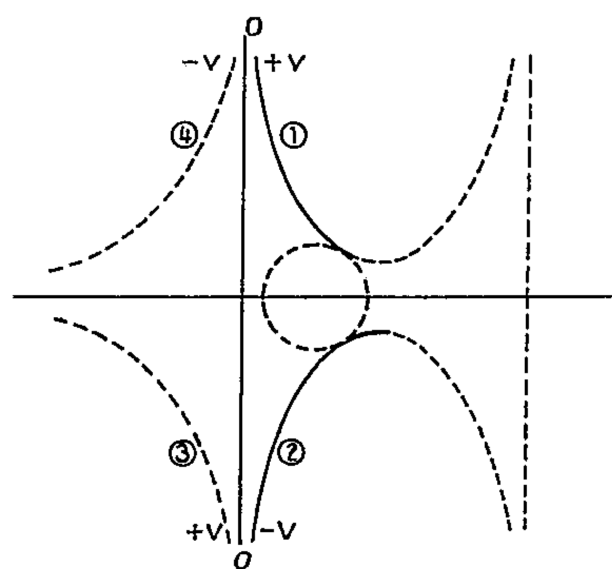


Fig. 1.

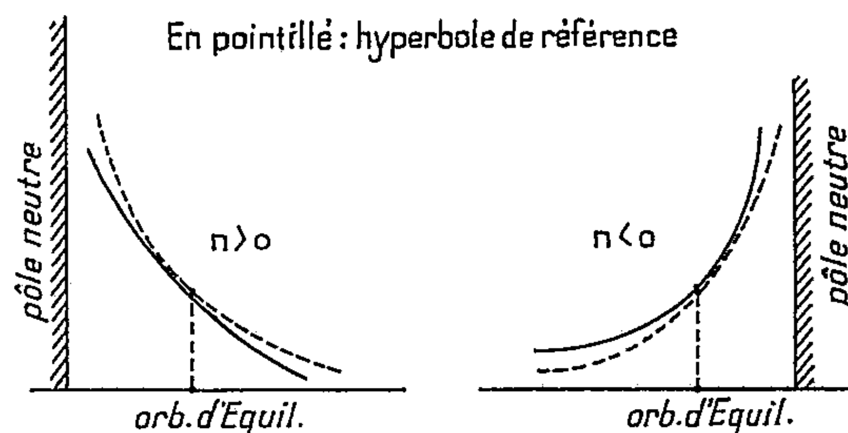


Fig. 2.

Les constantes K_s seront déterminées par la condition que la fonction admette telle valeur de n qne l'on désire, n_0 par exemple, en s autres points de la région utile. Développant les termes $\sin h(k_s z)$ en série dans l'expression de la fonction potentielle et se limitant au premier terme, on obtient l'équation du profil polaire :

$$z = [C/\Sigma_s K_s k_s J_0(k_s r)]$$

avec $k_s = k'_s$ dans le cas où n est positif, $k_s = k''_s$ dans le cas où n est négatif.

Exemple. — $r_0 = 200$, $H_0 = 12\,000$, $n = \pm 10$, $(\Delta n/n) \leqq 1,5\ \%$. Diamètre de la chambre à vide : 20 cm.

$$\text{Pour } n = 10 : \quad z = \frac{2,90502}{2,180\, J_0(2,180\,r) + 0,13658\, J_0(7,960\,r)}.$$

$$\text{Pour } n = -10 : \quad z = \frac{17,43270}{22,4738\, J_0(2,652\,r) - 6,040\, J_0(6,040\,r)}.$$

On ne peut plus confondre ici ces courbes avec des hyperboles. Par rapport à $rz = 200$, les différences d'ordonnées dans la région utile peuvent atteindre 2 mm.

On montre (*fig.* 2), que les profils polaires corrigés sont moins concaves que les hyberboles correspondantes quand n est positif, et plus concaves que ces hyberboles quand n est négatif. Ce phénomène est d'autant plus important que le rayon de l'appareil est plus petit.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la diffusion du phosphate disodique marqué, en milieu chimiquement homogène.* Note (*) de MM. **Jean Salvinien**, **Roger Marignan** et Mlle **Suzanne Cordier**, transmise par M. Jacques Duclaux.

L'étude de la diffusion en milieu chimiquement homogène, à l'aide des traceurs radioactifs, présente un très grand intérêt, car c'est la méthode de choix pour obtenir les variations du coefficient vrai de diffusion avec la concentration. Nous l'avons appliquée à la diffusion du phosphate disodique dans un gel de gélatine.

L'équation aux dérivées partielles la plus générale de la diffusion

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}\left(D\vec{G}\right). \tag{1}$$

dans laquelle $\vec{G}$ désigne le gradient de la concentration C, définit le *coefficient vrai* de diffusion D ou *coefficient différentiel.*

Malheureusement, son intégration ne peut se faire que dans des cas très particuliers, ou en faisant des hypothèses souvent aventureuses sur la forme de la fonction $D = f(C)$.

Le moyen le plus sûr pour étudier les variations de D avec C consiste à opérer de telle sorte que D soit *constant* au cours de chaque expérience. On dit alors que la diffusion suit la *loi de Fick* et l'équation (1) se réduit à la formule classique de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\Delta C \tag{2}$$

qui, dans le cas d'un processus monodimensionnel devient

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \tag{2'}$$

Le calcul statistique indique clairement les limites de validité de la loi de Fick. En effet, cette loi se démontre rigoureusement à partir des deux seules hypothèses suivantes :

1° Les particules étudiées sont animées de mouvements aléatoires, donc justiciables du calcul des probabilités.

2° Leurs déplacements s'effectuent dans des conditions isotropes.

L'analyse de ces deux hypothèses montre que le déplacement des particules

(*) Séance du 8 février 1954.

étudiées dans un milieu physiquement et *chimiquement* homogène obéit *rigoureusement* à la loi de Fick quelle que soit la concentration.

Seule, la méthode des traceurs radioactifs permet d'opérer dans de telles conditions. Les formules (2) et (2') s'appliquent alors à la diffusion des particules marquées.

Nous l'avons systématiquement utilisée pour l'étude de la diffusion, dans un gel de gélatine, du phosphate disodique marqué par ^{32}P.

Pour réaliser la condition d'homogénéité chimique on met en contact, au temps $t = 0$, une solution et un gel ayant la même concentration globale C_0 en phosphate disodique. Mais le phosphate de la solution est marqué par ^{32}P, ce qui permet de suivre sa progression dans le gel.

Il est commode de se placer dans les conditions aux limites du problème classique de Stefan.

Les mesures de concentration du phosphate marqué reviennent à celles des radioactivités de tranches égales du gel et de la solution. On procède, soit par le découpage du gel en tranches minces et égales dont on détermine ensuite la radioactivité, soit en déplaçant le long du tube où s'est opérée la diffusion un compteur de Geiger-Muller placé derrière un épais collimateur de plomb muni d'une fenêtre étroite (0,9 mm) qui découpe virtuellement des tranches égales dans le gel ou la solution. Les résultats sont condensés dans le tableau. A des fins de comparaison, nous avons ajouté les valeurs correspondantes du coefficient de diffusion D' qui mesure la vitesse moyenne de pénétration du sel dans le gel dépourvu de phosphate.

Coefficients de diffusion D' *et* D
du phosphate disodique dans la gélatine à 10 %, *à* 20°.

C_0.	$D'.10^6$ à ± 0,05 près.	$D'.10^6$ à ± 0,05 près.
0,5	4,60	2,98
0,2	4,93	3,72
0,1	4,95	3,75
0,05	–	3,85
0,02	4,80	4,00
0,01	5,00	4,65
0,0025	5,10	–
0,001	5,10	5,10

Au faibles concentrations, le phosphate disodique est complètement ionisé, de sorte que D est le *coefficient de diffusion propre* des ions PO_4H^{--} en présence des ions sodium. A dilution infinie, il est très voisin de $5,10.10^{-6}$ C. G. S. dans les conditions de l'expérience, et se confond avec D'.

Quand la concentration augmente, D décroît beaucoup plus vite que D'. Ses variations n'ont tendance à suivre la loi d'Onsager-Fuoss que pour des concentrations molaires inférieures à 0,01. Encore la concordance n'est-elle pas parfaite.

Aux fortes concentrations le phénomène se complique parce que ^{32}P est transporté en partie par des « molécules » PO_4HNa_2. Nous reviendrons sur ce cas intéressant qui permet de relier la diffusion à la mécanique chimique.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Sur la détermination de la chaleur de fusion de l'un des constituants d'un système binaire, à partir du diagramme de fusion du mélange et de la chaleur de fusion de l'autre.* Note (*) de MM. **Jean Bousquet** et **Maurice Dodé**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude thermodynamique des réactions qui se passent à haute température nécessite souvent la connaissance des chaleurs de fusion des substances mises en œuvre. Or, de telles chaleurs de fusion sont difficiles à mesurer expérimentalement et font en conséquence bien souvent défaut. De nombreux diagrammes binaires étant assez bien connus, on en déduit parfois, faute de mieux, l'ordre de grandeur des chaleurs de fusion inconnues en assimilant ces mélanges binaires à des systèmes idéaux; il nous a paru intéressant de rechercher une méthode plus rigoureuse.

Considérons donc un mélange liquide laissant déposer par refroidissement un solide pur, et désignons respectivement par N_i, γ_i, et a_i les titre, coefficient d'activité et activité du constituant i dans la solution, l'activité étant rapportée à l'état standard liquide i pur. Si l'on néglige l'influence des chaleurs spécifiques, l'activité a_i de la substance i dans le liquide, pour la solution saturée en corps i à la température T_s, est donnée par la relation :

$$(1) \qquad \operatorname{Log} a_i^s = \operatorname{Log} N_i^s \gamma_i^s = \frac{L_i}{R}\left(\frac{1}{\theta_i} - \frac{i}{T_s}\right),$$

où L_i et θ_i sont la chaleur et la température de fusion du constituant i.

La connaissance de L_i, de θ_i et du liquidus $N_i^s = f(T)$ permet donc le calcul de γ_i^s, pour la concentration saturante, à toute température. Inversement, la connaissance de θ_i de N_i^s et de γ_i^s à une température quelconque T_s permettrait le calcul de la chaleur de fusion L_i.

Or, dans un mélange binaire, les coefficients d'activité des deux substances sont, à température constante, liés l'un à l'autre par la relation de Gibbs-Duhem :

$$(2) \qquad N_1\, d\operatorname{Log}\gamma_1 + (1 - N_1)\, d\operatorname{Log}\gamma_2 = 0$$

en sorte que si l'on connait γ_1 dans un certain domaine de concentrations ($\alpha < N_1 < \beta$), il est possible de calculer γ_2, à une constante d'intégration près :

$$(3) \qquad \operatorname{Log}[\gamma_2]_{(1-\beta)} = -\int_{N_1=\alpha}^{N_1=\beta} \frac{N_1}{1 - N_1}\, d\operatorname{Log}\gamma_1 + \operatorname{Log}[\gamma_2]_{(1-\alpha)}.$$

(*) Séance du 15 février 1954.

Supposons donc que, dans un mélange binaire, on connaisse les deux liquidus, les deux températures de fusion et la chaleur de fusion de l'un des constituants, L_1 par exemple. L'équation (1) permet de calculer γ_l^s, pour la solution saturée N_1^s à la température de cristallisation correspondante T_s; mais cela ne suffit pas. L'intégration de la relation (2) nécessite en effet que l'on connaisse γ_1 aux différentes concentrations, à une même température. Pour obtenir ces valeurs, il faudrait donc savoir comment varie γ_1, à titre constant, en fonction de la température. Un tel calcul est possible si l'on admet la solution régulière; alors, en effet, le produit T. Log γ demeure constant quand T varie, en sorte que

(4) $$T_s \operatorname{Log} \gamma_l^s = T \operatorname{Log} \gamma_l.$$

Il est alors possible d'évaluer l'intégrale de l'équation (3). Cela ne nous fournit toutefois Log γ_2 qu'à une constante près, constante dont la valeur dépend de l'état standard choisi pour la substance 2. Or, la relation (1) n'est valable que si cet état standard est le corps 2 pur. Alors, $\operatorname{Log}[\gamma_2]_{(1-\beta)} = 0$ pour $\beta = 0$. Malheureusement, l'intégration ne peut pas être effectuée jusqu'au corps 2 pur, car la courbe de fusion du constituant 1 s'arrête au point d'eutexie, et l'on ne saurait extrapoler cette courbe aussi loin. Mais si la solution peut être considérée régulière, une telle extrapolation n'est pas nécessaire.

Choisissons en effet pour les limites α et β de l'intégrale de la relation (3) des valeurs qui correspondent à des solutions saturées en corps 2, $N_2^s = \alpha$ et β, aux températures respectives T et T'. En vertu de (1), nous aurons, en appelant γ_2 et γ'_2 les coefficients d'activité à ces deux températures et pour les solutions saturées :

(5) $$\operatorname{Log}[\gamma_2]_{(1-\alpha)} = \frac{L_2}{R}\left(\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{T}\right) - \operatorname{Log}(1-\alpha),$$

(6) $$\operatorname{Log}[\gamma'_2]_{(1-\beta)} = \frac{L_2}{R}\left(\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{T'}\right) - \operatorname{Log}(1-\beta).$$

La solution étant régulière, il est possible, grâce à (4), de calculer la valeur de $\operatorname{Log}[\gamma_2]_{(1-\beta)}$ à la température T, dans la solution de titre $N_2 = 1 - \beta$, en fonction de sa valeur en solution saturée, à la température T'

(7) $$T \operatorname{Log}[\gamma_2]_{(1-\beta)} = T' \operatorname{Log}[\gamma'_2]_{(1-\beta)}.$$

Portant alors (5), (6) et (7) dans (3), on obtient une relation où la seule inconnue est la chaleur de fusion L_2 du corps 2 :

$$L_2 = \frac{R\theta_2}{T'-T}\left[T' \operatorname{Log}(1-\beta) - T \operatorname{Log}(1-\alpha) - T\int_{N_1=\alpha}^{N_1=\beta} \frac{N_1}{1-N_1}\, d\operatorname{Log}\gamma_1\right].$$

Les valeurs α et β devant se trouver à la fois dans les régions qui correspondent aux deux liquidus, une extrapolation de l'une ou l'autre de ces deux courbes est donc nécessaire; mais en choisissant pour α ou pour β, la concen-

tration eutectique elle-même, cette extrapolation n'a pas besoin d'être considérable. Cette méthode doit donc permettre d'atteindre un ordre de grandeur satisfaisant pour la chaleur de fusion des corps dont on connaît des diagrammes binaires suffisamment précis.

Appliquée au système benzène-phénol (1), lequel est assez éloigné de l'idéalité, nous avons obtenu, pour les chaleurs de fusion de ces deux composés, calculées à partir de la chaleur de fusion de l'autre, les valeurs respectives de 3 210 et 2 900 au lieu de 3 000 et 2 690 respectivement mesurées. L'assimilation à un système idéal aurait fourni 6 000 et 4 500.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des courbes tension-courant de l'ion thallium, obtenues avec une cathode de mercure, renouvelée, de surface constante.* Note (*) de Mme **Marie-Paule Simonnin** et Mlle **Marguerite Quintin**, transmise par M. Pierre Jolibois.

Nous avons montré précédemment (1) qu'il était possible de réaliser une cathode de mercure, renouvelée, de surface constante, et décrit un dispositif susceptible de donner des courbes tension-courant parfaitement reproductibles. Mais ces courbes ne doivent pas être identiques aux courbes polarographiques classiques, certains facteurs, tels que la diffusion par exemple, jouant de façon différente dans les deux cas.

C'est la raison pour laquelle nous avons étudié l'électrolyse du nitrate de thallium, en associant à la cathode de mercure de surface constante une électrode de référence Ag/AgCl plongeant directement dans la solution, l'électrolyte de base étant KCl N/10.

Le premier point à préciser est l'influence de la concentration c de l'ion Tl^+ sur le courant de diffusion. La figure I représente quelques-unes des courbes obtenues en faisant varier c de 10^{-4} N à 2.10^{-3} N. La figure II met en évidence la méthode graphique utilisée pour la détermination des caractéristiques de la courbe considérée :

De l'ensemble de ces expériences, il ressort que :

1° La hauteur du palier est proportionnelle à la concentration de l'ion électroréductible Tl^+ : $h = Kc$ (*fig.* III. 1). Conclusion identique à celle de la polarographie classique.

2° Le potentiel de départ de la vague E_1 est indépendant de la concentration de l'ion Tl^+.

3° Soit $P = h/(E_2 - E_1)$ la pente de la vague, E_1 et E_2 étant respectivement

(1) Hatcher et Skinow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 1939.

(*) Séance du 1er février 1954.

(1) M. P. Simonnin et M. Quintin, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1409.

les potentiels de début et de fin de vague, mesurés par rapport à l'électrode Ag/Ag Cl. On constate que le carré de la pente est proportionnel à la concentration en Tl^{+} : $P^2 = K_1 c$ (*fig.* III.2).

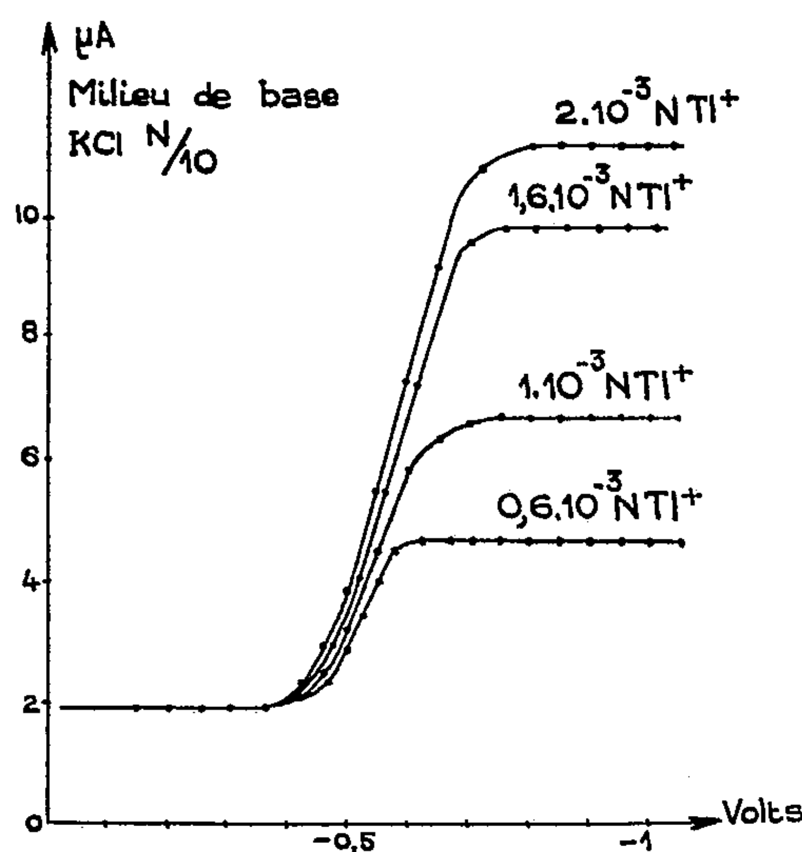


Fig. I

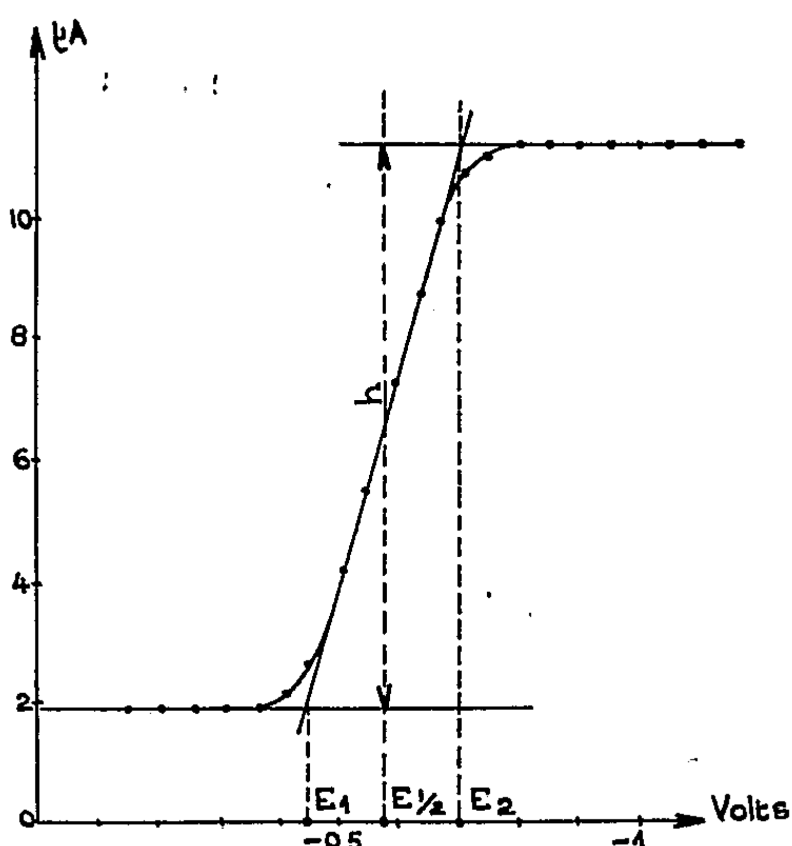


Fig. II

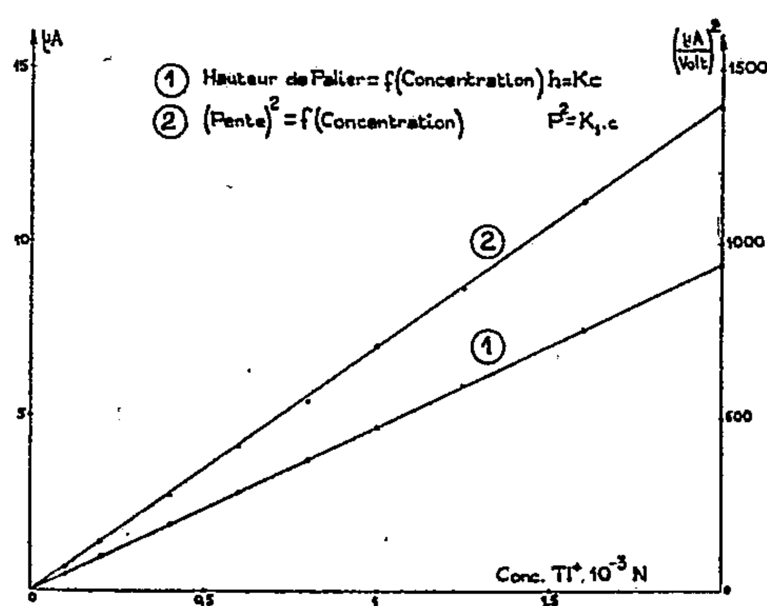


Fig. III

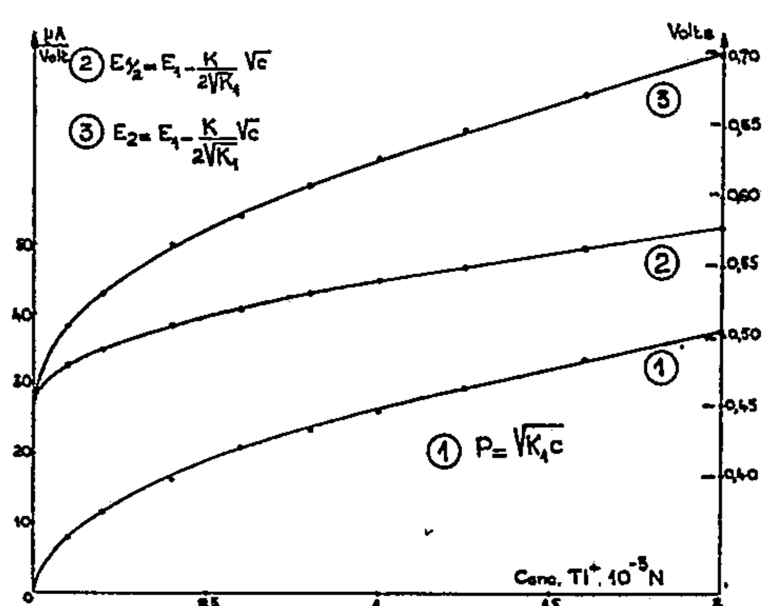


Fig. IV

4° Si l'on désigne le potentiel de demi-palier par $E_{1/2} = (E_1 + E_2)/2$, on peut déduire des relations précédentes que $E_{1/2}$ et E_2 sont des fonctions linéaires de $\sqrt{c}$:

$$E_{\frac{1}{2}} = E_1 - \frac{K}{2\sqrt{K_1}}\sqrt{c} \qquad \text{et} \qquad E_2 = E_1 - \frac{K}{\sqrt{K_1}}\sqrt{c}.$$

Les courbes 2 et 3 tracées sur la figure IV sont les courbes calculées à partir des équations ci-dessus. Les points figurant sur ces courbes sont les points expérimentaux.

En résumé, on voit d'après les expériences réalisées que :

— La hauteur de palier est proportionnelle à la concentration de l'ion électroréductible, le potentiel de départ de la vague est indépendant de la concentration de cet ion, résultats analogues à ceux de la polarographie classique.

— Mais contrairement à la polarographie classique, la pente, les potentiels de demi-palier et de fin de vague, sont des fonctions linéaires de la racine carrée de la concentration de l'ion électroréductible.

PHYSICO-CHIMIE INDUSTRIELLE. — *De l'énergie absorbée pour la plastification du caoutchouc sur mélangeur à cylindres.* Note de M. **Eugène Stalinsky**, transmise par M. Pierre Jolibois.

Lorsque l'on effectue la plastification d'un poids donné de caoutchouc naturel sur un mélangeur dont le cylindre avant effectue n t/mn, il existe entre la plasticité p du caoutchouc mesuré au plastomètre Williams et le temps t de travail une relation de la forme ([1]) :

$$p = \frac{K}{\sqrt{nt}} + p_0 \qquad \text{ou} \qquad p = \frac{K}{\sqrt{N}} + p_0 \tag{1}$$

Dans ces formules :

N représente le nombre total de rotations effectuées par le cylindre avant pour obtenir la plasticité p ;

p_0 représente la plasticité atteinte pour N très grand ;

K est une constante.

Les constantes p_0 et K dépendent du poids de caoutchouc traité et de la température à laquelle ce traitement est effectué.

Nous allons établir qu'entre la puissance $\mathcal{P}$ exprimée en kW absorbée par le mélangeur à un instant donné et la plasticité p correspondante du caoutchouc, il existe une relation linéaire :

$$\mathcal{P} = K_n p \tag{2}$$

Nous avons vérifié cette relation au moyen des résultats expérimentaux trouvés par MM. A. Haehl et J. Le Bras ([2]) au cours d'essais de plastification effectués à 60° C sur 350 g de caoutchouc « first latex » dont la plasticité initiale est de 4,31.

Les auteurs ont utilisé un mélangeur de Laboratoire Troester dont les cylindres pouvaient tourner à des vitesses différentes comprises entre 12 et 36 t/min.

Dans le tableau ci-dessous figurent les valeurs de la puissance $\mathcal{P}$ et de la

---

([1]) E. Stalinsky, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 806.

([2]) *Revue générale du Caoutchouc*, vol. 19, n° 6, fasc. 176, juillet 1942 ; vol. 20, n° 6, fasc. 187, juin 1943.

plasticité p en fonction du temps t exprimé en minutes, trouvées par MM. Haehl et Le Bras pour des vitesses respectives de 12 et 18 t/mn du cylindre AV. Nous en avons déduit les valeurs du rapport $\mathcal{P}/p = K_n$ ainsi que

	$n = 12$ t/mn.				$n = 18$ t/mn.			
t/mn.	N.	p.	$\mathcal{P}_{KW}$.	$\frac{\mathcal{P}}{p}$.	N.	p.	$\mathcal{P}_{KW}$.	$\frac{\mathcal{P}}{p}$.
10.........	120	2,85	2,7	0,95	180	2,65	2,8	1,06
20.........	240	2,51	2,5	1,00	360	2,35	2,7	1,16
30.........	360	2,25	2,4	0,94	540	2,13	2,5	1,17
40.........	480	2,11	2,2	1,04	720	2,07	2,3	1,11
50.........	600	2,07	2,1	1,01	900	2,03	2,2	1,08
60.........	720	2,01	1,9	1,06	1080	2	2,1	1,05
	Moyenne...........			1,00	Moyenne...........			1,10

les valeurs des constantes p_0 et K de la relation (1). Elles sont les suivantes :

$$p_0 = 1,6, \qquad K = 13,7.$$

On constate effectivement que pour chacune des vitesses considérées les valeurs de $\mathcal{P}/p$ sont sensiblement constantes. Les valeurs moyenne K_n en fonction de la vitesse sont les suivantes :

$$K_n = 1 \qquad \text{pour} \quad n = 12 \text{ t/mn.}$$
$$K_n = 1,10 \qquad \text{pour} \quad n = 18 \text{ t/mn.}$$

Nous avons trouvé de même :

$$K_n = 1,80 \qquad \text{pour} \quad n = 36 \text{ t/mn.}$$

La courbe représentative de la variation de K_n en fonction de n, est sensiblement une droite définie par l'équation $K_n = 0,034n + 0,58$.

Le rapport $\mathcal{P}/p$ est une fonction linéaire de la vitesse du cylindre avant.

Les relations (1) et (2) nous permettent de calculer l'énergie totale absorbée pour amener la charge de caoutchouc à la plasticité p.

Soient $\mathcal{P}$ et p la puissance et la plasticité mesurées à l'instant t et supposées constantes durant un intervalle de temps dt. Le travail $d\mathcal{T}$ absorbé est donné par la relation $d\mathcal{T} = \mathcal{P}\,dt = K_n p\,dt$.

En remplaçant p par la valeur tirée de la relation (1), on trouve

$$d\mathcal{T} = K_n\left(\frac{K}{\sqrt{nt}} + p_0\right)dt.$$

Intégrons de 0 à t,

$$\mathcal{T} = K_n\int_0^t\left(\frac{K}{\sqrt{n}\sqrt{t}} + p_0\right)dt = K_n\left(\frac{2K\sqrt{t}}{\sqrt{n}} + p_0 t\right). \tag{3}$$

MM. Haehl et Le Bras ont trouvé expérimentalement que l'énergie absorbée par la plastification à 60°C de 350 g de first latex de la plasticité initiale 4,31

à la plasticité 2,5 sur le mélangeur de Laboratoire tournant à 18 t/mn était de 0,82.

La valeur calculée d'après la relation (3) est de 0,77 qui paraît suffisamment approchée de la valeur expérimentale.

L'expression (3) comprend deux termes. Le premier $2K_n(K\sqrt{t}/\sqrt{n})$ représente l'énergie absorbée pour la plastification proprement dite. Le deuxième $K_n p_0 t$ correspond pratiquement à l'énergie absorbée pendant la marche à vide de l'appareil car la plasticité p_0 caractérise un état limite de la matière devenue inconsistante et n'exerçant aucune action de freinage.

En conclusion, la relation (3) permet de déterminer la valeur totale de l'énergie absorbée pour amener le caoutchouc à un état de plasticité donné. De plus, elle met en évidence l'énergie absorbée par la plastification proprement dite et de comparer les diverses qualités de caoutchouc indépendamment de l'énergie absorbée à vide par le mélangeur utilisé.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence de quelques gaz sur les domaines d'inflammabilité du pentane normal.* Note (*) de MM. **Raoul Graziotti** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Les résultats de l'étude de l'influence de N_2, A, CO_2 et He sur les domaines d'inflammabilité du *n*-pentane sont résumés par des courbes sur lesquelles les chiffres indiquent la proportion de gaz inerte; ainsi la courbe 4 est relative aux mélanges $C_5H_{12}/(4N_2+O_2)$. Ces courbes montrent que He ne se comporte pas comme les autres gaz étudiés et en particulier ne donne pas de *second domaine* d'inflammabilité.

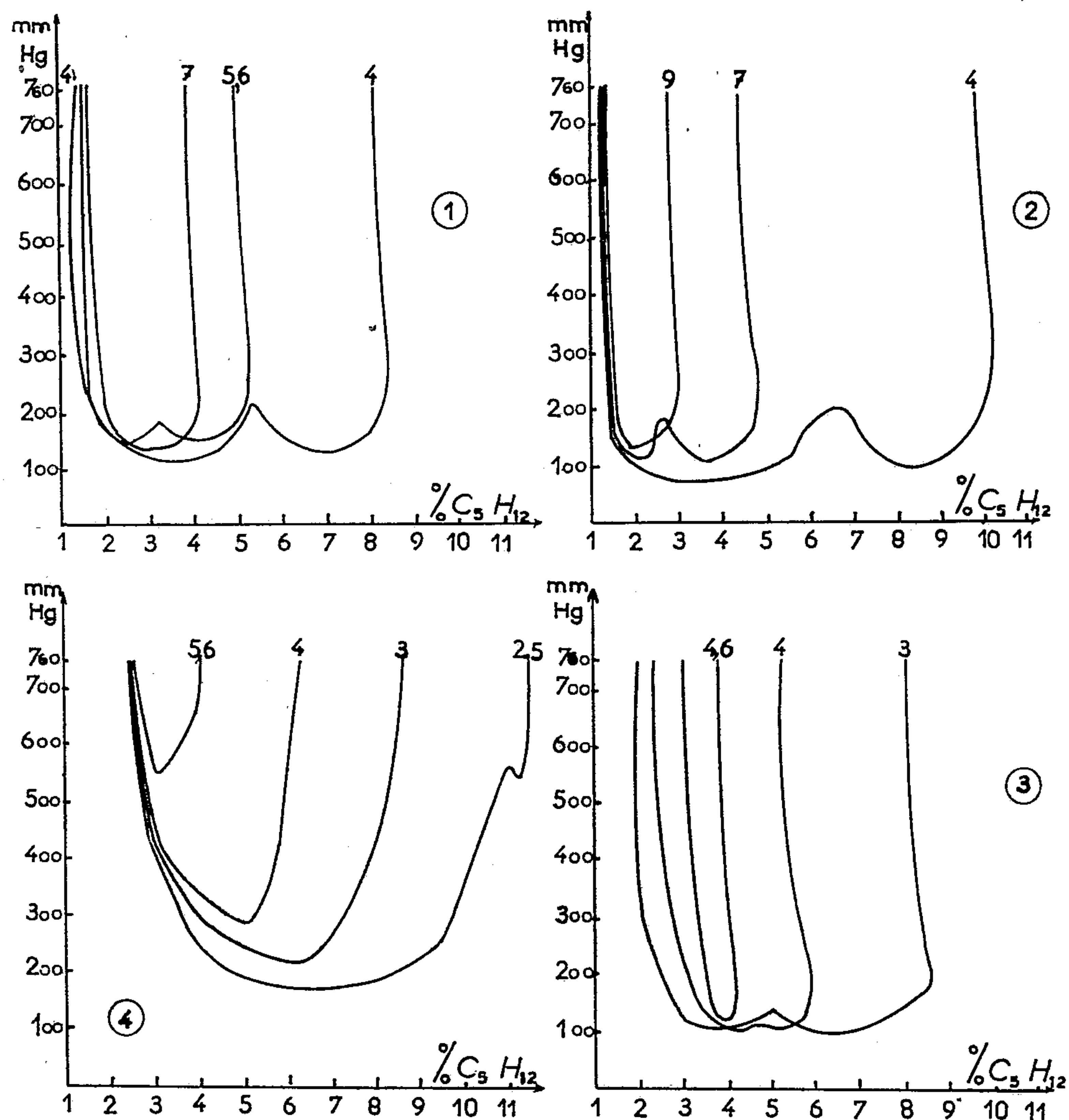
Les mélanges d'air avec le propane ou ses homologues supérieurs enflammés par un train d'étincelles électriques possèdent, aux pressions inférieures à la pression atmosphérique et dans le cas de la propagation ascendante de la flamme, des régions d'inflammabilité délimitées par une courbe présentant une partie rentrante, affectant la forme d'une encoche, et qui sépare deux domaines pour lesquels l'aspect et certains caractères de la flamme sont différents. Avec le propane et le butane ces deux domaines peuvent être entièrement séparés l'un de l'autre si au lieu d'air on utilise des mélanges azote-oxygène suffisamment riches en azote [1].

Nous avons étudié l'influence de divers gaz (N_2, A, CO_2, H_2) sur ces domaines d'inflammabilité dans le cas du pentane normal. L'inflammation était réalisée par un train d'étincelles électriques condensées jaillissant entre

(*) Séance du 15 février 1954.

[1] R. Delbourgo et P. Laffitte, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 958 et 1612; *Nature*, London **167**, 1951, p. 985; *Fourth Symposium on Combustion*, The Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953, p. 114.

des électrodes de platine à l'extrémité inférieure d'un tube vertical en pyrex de 100 cm de longueur et de 4,5 cm de diamètre. Le critère adopté pour définir la limite d'inflammabilité, ou d'une manière plus précise la propagabilité de la flamme dans le mélange, était la propagation d'une flamme sur toute la lon-



gueur du tube. Dans ce qui suit nous désignons par premier domaine celui qui est relatif aux mélanges peu concentrés (à gauche de l'encoche de la courbe délimitant le domaine d'inflammabilité) et second domaine celui qui est relatif aux mélanges les plus concentrés en pentane (à droite de l'encoche).

L'adjonction de quantités croissantes d'*azote* à un mélange pentane-oxygène se traduit par un rétrécissement du premier domaine (caractérisé par des flammes bleues rapides et larges) qui est plus rapide que celui du second domaine (caractérisé par des flammes vertes lentes et étroites) (*fig.* 1).

L'encoche s'estompe de plus en plus lorsque augmente la proportion d'azote et a complètement disparu pour les mélanges $C_5H_{12}/(7 N_2 + O_2)$.

Avec l'*argon* (*fig.* 2) les phénomènes sont à peu près identiques, mais il faut une plus grande quantité de ce gaz pour obtenir la disparition de l'encoche qui n'a lieu que pour les mélanges $C_5H_{12}/(9 A + O_2)$. A concentration égale d'argon les limites sont plus éloignées l'une de l'autre qu'avec l'azote.

Avec le *gaz carbonique* (*fig.* 3) l'encoche est très peu marquée et disparaît pour les mélanges $C_5H_{12}/(4{,}6 CO_2 + O_2)$. La différence entre les deux types de flammes est nettement moins marquée qu'avec l'azote ou l'argon. Mais le rétrécissement du domaine d'inflammabilité dû à l'augmentation de la proportion de CO_2 n'est pas surtout dû, comme avec les gaz précédents, à l'abaissement de la limite supérieure, mais aussi à l'élévation de la limite inférieure.

Avec l'*hélium* (*fig.* 4) on n'observe plus l'encoche précédente aux basses pressions, mais il en apparaît une relativement peu prononcée pour les mélanges les moins riches en hélium (à partir et au-dessous de 3 $He + O_2$), tandis qu'avec les gaz précédents l'encoche était d'autant plus accentuée que le mélange était moins riche en pentane. Cette encoche due à l'hélium, est située à des pressions relativement élevées (500 mm Hg ou davantage) et non loin de la limite supérieure. Elle ne sépare plus deux domaines distincts où la flamme a des caractères et des couleurs différentes (sauf au voisinage de la limite supérieure où elle est très fuligineuse). Enfin l'hélium rétrécit considérablement le domaine entier d'inflammabilité en rapprochant fortement la limite supérieure de la limite inférieure et de plus élève considérablement la pression critique.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Décomposition stationnaire de l'hydrate d'hydrazine.* Note de MM. **Guy Pannetier** et **François Guedeney**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude cinétique de la décomposition de l'hydrazine en phase homogène gazeuse, pure ou mélangée avec de la vapeur d'eau a fait l'objet de nombreux travaux. Bamford [1] a signalé sa décomposition très rapide avec chimiluminescence en vase clos sous l'action de l'étincelle électrique. Plus récemment Murray et Hall [2] ont remarqué que la flamme de diffusion de la vapeur d'hydrazine dans l'oxygène présentait un double cône.

Ce comportement inhabituel était dû à la prédécomposition de l'hydrazine et le cône intérieur observé dans la flamme de diffusion provenait de cette décomposition préalable. Ils réussirent en diminuant suffisamment l'arrivée d'oxygène, de façon à ne maintenir qu'une très mince gaine de flamme de diffusion autour de l'orifice du brûleur, à faire apparaître la décomposition stationnaire de l'hydrazine ou de ses mélanges avec de la vapeur d'eau; celle-ci se faisait avec chimiluminescence et était, en tous points, semblable à une flamme. Pour maintenir stationnaire cette flamme, la présence de très faibles quantités d'oxygène ou d'air était toujours nécessaire.

(1) *Trans. Far. Soc.*, 35, 1939, p. 805.
(2) *Trans. Far. Soc.*, 47, 1951, p. 743.

Nous avons maintenu stationnaire la décomposition de l'hydrate d'hydrazine en l'absence complète d'air ou d'oxygène, en la seule présence des gaz résultant de la décomposition de l'hydrazine. Aucun des artifices précédents n'est utilisé.

Le brûleur que nous avons adopté est complètement différent de celui utilisé par Murray et Hall; il est beaucoup plus compact; on en trouvera ci-dessous le schéma (*fig.* 1). L'hydrazine liquide, dont le niveau extérieur arrive à la hauteur de la matière poreuse, est gazéifiée dans une chambre de vaporisation chauffée par une résistance électrique. Puis elle s'échappe par l'orifice supérieur. Laine de verre et matière réfractaire ne sont là que pour régulariser le débit gazeux qu'elles maintiennent constant.

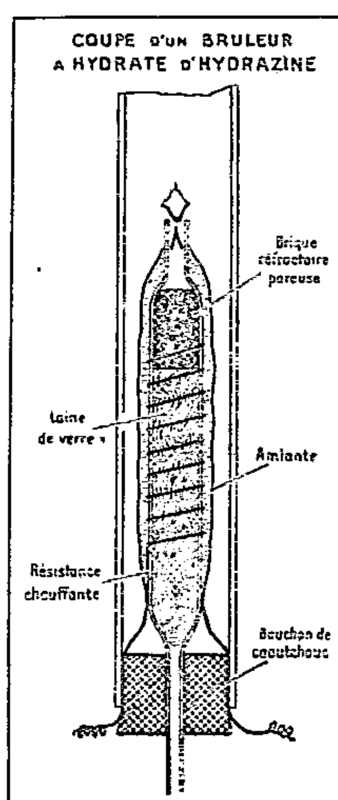


Fig. 1.

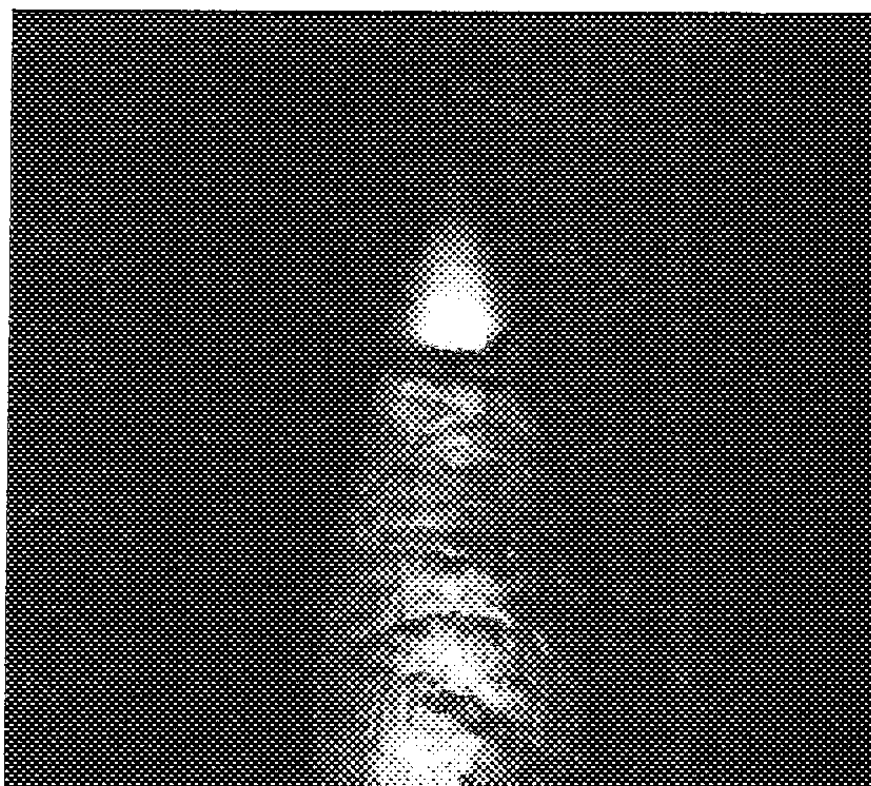


Fig. 2.

La décomposition de la phase vapeur est amorcée à la partie supérieure du brûleur, soit par une étincelle électrique, soit par une flamme, elle se propagerait en retour jusqu'à la surface supérieure du bloc réfractaire si nous ne l'avions stabilisée au moyen d'un obstacle suivant un procédé mis au point dans d'autres conditions expérimentales par Barrère et Mestre ([3]).

Ce dernier, un simple fil, en fer, en platine ou en matériau réfractaire à la forme d'un V renversé qui se loge dans la partie supérieure du brûleur, de façon que sa pointe soit à 1 ou 1,5 mm en dessous de son orifice. La flamme stationnaire de décomposition se fixe alors en forme de V droit dont la pointe est légèrement au-dessus de l'obstacle (*fig.* 2). Point n'est besoin alors d'air additionnel pour entretenir la décomposition; celle-ci est alors parfaitement stationnaire et se manifeste par une émission très peu lumineuse (la photo ci-dessus a été prise avec un objectif à F/4,8 et pour 3 mn de pose, le carburant utilisé était de l'hydrate d'hydrazine à 64 % de N_2H_4).

([3]) *Colloquium A. G. A. R. D.*, 7 décembre 1953.

Les seuls gaz au contact direct de cette décomposition stationnaire sont les produits de démolition de l'hydrazine.

Ceux-ci peuvent d'ailleurs être brûlés à la partie supérieure du brûleur où ils donnent alors lieu à une flamme classique de diffusion. Le front de cette flamme protège alors toute arrivée possible d'oxygène vers la dissociation primaire de l'hydrazine. Celle-ci reste alors stationnaire et parfaitement indépendante grâce au procédé ci-dessus décrit.

Ce dispositif a été mis au point dans le but d'étudier spectrographiquement la cinétique de cette décomposition et d'en faire une analyse détaillée. L'étude des gaz qui en résulte est ainsi rendue plus facile. Ces travaux sont en cours.

Ce phénomène est jusqu'à présent le seul exemple que l'on connaisse de décomposition d'un carburant préalablement à son fonctionnement comme combustible. Comme certaines théories générales sur la combustion des hydrocarbures ([4]) admettent leur cracking préalable, l'obtention de cette décomposition stationnaire mérite à nos yeux d'être signalée.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la déshydratation de la bayérite.* Note (*) de MM. **Boris Imélik**, **Marc Petitjean** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans de précédentes Notes ([1]), Blanchin et deux d'entre nous ont décrit les évolutions de texture et de structure du solide engendré par la déshydratation progressive de l'hydrargillite. Il était nécessaire de compléter ces résultats par une étude analogue des produits de décomposition de la bayérite. Ce trihydrate d'alumine a été préparé par action du gaz carbonique à froid sur une solution d'aluminate de sodium. Le précipité lavé jusqu'à disparition des ions CO_3^{2-} et étuvé à 110° se présente sous forme de fins cristaux de formule Al_2O_3, 3, $15H_2O$.

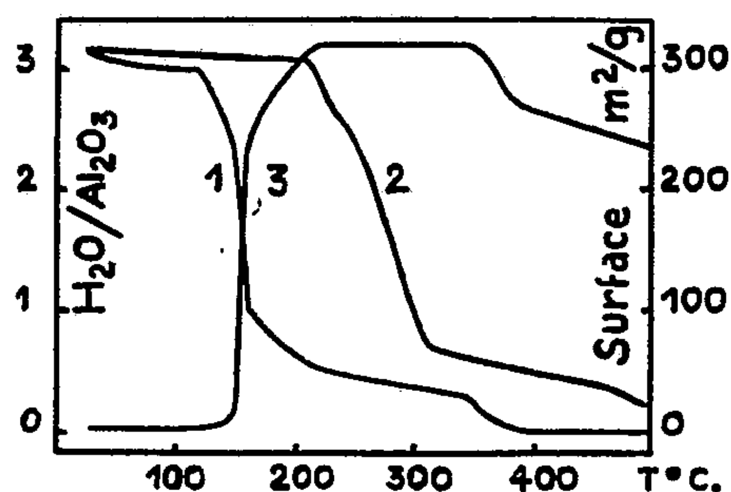
La courbe 1 de la figure ci-contre représente l'évolution de composition du solide au terme de chacun des traitements isothermes jusqu'à poids constant d'un même échantillon porté à des températures de plus en plus élevées sous une pression de 10^{-3} mm (thermogravimétrie à vitesse infiniment lente de montée de température). Comme dans les travaux antérieurs, cette méthode se révèle plus apte que la thermogravimétrie en montée linéaire de température (*cf.* courbe 2 enregistrée sous la pression ordinaire à la vitesse de 2,5°/mn) à mettre en évidence les changements d'allure de la dissociation et à déceler ses effets sur le solide. Cinq étapes distinctes caractérisent la transformation

([4]) A. G. Gaydon, *Spectroscopy and Combustion Theory*, 2e édit., Chapman and Hall, London, 1948.

(*) Séance du 15 février 1954.

([1]) L. Blanchin, B. Imélik et M. Prettre, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1029; 236, 1953, p. 1025.

progressive du trihydrate en alumine anhydre. Entre 25 et 80 à 90°, une perte d'eau très limitée amène le solide à la composition stœchiométrique Al_2O_3, $3H_2O$ stable jusqu'à 120°. Une élévation de 40° suffit alors pour aboutir à une composition très voisine de celle d'un monohydrate d'alumine. La dissociation



se ralentit ensuite très nettement et il faut porter progressivement l'échantillon en cour de traitement de 160 à 220° pour aboutir à un solide titrant environ 0,5 H_2O/Al_2O_3. A cette composition correspond une instabilité thermique encore plus limitée. La vitesse de déshydratation décroît beaucoup et de longs chauffages successifs entre 220 et 340° sont nécessaires pour ramener la teneur en eau à $0,3\,H_2O/Al_2O_3$. Par contre, au-dessus de 340° la déshydratation redevient plus rapide. A 370°, le solide ne titre plus que $0,1\,H_2O/Al_2O_3$ et il est pratiquement anhydre dès 400°. Sous la pression atmosphérique d'un gaz bien desséché, la courbe thermogravimétrique enregistrée selon le même protocole ne se différencie de la courbe 1 que par une translation d'environ 20° dans l'échelle des températures, sauf durant l'étape ultime de la décomposition.

La courbe 3 traduit en fonction de la température, donc de sa teneur en eau, les variations de la surface spécifique du solide en cours de déshydratation. A chaque étape de la déshydratation correspond une évolution distincte de la texture poreuse engendrée par l'évolution chimique. Le trihydrate a une surface très faible, 2,5 m^2/g, que ne modifie pas la faible perte d'eau excédentaire sur la formule stœchiométrique. La surface se développe durant les deux étapes suivantes et augmente régulièrement avec le taux de déshydratation. La surface maxima est atteinte pour le solide de composition approximative Al_2O_3, $1/2\,H_2O$ et demeure constante dans l'intervalle de 120° où ce solide ne perd que très lentement une fraction limitée de l'eau encore combinée. Par contre, lorsque le départ d'eau s'accélère au delà de 340°, la texture poreuse commence à s'effondrer. Le frittage se poursuit bien entendu au delà du terme de la déshydratation. Les isothermes d'adsorption d'azote à — 195° sont du type I (solides microporeux) pour les échantillons traités jusqu'à 220°. Elles tendent ensuite progressivement vers le type II. Cette évolution de texture en fonction de la composition chimique est tout à fait conforme aux résultats

de Russell et Cochran (²) qui, en raison des conditions dans lesquelles ils préparaient leurs échantillons, n'avaient pu cependant observer la stabilité de texture des solides déshydratés jusqu'à poids constant entre 220° et 340°.

L'examen par diffraction X des solides en cours de déshydratation a permis d'identifier les phases présentes. Dès que la dissociation commence au-dessus de 120°, une phase boehmite apparaît au côtés de la bayerite. Mais aussitôt que le solide ne titre plus qu'environ 1,5 H_2O/Al_2O_3, une phase anhydre est décelable en même temps que le mono et le trihydrate. Ce dernier disparaît quand le solide ne titre plus que 1 H_2O/Al_2O_3. A partir de ce stade et jusqu'au terme de l'évolution chimique, le solide est constamment formé d'un mélange de boehmite et d'alumine η, la phase anhydre devenant de plus en plus abondante. Un long recuit à 900° de la phase η pure obtenue à 400° ne fait qu'en améliorer l'état de cristallisation.

Cette évolution de structure, à l'opposé des évolutions de composition et de texture, présente de nettes différences avec celle observée pour les produits de déshydratation de l'hydrargillite. Avec ces derniers, il avait fallu recourir à la diffraction électronique pour parvenir à déceler une phase anhydre et cette observation n'est possible que pour des solides titrant à peine plus de 0,5 H_2O/Al_2O_3. D'autre part, l'alumine anhydre obtenue à partir d'hydrargillite renferme en plus de la phase η, une phase χ' indécelable dans le cas présent. Par contre, la phase boehmite engendrée aux dépens de la bayerite se dissocie tout aussi aisément que celle formée à partir d'hydrargillite ou celle constituant un gel (³) et n'a pas besoin d'être portée à plus de 400° sous vide pour être totalement déshydratée, alors que la boehmite bien cristallisée obtenue par autoclavation de l'hydrargillite ne commence à se dissocier dans les mêmes conditions opératoires qu'à 360° (⁴).

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation du nitrite d'ammonium cristallisé* (*le milieu réactionnel étant l'ammoniac liquide*). Note de Mme **Lucienne Larbouillat-Linemann**, présentée par M. Louis Hackspill.

$ClNH_4$ et NO_2Na, dissous dans NH_3 liquide sont ionisés. Ce solvant permettant à la réaction de double décomposition : $NO_2^-Na^+ + Cl^-NH_4^+ \rightleftharpoons NO_2^-NH_4^+ + Cl^-Na^+$ d'avoir lieu à basse température, NO_2NH_4 formé se décompose moins facilement que dans l'eau. Il est plus sec. On le recueille par évaporation de NH_3 et sublimation sous vide.

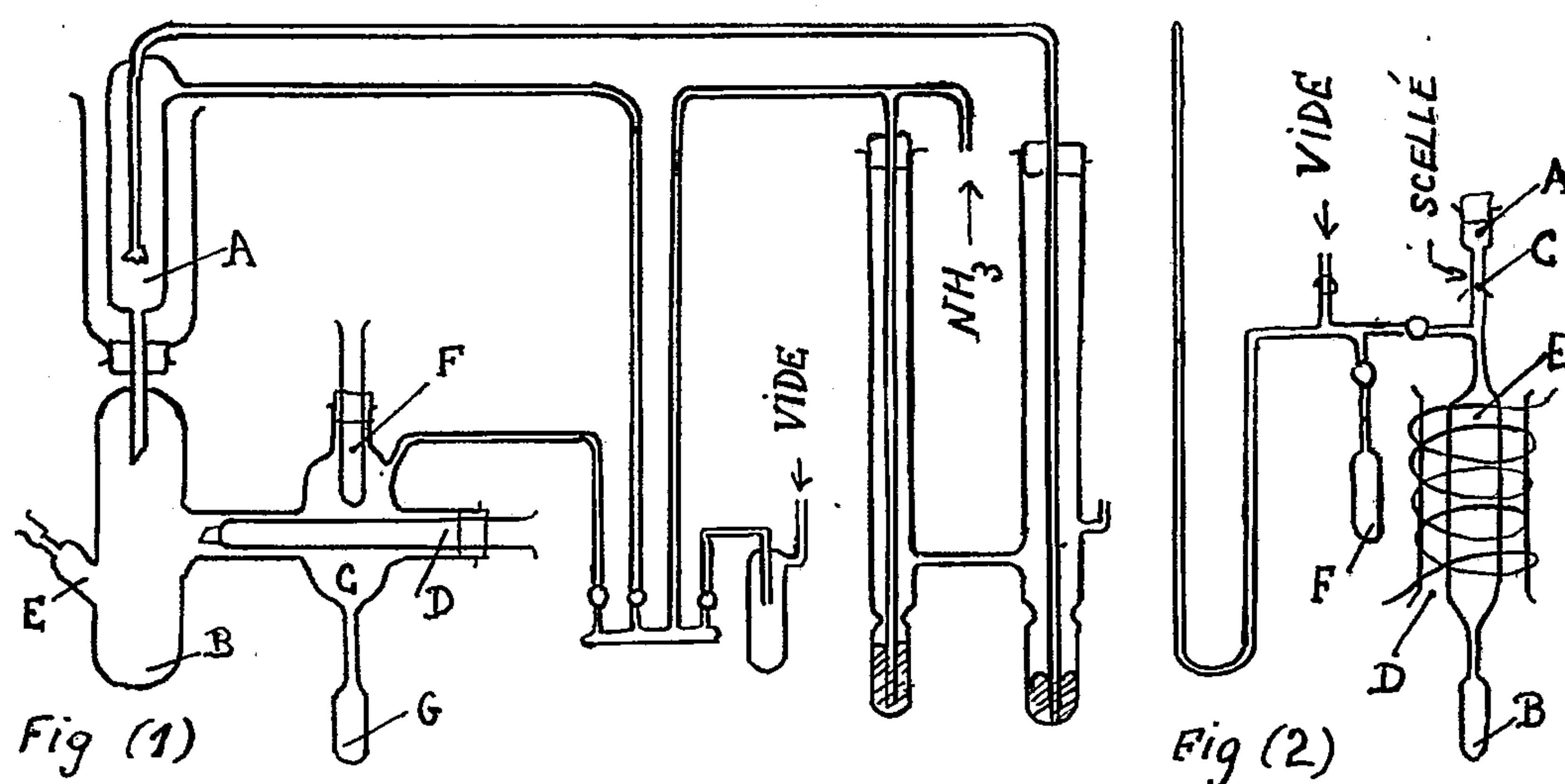
Une préparation bien connue de l'azote consiste à faire réagir à chaud deux solutions aqueuses concentrées de NO_2Na et $ClNH_4$. P. Neogi et

(²) *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1336.

(³) L. Blanchin, B. Imelik et M. Prettre, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1106.

(⁴) B. Imelik, M. Petitjean et M. Prettre, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1278.

B. B. Adhicary ([1]) essayent d'obtenir NO_2NH_4 en évaporant sous vide une solution aqueuse de ces deux sels. Une grande partie du nitrite se décompose en cours de préparation et le reste recueilli par sublimation sous vide est très déliquescent. Ces auteurs signalent un risque d'explosion lorsque la solution devient très concentrée si l'on dépasse 60°. En faisant réagir $ClNH_4$ et NO_2Na dans NH_3 liquide, nous opérons aux environs de — 33° et nous concentrons la solution à une température encore plus basse en évaporant NH_3 sous vide. Les risques de décomposition du nitrite sont donc bien moindres.



La figure 1 représente l'appareil qui comprend un condenseur à reflux d'ammoniac liquide A, un vase à réaction B, un appareil à sublimation C.

Le tube D, dans la position indiquée par le schéma sépare momentanément pour éviter les projections, C de B dans lequel on introduit en E, un mélange en quantités équimoléculaires de $ClNH_4$ (11 g) et de NO_2Na (14 g).

L'appareil scellé, on condense 50 cm³ de NH_3 liquide. Il faut attendre une heure environ pour que la dissolution se fasse le mieux possible. La solution obtenue est saturée. NH_3 est évaporé sous vide et condensé dans un piège à air liquide. Il arrive parfois alors de voir la masse solide entrer en effervescence. Cette décomposition s'arrête si l'on fait fonctionner aussitôt le piège à air liquide. Ceci condense hors du mélange réactionnel, l'eau formée qui autocatalyse la décomposition : $NO_2NH_4 \rightarrow N_2 + 2H_2O$.

NO_2NH_4 est prêt à être sublimé. Ayant fait coulisser le tube D vers l'extérieur, on fait le vide et l'on descend le tube F dans lequel on introduit un mélange carboglace-acétone. Celui-ci est isolé thermiquement, le vide étant dans l'appareil. L'air liquide ne convient pas comme agent réfrigérant. NO_2NH_4 sur

([1]) *J. Chem. Soc.*, 99, 1911, p. 116.

une paroi trop froide donne un produit rougeâtre instable. On chauffe le mélange réactionnel au bain-marie, sans dépasser 80-90° au risque de décomposition. Le nitrite sublime et se condense sur la paroi froide du tube F que l'on racle avec l'extrémité en biseau du tube E. NO_2NH_4 tombe dans l'ampoule réceptrice G que l'on scelle sous vide avec précaution. Il est préférable pour éviter toute décomposition dangereuse de la couper sous courant d'azote et de la placer elle-même sous vide.

Le nitrite d'ammonium obtenu, environ 2,5 g, est blanc parfaitement exempt de chlore et de sodium. Il ne laisse, par évaporation à sec, aucun résidu et il est beaucoup moins hygroscopique qu'habituellement.

Analyse. — Nous avons dosé l'azote et l'eau formés dans la réaction : $NO_2NH_4 \rightarrow N_2 + 2H_2O$, à l'aide de l'appareil représenté figure 2.

Environ 0,3 g de NO_2NH_4 sont introduits en A et tombent dans l'ampoule B. L'appareil est scellé sous vide et les robinets sont fermés. Le four D (400°) étant branché, on chauffe B très doucement avec la petite flamme bleue d'un bec Bunsen. La décomposition totale du nitrite est assurée même si une partie s'échappe de B par sublimation. Le réservoir E d'environ 300 cm^3, offre un volume suffisant pour éviter toute surpression.

Après retour à la température ambiante, le manomètre indique la pression d'azote augmentée de la tension de vapeur d'eau à cette température.

L'ampoule B est alors plongée dans l'air liquide pour que l'eau s'y rassemble, les autres parties de l'appareil étant chauffées. On la sépare de l'appareil, on la pèse avec son eau, puis séchée et on la ressoude. L'ampoule jaugée F permet de déterminer manométriquement le volume qui était offert aux gaz et par suite la quantité d'azote.

Nous avons constaté que l'eau était alcaline et que les gaz restants contenaient un peu de NO. Des réactions secondaires dont l'ensemble peut se traduire par : $18NO_2NH_4 \rightarrow 6NO + 4NH_3 + 30H_2O + 13N_2$ avaient donc eu lieu en petites quantités. Nous avons dosé l'ammoniac dissous dans l'eau de décomposition. Un chauffage trop brutal rend ces réactions prépondérantes.

Poids NO_2NH_4	288 mg	NH_3	2,94 mg
t	14°	Volume app.	237 cm_3
Pression finale	32,25 cm Hg	Azote total	115 mg (127 th)
Tension vap. H_2O	1,2 cm Hg	Eau totale	147 mg (158 th)
Poids $H_2O + NH_3$	147 mg	$\frac{N_2}{H_2O}$	0,71 exp. (0,77 th)

Le nitrite d'ammonium obtenu titre 90 %. Nous cherchons à préciser l'analyse rendue délicate par la facile décomposition du sel en plusieurs réactions, les observations qualitatives indiquées ci-dessus tendant à montrer que son degré de pureté est supérieur.

Une nouvelle condensation de NH_3 porte les rendements de 20 à 40 %.

Cette préparation, dans la pyridine, ne donne que des traces de NO_2NH_4. Nous utilisons NO_2NH_4 aux essais de préparation d'autres nitrites par dissolution anodique du métal, l'électrolyte étant une solution de NO_2NH_4 dans NH_3 liquide. Nous avons déjà obtenu par ce procédé $(NO_2)_2Ni, 6NH_3$.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude des anomalies du frottement intérieur du fer α, dues à la présence du carbone et de l'azote en solution.* Note de MM. **Léon Guillet** et **Bernard Hocheid**, présentée par M. Pierre Chevenard.

De minimes quantités d'azote ou de carbone en solution dans le fer α entraînent des singularités dans les variations du frottement intérieur de ce métal en fonction de la température, dues à des échanges alternatifs de position des atomes dans le réseau.

L'amortissement présente un maximum relatif pour une valeur de la température, fonction de la fréquence des vibrations et caractéristique de chacune des deux impuretés. Le logarithme de la fréquence est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue.

En utilisant un fer contenant 0,0035 % d'azote et 0,021 % de carbone, nous avons obtenu, en vibrations longitudinales, avec une fréquence de 12 900 Hz deux maximums d'amortissement, l'un à 148° et l'autre à 187°. Avec une fréquence de 400 Hz, en vibrations transversales, les anomalies se situent à 90° et 125°.

Un traitement thermique convenable permet d'assurer la mise en solution sélective de l'azote ou du carbone en tenant compte des domaines de température où la vitesse de précipitation de chacun de ces deux éléments est maximum (au voisinage de 60° pour l'azote, et de 200° pour le carbone) (1). Par exemple, en partant d'un échantillon recuit 1 h à 760° et maintenu pendant le refroidissement 24 h au voisinage de 60°, l'anomalie qu'on observe au chauffage à 148°, en vibrations longitudinales a presque disparu, tandis que celle qui se situe à 187° est considérable. D'autre part, après maintien de l'éprouvette à 230° pendant 48 h, l'anomalie à 187°, dans des mesures faites au refroidissement, est très faible tandis que celle de 148° est très importante. On peut ainsi conclure que l'anomalie de l'azote a lieu à température plus basse, 148°, que celle du carbone.

Ces conclusions sont confirmées par les résultats obtenus en vibrations transversales et par les travaux bien connus de P. Chevenard (2), de C. Boulanger (3),

(1) Cottrel, *J. Iron and Steel*, 172, 1952, p. 301-306.
(2) *Rev. de Métal.*, 31, 1934, p. 473.
(3) *Rev. de Métal.*, n° 5, 46, 1949, p. 330.

de Köster ([4]), de Snoek ([5]) pour l'azote et par ceux deFast ([6]) pour le carbone ([7]).

Par ailleurs, on peut faire varier l'amplitude de ces anomalies par un écrouissage préalable, car les dislocations ainsi créeés fixent les atomes des deux métalloïdes qui ne sont plus libres de changer de position dans le réseau. Lorsque le degré d'écrouissage croît, c'est l'anomalie de l'azote qui disparaît la première; il faut un écrouissage plus poussé pour fixer tous les atomes de carbone.

Enfin les mesures précédentes permettent de calculer les chaleurs d'activation de la diffusion de ces deux éléments. D'après Zener ([8]), en effet, le frottement interne est maximum quand le produit de la pulsation ω par le temps de relaxation τ du phénomène est égal à l'unité; τ est donné par la relation $\tau = \tau_0 e^{Q/RT}$ où Q est l'énergie d'activation nécessaire au saut d'un atome de l'élément d'une position d'équilibre à une autre, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits. Pour deux pulsations différentes (c'est-à-dire pour deux fréquences puisque $F = \omega/2\pi$) et deux températures différentes, on a

$$Q = R \frac{\operatorname{Log} F_1 - \operatorname{Log} F_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}.$$

Cette formule donne pour le carbone une chaleur d'activation de 20100 cal/mol, qui confirme les résultats de Wert ([9]) et Stanley ([10]) et, pour l'azote, la valeur désormais classique de 18 600 cal/mol.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Études sur les aldéhydes halogénés. Action des amines.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **Robert Muths**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les amines agissent sur les aldéhydes α-halogénés en formant non pas des amino-aldéhydes, mais des amino-1 époxydes-1.2.

([4]) *Archiv. für das Eisenhüttenwesen*, 14, décembre 1940, p. 271-278.

([5]) Snock, *Physica*, 6, 1939, p. 591.

([6]) Fast and Verrijp, *J. Iron and Steel*, 174, 1954, p. 24-27.

([7]) D'ailleurs, on peut mettre en évidence ces phénomènes de diffusion en étudiant les variations de perméabilité magnétique en fonction de la température. Avec une fréquence de courant de 50 Hz, nous avons obtenu un minimum de perméabilité à 94°, ce qui s'accorde parfaitement avec nos mesures de frottement interieur.

([8]) *Elasticity and Anelasticity of Metals*, Chicago, p. 46-47.

([9]) *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 601-605.

([10]) *T. A. I. M. E.*, 185, p. 752-761.

(*) Séance du 15 février 1954.

L'un de nous avait montré autrefois ([1]) que la diéthylamine, agissant sur un aldéhyde α-bromé, fournissait un dérivé, dont la composition indiquait le remplacement de l'halogène par le groupe aminé. Le corps était facilement oxydable par l'oxyde d'argent ammoniacal à froid et par la liqueur de Fehling à chaud. On était donc en droit de penser qu'on avait obtenu un amino-aldéhyde R—CH(NR_2)—CHO.

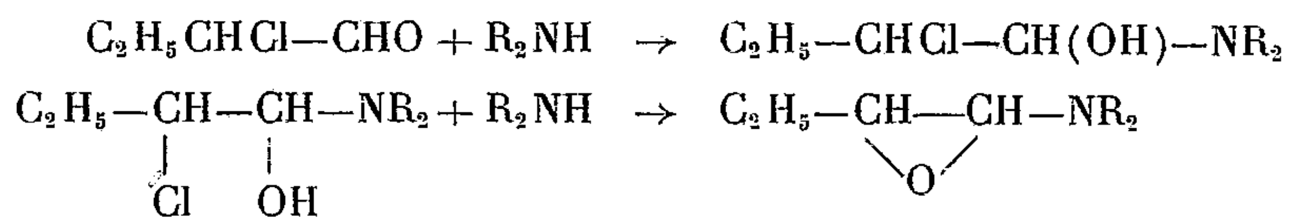
Cependant l'acide obtenu par oxydation était, non l'amino-acide, mais l'hydroxyacide R—CH(OH)—COOH.

Il nous a paru nécessaire de reprendre ces essais. Nous avons choisi le chlorobutanal, qui réagit, lui aussi, très facilement sur la diéthylamine (I) et sur la pipéridine (II), pour donner des dérivés analogues au composé ancien. Les rendements sont de 50 et 80 %. Voici les constantes des produits obtenus : avec (I), E_{13} 63-64°; d_{20} 0,8677; n_{20} 1,4325; R. M. trouvé 42,79, calculé pour $C_8H_{17}ON$ 42,51; avec (II), E_{13} 89; d_{18} 0,9326; n_{18} 1,4580; R. M. trouvé 45,35, calculé pour $C_9N_{17}ON$ 44,96. La fonction amine se traduit par la formation d'oxalates [F 95° pour (I), F 135° pour (II)], d'un picrate [F 129° pour (II)] et d'un chloroplatinate [(F 186° pour (I)]. L'oxydation permet d'isoler l'acide α-hydroxy-butyrique avec un rendement de 70 %.

Cependant toute tentative d'obtenir des dérivés aldéhydiques tels que des phénylhydrazones, à échoué. Même l'action des organomagnésiens reste sans effet. L'essai a été réalisé avec CH_3MgBr, dans l'éther éthylique à froid ou bouillant, puis dans l'oxyde de butyle à 140°. Après hydrolyse, on récupère le produit intact. On doit donc douter de l'existence d'une fonction aldéhyde.

Des essais physico-chimiques ont confirmé cette conclusion. La polarographie en milieu neutre ou alcalin (pH 12), si sensible aux aldéhydes, n'a donné aucune onde de réduction. Le spectre Raman ne donne pas de raie aux environs de 1700 cm^{-1}. L'absorption ultraviolette ne montre pas de maximum entre 2 800 et 2 900 Å. Un groupe aldéhyde est donc totalement exclu.

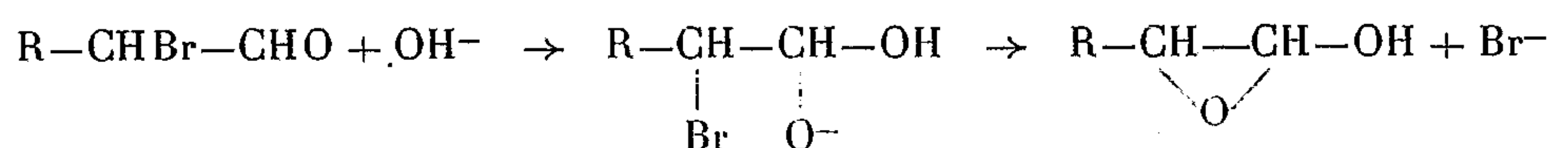
La formule isomère à laquelle il faut penser est celle d'un époxyde. Sa formation est plausible par un mécanisme faisant intervenir d'abord la fonction aldéhyde, dont on avait d'ailleurs pressenti le rôle antérieurement ([1]).



Ainsi l'action des amines nous fournit une confirmation directe de l'existence des époxydes, dont l'un de nous avait déjà été amené à admettre la formation

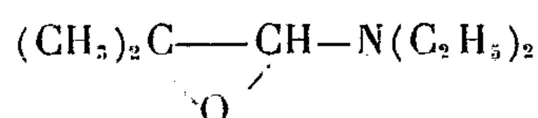
([1]) KIRRMANN, *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 701; *Ann. Chim.* (10), **11**, 1929, p 235 et 255.

intermédiaire dans l'hydrolyse alcaline ([2]), ([3])



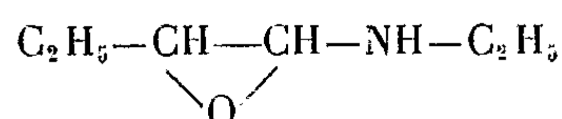
Cette réaction manifeste ainsi d'une façon particulièrement frappante la solidarité fonctionnelle entre l'halogène et le groupe aldéhyde.

La formation de ces époxydes a été généralisée à d'autres exemples. Avec l'isobutanal chloré et la diéthylamine on a obtenu le composé



$É_{14mm}$ 54°; d_{23} 0,8618; n_{23} 1,4295; R. M. trouvé 42,82, calculé 42,51.

Les amines primaires conduisent à une réaction analogue. Ils se décomposent en quelques heures avec formation de goudrons indistillables.



E_{13} 37-39°; d_{15} 0,9367; n_{15} 1,4423; R. M. trouvé 32,50; calculé 32,96; picrate F 169°; oxalate F 154°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cétones à partir d'acyl-10 phénothiazines par réaction de Friedel et Crafts. I. Emplacement de la substitution.* Note (*) de Mlle **Germaine Cauquil** et M. **André Casadevall**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs étudient l'oxydation de l'éthylone-2 méthyl-10 phénothiazine et de l'éthylone-2 éthyl-10 phénothiazine, ainsi que le passage à la diméthyl-2.10 phénothiazine. Ils démontrent ainsi l'emplacement de la substitution dans la réaction de Friedel et Crafts sur l'acétyl-10 phénothiazine.

La réaction de Friedel et Crafts entre l'acétyl-10 phénothiazine et le chlorure d'acétyle en milieu sulfocarbonique donne l'éthylone-2, (ou -4), acétyl-10 phénothiazine ([1]). Les auteurs montrent qu'il y a 2-substitution en identifiant à la diméthyl-2.10 phénothiazine, synthétisée par voie directe, la diméthyl

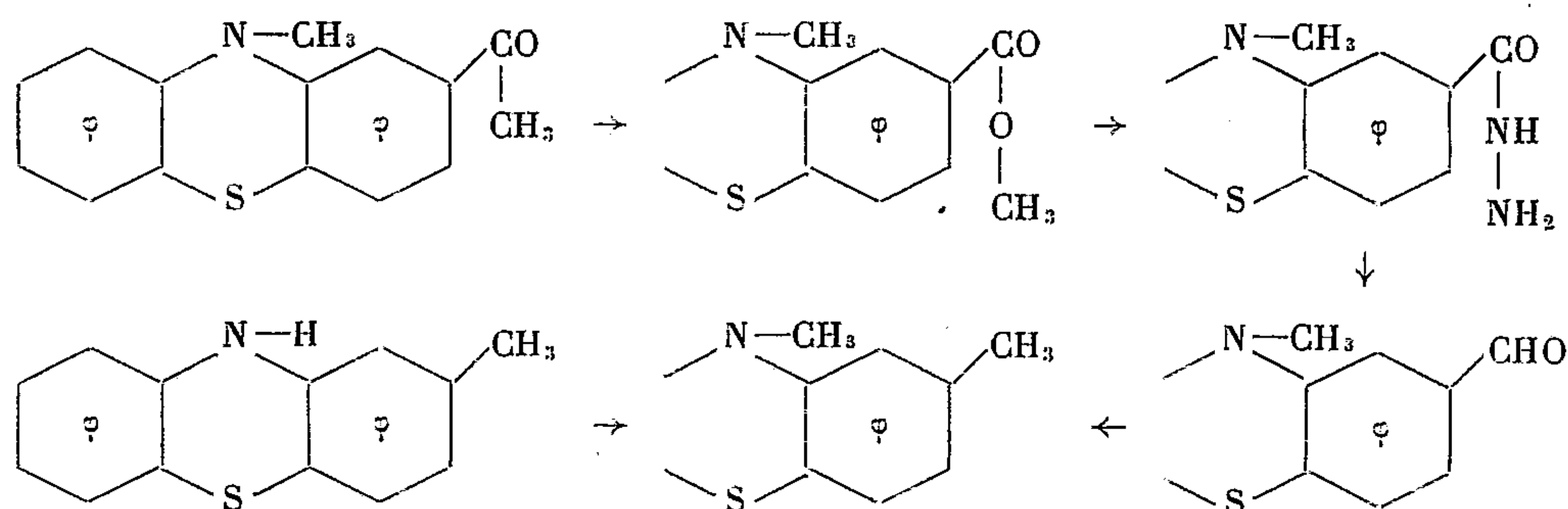
([2]) Kirrmann et Chancel, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 712.

([3]) Kirrmann et Krattiger, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 226.

(*) Séance du 15 février 1954.

([1]) Baltzley, Harfenist et Webb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1949, p. 2673.

phénothiazine obtenue dans la suite des réactions ([2]), ([4]) :



A. Oxydation d'éthylone-2 alcoyl-10 phénothiazines. — L'éthylone-2 phénothiazine, 12 h à 110° en tube scellé, avec l'iodure de méthyle dans le méthano donne l'éthylone-2 méthyl-10 phénothiazine, $C_{15}H_{13}ONS$, Rdt 91 %, $É_1$ 215°, écailles jaunes citron (alcool + acétone), F 70°, oxime (O) F 181° (alcool) (azote trouvé % 10,17, calculé pour $C_{15}H_{14}ON_2S$, 10,37). Semicarbazone (S) F 240° (alcool).

L'éthylone-2 éthyl-10 phénothiazine $C_{16}H_{15}ONS$ est synthétisée identiquement avec le bromure d'éthyle dans l'éthanol, Rdt 46 %, $É_6$ 242°, F 94°, aiguilles jaunes (alcool + acétone); (O) F 118°, aiguilles jaunes (alcool); (S) F 208° (alcool) (azote trouvé % 17,00, calculé pour $C_{17}H_{18}ON_4S$, 17,18).

Oxydation à froid en solution dioxanique par l'hypochlorite de sodium. — L'oxydation à froid en solution dioxanique de l'éthylone-2 méthyl-10 phénothiazine par l'hypochlorite de sodium ne conduit pas à l'acide carboxylique correspondant, mais uniquement à l'éthylone-2 dioxy-5 méthyl-10 phénothiazine, $C_{15}H_{13}O_3NS$, $É_4$ 287°, F 154°, aiguilles (benzène-éther de pétrole); (O) F 215°, aiguilles (alcool) (azote trouvé % 9,34, calculé pour $C_{15}H_{14}O_3N_2S$, 9,27).

Oxydation à chaud en phase hétérogène par l'hypochlorite de sodium.

1° L'oxydation de l'éthylone-2 méthyl-10 phénothiazine à 60° donne un acide F 260° (Rdt 75 %), qui est en fait un mélange de deux acides résolubles par passage aux esters méthyliques. La fraction la plus importante est l'ester méthylique de l'acide dioxy-5 méthyl-10 phénotiazine carboxylique-2, $C_{15}H_{13}O_4NS$, F 158°, aiguilles (benzène-éther de pétrole), hydrazide (H) F 248° (acétone), (azote trouvé % 12,23, calculé pour $C_{17}H_{17}O_3N_3S$, 12,24), la plus faible étant l'ester méthylique de l'acide méthyl-10 phénothiazine carboxylique-2 $C_{15}H_{13}O_2NS$, F 94°, plaquettes jaunes (alcool-acétone),

([2]) McFayden et Stevens, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 584.

([3]) Charpentier, Gaillot, Jacob, Gaudechon et Buisson, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 59.

(H) F 229° (alcool-acétate d'éthyle) (azote trouvé % 15,46, calculé pour $C_{14}H_{13}ON_3S$, 15,50).

2° L'oxydation dans les mêmes conditions de l'éthylone-2 éthyl-10 phénothiazine donne un acide F 230°. Après estérification, on sépare l'ester méthylique de l'acide dioxy-5 éthyl-10 phénothiazine carboxylique-2 $C_{16}H_{15}O_4NS$, F 172°, (alcool-acétone) (H) F 230° (alcool-acétone) (azote trouvé % 11,55, calculé pour $C_{18}H_{19}O_3N_3S$, 11,76), d'une faible quantité d'un ester méthylique F 85°, aiguilles jaunes (alcool-acétone) dont la saponification fournit un acide, F 185° aiguilles jaunes (benzène-éther de pétrole). L'acide F 185° et l'ester F 85° correspondent à l'acide éthyl-10 phénothiazine carboxylique-2, $C_{16}H_{15}O_2NS$, et à son ester méthylique $C_{17}H_{17}O_2NS$ décrits dans la littérature (1).

Les esters-sulfones F 158 et 172° ne sont pas réductibles en esters F 94 et 85° par le zinc et l'acide acétique, ou le zinc et l'acide chlorhydrique. Dans les deux cas les produits neutres de la réaction d'oxydation sont uniquement constitués par la cétone initale.

Oxydation par la potasse à 250°. — Les deux éthylone-2 alcoyl-10 phénothiazines traitées par la potasse à 250° conduisent avec un rendement de 30 % aux acides alcoyl-10 phénothiazine carboxyliques-2 décrits, identifiés par l'intermédiaire de leurs esters méthyliques.

B. Emplacement de la substitution. — 1° *Diméthyl-2.10 phénothiazine et diméthyl-4.10 phénothiazine,* $C_{14}H_{13}NS$. — La diméthyl-2.10 phénothiazine $É_3$ 190°, F 108°, aiguilles (alcool-acétate d'éthyle) a été synthétisée à partir de la méthyl-2 phénothiazine (3) par l'iodure de méthyle dans le méthanol, en tube scellé, 12 h à 110° (azote trouvé %, 6,34; calculé %, 6,17).

La diméthyl-4.10 phénothiazine, $É_3$ 187°, F 99°, prismes incolores (éther de pétrole) a été préparée par N-méthylation de la méthyl-4 phénothiazine (3) dans les mêmes conditions (azote trouvé %, 6,02; calculé %, 6,17).

2° *Diméthyl-2.10 phénothiazine à partir de l'ester méthylique de l'acide méthyl-10 phénothiazine carboxylique-2.* — L'ester méthylique de l'acide méthyl-10 phénothiazine carboxylique-2, traité à reflux par l'hydrate d'hydrazine dans l'alcool absolu, forme l'hydrazide de l'acide méthyl-10 phénothiazine carboxylique-2, $C_{14}H_{13}ON_3S$ (Rdt quantitatif) F 229°, prismes jaunes aplatis (alcool ou acétate d'éthyle); l'action du chlorure de benzène sulfonyle en léger excès dans la pyridine à 0° sur cet hydrazide donne le benzène sulfonate $C_{20}H_{17}O_3N_3S_2$, F 205° (alcool).

Méthylal-2 méthyl-10 phénothiazine, $C_{14}H_{11}ONS$. — Le benzène-sulfonate de l'hydrazide dans le glycol à 160-180° traité par le carbonate de sodium anhydre donne le méthylal-2 méthyl-10 phénothiazine, liquide jaune orangé

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

extrêmement visqueux $\acute{E}_3$ 220°, (S) F 240°, petites écailles jaunes (alcool) (azote trouvé %, 18,52; calculé pour $C_{15}H_{14}ON_4S$, 18,79).

Diméthyl-2.10 phénothiazine. — La réduction de Wolf-Kishner effectuée sur le méthylal-2 méthyl-10 phénothiazine selon la technique de Huang-Minlon ([4]) conduit à la diméthyl-2.10 phénothiazine F 108°, dont le mélange F 108° avec l'échantillon de synthèse prouve l'identité.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et constantes physiques de quelques acétals dissymétriques*. Note (*) de MM. **Jean Deschamps, Marcel Paty** et **Paul Pineau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Alquier ([1]) a préparé des acétals dissymétriques d'après la méthode indiquée par Delépine ([2]) : à partir d'acétals symétriques il déplaçait un des radicaux alcoxy par un radical plus lourd, pris dans la série des alcools aromatiques ou alicycliques.

Pour cela, il faisait réagir 5 mol d'acétal sur 1 mol d'alcool en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (catalyseur), le grand excès d'acétal ayant pour but d'empêcher la formation de l'acétal symétrique dérivé de l'alcool lourd.

Nous avons préparé, selon une technique analogue, quelques acétals dissymétriques aliphatiques, avec seulement 3 mol d'acétal pour 1 mol d'alcool; les rendements ont varié, suivant les cas, de 30 à 50 % sans pratiquement obtenir de quantités appréciables d'acétal symétrique le plus lourd.

Le mélange acétal-alcool, après addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, est chauffé à reflux pendant 30 mn, puis lavé avec une solution de bicarbonate de soude, et ensuite à l'eau, et distillé après séchage sur sulfate de sodium.

Les seules difficultés rencontrées se présentent lors de la distillation, quand l'acétal dissymétrique et l'alcool lourd ont des points d'ébullition trop voisins, leur séparation devenant alors délicate : c'est en particulier le cas des acétals éthyl-propylique, éthyl-hexylique, éthyl-heptylique et du butylal éthyl-amylique. Ces difficultés semblent être du même ordre que celles rencontrées par Delépine ([2]) dans la préparation du méthylal méthyl-amylique.

Nous avons pu les résoudre par ébullition prolongée du mélange sur sodium, séparation de l'alcoolate par centrifugation, et distillations répé-

(*) Séance du 15 février 1954.

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, (5 série), 10, 1943, p. 197.

([2]) *Bull. Soc. Chim.*, (3), 25, 1901, p. 574.

tées sur sodium. Les rendements sont alors du même ordre que dans la préparation des autres acétals dissymétriques.

Nous avons pu également préparer les acétals dissymétriques par acétalisation directe du mélange de deux alcools et d'un aldéhyde en présence de chlorure de calcium, en prenant toujours le soin de mettre un excès de l'alcool léger par rapport à l'alcool lourd, pour éviter la formation de l'acétal symétrique lourd. Cette méthode conduit à des rendements du même ordre par rapport à l'aldéhyde, et présente l'avantage d'éviter la préparation intermédiaire d'un acétal symétrique.

Nous indiquons dans le tableau suivant les points d'ébullition, densités, indices et réfractions moléculaires des acétals dissymétriques préparés, en donnant à titre de comparaison les mêmes constantes de quelques acétals symétriques isomères :

		Ébullition (°C).		n_D^{20}.		d_4^{20}.		Réfraction moléculaires.	
	Acétals.	Litt.	Trouvé.	Litt.	Trouvé.	Litt.	Trouvé.	Calc.	Trouvées.
C_7.	Propylal diéthylique.......	122,8	122,5-123	n_D^{25} 1,3872	1,3897	d_0 0,8825	0,8273	37,83	37,85
	Acétal éthyl-propylique....	124-126	125 -128	–	1,3906	–	0,8272	37,83	37,93
C_8.	Acétal di-*n*-propylique.....	146-148	146	1,3971	1,3970	d_4^0 0,8468	0,8291	42,45	42,47
	Butylal diéthylique........	143	144-145	–	1,3965	–	0,8311	42,45	42,32
	Acétal éthyl-*n*-butylique...	–	148-149	–	1,3975	–	0,8307	42,45	42,43
C_9.	Propylal di-*n*-propylique...	165-166	166-167	n_D^{24} 1,4038	1,4035	d_0 0,8495	0,8302	47,07	47,14
	Acétal éthyl-*n*-amylique....	–	169	–	1,4047	–	0,8300	47,07	47,28
C_{10}.	Acétal di-*n*-butylique......	186-188	$86-87_{23}$	1,4071	1,4080	–	0,8308	51,69	51,74
	Acétal di-isobutylique......	168-170	169,5-170	1,4021	1,4020	d_4^0 0,8373	0,8217	51,69	51,63
	Butylique di-*n*-propylique..	–	$85-86_{25}$	–	1,4085	–	0,8334	51,69	51,65
	Acétal éthyl-*n* hexylique...	–	$90-91_{27}$	–	1,4101		0,8325	51,69	51,97
	Acétal propyl-*n*-amylique...	–	$86-89_{27}$	–	1,4080	–	0,8327	51,69	51,63
	Butylal éthyl-*n*-butylique..	–	82_{27}	–	1,4072	–	0,8333	51,69	51,51
C_{11}.	Acétal éthyl-*n*-heptylique..	–	$102-104_{20}$	–	1,4150	–	0,8326	56,31	56,63
	Butylal éthyl-*n*-amylique...	–	$99-100_{25}$	–	1,4125	–	0,8391	56,31	55,90
C_{13}.	Butylal éthyl-*n*-heptylique..	–	$133-134_{25}$	–	1,4215	–	0,8414	65,55	65,28

MINÉRALOGIE. — *Contribution à l'étude du cycle minéralogique de l'uranium.* Note de MM. **Pavle Savitch** et **Stoyan Pavlovitch**, présentée par M. Charles Mauguin.

Nous avons repris l'étude de minéraux d'uranium au point de vue de leurs répartition, concentration et formation dans l'écorce terrestre, en nous basant sur plus de 500 analyses chimiques connues jusqu'à présent dont la teneur en UO_3 varie de 0,5 à 86 %, ainsi que sur les données géochimiques et génétiques, ce qui nous a conduits à de nouvelles conceptions minéralogiques et génétiques.

D'après les caractères thermochimiques, le premier composé moléculaire de l'uranium qui aurait pu se former dans le globe terrestre, aurait été UO_2 (en partie UC_2) intimement mélangé en faible concentration et dispersé dans

d'autres éléments. Dans une phase postérieure, UO_2 à cause de sa grande densité (10,5) se serait condensé avec des éléments sidérolithiques ainsi qu'avec ceux du platine, pour occuper la partie centrale de la Terre. La radio activité des roches nous montre au contraire que les concentrations de minéraux d'uranium sont liées aux parties supérieures de la lithosphère et aux magmas acides. Cette contradiction avec le fait thermochimique ne peut s'expliquer que par la formation des halogénures volatils et gazeux d'uranium à haute température et dans une faible concentration d'oxygène. Par l'expansion de ces produits gazeux, l'uranium remonte vers des régions nouvelles où la température est plus basse, la pression, la concentration d'oxygène et de silicium plus élevées. C'est ici que se forment les premiers minéraux de UO_2-ThO_2 par réoxydation partielle de leurs halogénures. Ils sont en faible concentration, uniformément répartis dans les roches magmatiques acides. Ces minéraux, uraninite et thorite, font souvent des mélanges isomorphes, pauvres en oxygène et ne contenant pas de grandes quantités de U-Th, car la vitesse de circulation des halogénures est très élevée par rapport aux faibles concentrations d'oxygène.

Les halogénures non oxydés dans la phase précédente, continuent leur chemin vers la surface et arrivent dans un milieu très riche en oxygène et silicium. Ils se réoxydent violemment, la vitesse de réation dépasse celle de l'expansion des gaz et vapeurs des halogénures d'uranium, ce qui permet la formation de grands dépôts de pechblende dans la phase pneumatolytique du magma granitique, dans les failles, fissures, poches et cavités du granite ou à son contact avec des roches calcomagnésiennes encaissantes. Cette phase est la phase finale de l'uranium quadrivalent et en même temps la fin de sa liaison avec le thorium. La phase géochimique suivante des minéraux de l'uranium, est l'oxydation de pechblende en ion uranyl et la formation de nombreux minéraux de compositions complexes (phosphates, sulfates, carbonates, arséniates) par voies hydrothermales ou hypergènes dans le milieu riche en H_2O, CO_2, etc. où se forment des complexes solubles d'uranyl. Ces composés solubles sont transportés facilement par les eaux superficielles et de cette façon l'uranium passe de nouveau à l'état très dispersé. Il est repris ainsi par les organismes et les végétaux ou passe dans les différentes roches d'origine sédimentaire (pétrole, asphalte, houille, schistes bitumineux, grès, bauxites et argiles).

Les considérations qui précèdent nous permettent d'apporter quelques conclusions qui concernent la prospection (répartition) des gisements de l'uranium dans les profondeurs (*voir* tableau ci-après).

Les minéraux premièrement formés dans les grandes profondeurs de l'écorce terrestre sont pauvres en uranium (0 — 30 % UO_2) et ne sont pas accessibles pour l'exploitation. Dans les minéraux où la teneur en UO_3 augmente, les éléments accessoires (concentration $< 0{,}01$ %) sont représentés par les anions et démontrent bien la réoxydation de produits gazeux et une purification par

leur distillation. Les conditions de formation des minéraux les plus riches en UO_3 correspondent aux conditions hydrothermales et hypergènes. La formation de grosses concentrations de pechblende s'est faite par l'oxydation violente des halogénures ou d'autres composés gazeux ou volatils en présence de grandes quantités d'oxygène dans le magma granitique, dans les conditions citées plus haut.

UO_3 (%).	Éléments accessoires calculés sur 100 UO_3. Oxydes de cations.	Anions.
0-10........	Th 193; Nb-Ta 110; Ti 45; Zr 37; TR 10	F 3
10-20........	Th 0,13; Nb-Ta 11; Ti 1,5; TR 0,6; Bi 5	
20-30........	Th 3,6; Ta-Nb 0,02; TR 0,45	
30-40........	Th 0,16; Ti 0,26	CO_2 0,7; SO_3 0,3
40-50........		CO_2 0,2; SO_3 0,01
50-60........	Th 0,24; Nb-Ta 0,7; Bi 0,12; As 0,12; Sb 0,44	
60-70........	As 0,01	SO_3 0,05
70-80........		SO_3 0,04
80-90........		CO_2 0,02; SO_3 0,03

La quantité des éléments accessoires a été prise au-dessus de 0,01 % comme limite de méthodes des analyses gravimétriques.

Par contre les massifs granitiques compacts et homogènes contiennent des minéraux radioactifs très dispersés et jamais concentrés à cause du manque de fortes concentrations d'oxygène ainsi que de failles, poches et cavités. Il en résulte, que par une étude géophysique sur l'homogénéité des massifs granitiques, nous pouvons avoir des indications sur la possibilité de concentration de minerais d'uranium.

Pour la détermination d'âge de formation par la méthode radioactive on ne peut tenir compte que de rapports entre les isotopes de plomb et non pas de rapports entre l'uranium et le plomb total, parce que l'uranium ne peut pas atteindre avec le plomb, sur son chemin géochimique, l'équilibre radioactif.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Cristallisation de l'anhydride titanique* TiO_2 *en solution dans la cryolithe sous forme de rutile.* Note de MM. **Pierre Mergault** et **Georges Branche**, présentée par M. Eugène Darmois.

De nombreuses cristallisations de TiO_2 sous forme de rutile ont déjà été signalées. Nous en présentons une qui n'a pas encore été décrite, et qui permet d'obtenir des monocristaux de rutile pouvant atteindre 2 cm de long sur 0,1 × 0,1 mm de section. Nous donnons les caractéristiques optiques et les paramètres de la maille de ces cristaux.

Les recristallisations de TiO_2 en rutile peuvent être classées en deux groupes : celles où TiO_2 recristallise par l'action de la chaleur seule, ou

combinée à l'action d'un minéralisateur gazeux [1], [2], et celles où TiO_2 recristallise par l'intermédiaire d'un solvant igné, fluorure, chlorure, fluosilicate, fluotitanate, perle au phosphore, etc., avec ou sans l'action d'un gaz [3], [4].

La cristallisation que nous décrivons fait partie de ce deuxième groupe, puisqu'elle a lieu dans la cryolithe employée comme solvant. Son intérêt réside dans la simplicité d'obtention des cristaux, et aussi dans le fait que ces cristaux n'ont à subir aucun traitement physique ou chimique pour être séparés du solvant. Il convient cependant d'observer certaines précautions concernant la température et la concentration. L'oxyde de titane, en poudre, doit être pur, et sous quelque forme qu'il se trouve déjà, rutile, anatase ou brookite, il est dissous dans la cryolithe naturelle du Groënland, fondue en creuset de graphite. On doit laisser la température s'élever au-dessus de 1100° C, alors qu'on sait que la cryolithe pure fond vers 1010° C [5], [6] Il faut alors agiter le bain avec un agitateur en graphite, assez longtemps pour le rendre bien homogène. Le refroidissement a lieu soit à l'air libre, en dehors du four, soit à l'intérieur du four. Si, dans ce dernier cas, on sort le creuset du four au moment où la solution est déjà solidifiée au contact du graphite, et qu'on vide le liquide qui occupe encore le centre du creuset, on obtient des cristaux plus longs. Quelle que soit la façon dont on opère, et par suite de la forte rétraction de la cryolithe lors de la solidification, le bain présente, après refroidissement, un espace vide où l'on observe un foisonnement d'aiguilles de rutile complètement débarrassées de solvant. Nos expériences ont porté sur des solutions contenant des quantités croissantes de TiO_2 dissoutes dans 100 g de cryolithe naturelle, dans des creusets de graphite dont la cavité intérieure, cylindrique mesure 4 cm de diamètre. Dans ces conditions, les dimensions des aiguilles de rutile passent par un maximum pour des concentrations de 22 à 25 g de TiO_2 pour 100 g de cryolithe.

Les cristaux obtenus sont prismatiques, aciculaires, striés parallèlement à la direction d'allongement avec faces terminales (101) et (111). On trouve parfois des cristaux mâclés suivant (101). Les cristaux les plus petits sont incolores; ils prennent une teinte bleue d'autant plus foncée que leur taille est plus grande, Cette coloration bleue est peut-être due à la présence de sous-oxydes de titane [2] ou de sesquifluorure de titane F_3Ti [3].

(1) H. Rose, *Gilb. Ann.*, 13, 1823, p. 67.
(2) H. Sainte Claire Deville, *Comptes rendus*, 53, 1861, p. 161.
(3) P. Hautefeuille, *Comptes rendus*, 57, 1863, p. 148.
(4) Ebelmen, *Comptes rendus*, 32, 1851, p. 330.
(5) M. Rolin, *Thèse*, Paris, 1950.
(6) P. Mergault, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1876.

Les cristaux sont uniaxes positifs. Par immersion dans un mélange soufre-sélénium, on trouve $\omega = 2,60$ et $\varepsilon > 2,70$. Il existe un faible pléochroïsme. Un fait curieux mérite d'être signalé : si un cristal porte une goutte de cryolithe, et si cette goutte est assez petite, elle est sphérique. La cryolithe ne mouillerait donc pas les cristaux formés dans son sein. M. Henri Devaux a découvert en étudiant les propriétés des lames hémi-mouillables (7), une règle sur la mouillabilité par l'eau qu'il semblerait logique d'étendre à d'autres liquides ioniques tels que, par exemple, la cryolithe. Cette règle peut ainsi s'énoncer : toute surface d'un corps quelconque, soluble ou insoluble, où les molécules ou les atomes auront pu s'orienter librement lors de la solidification, devra présenter une surface mouillable si cette surface s'est solidifiée au contact de l'eau, une surface non mouillable si elle s'est solidifiée en présence d'air. Si les cristaux de rutile étaient mouillés par la cryolithe, ils devraient être recouverts d'une fine pellicule de solvant, et d'autre part, les gouttes de solvant quand il s'en trouve sur les cristaux ne devraient pas être sphériques : on peut donc en déduire que, bien que TiO_2 soit soluble dans la cryolithe, les cristaux de rutile obtenus ne sont pas mouillables par ce solvant. Il en résulte, ou bien que la loi énoncée ci-dessus pour l'eau ne serait pas valable pour tous les liquides, ou bien que les cristaux de rutile ne se forment pas au contact de la cryolithe. Nous parlerons ultérieurement de phénomènes semblables, observés dans le même solvant, sur des cristaux métalliques obtenus par électrolyse.

L'étude aux rayons X de ces cristaux de rutile, effectuée au laboratoire de Minéralogie à la Sorbonne, montre qu'il s'agit d'une substance très bien cristallisée. Un cliché de cristal tournant montre que les cristaux sont quadratiques et allongés dans la direction du paramètre c. Avec Cu $K\alpha_1 = 1,54050$ Å, Cu $K\alpha_2 = 1,54434$ Å, on trouve $a = 4,599 \pm 0,002$ Å et $c = 2,960 \pm 0,002$ Å.

GÉOLOGIE. — *L'accident Sud-tunisien, son âge et ses relations avec l'accident Sud-atlasique d'Algérie.* Note (*) de M. **Gilbert Castany**, présentée par M. Paul Fallot.

La Tunisie méridionale est affectée par une grande ligne de fractures Nord Nord-Ouest-Sud Sud-Est qui joue un rôle primordial dans sa structure. La phrase ultime de son rejeu est post-acheuléenne et anté-moustérienne. Les relations de cette structure avec l'accident Sud-atlasique d'Algérie sont précisées.

---

(7) H. Devaux, *Bull. Soc. Franç. Phys.*, 182, 1923, p. 184; H. Devaux, *Bull. Soc. Franç. Phys.*, 219, 1925, p. 90.

(*) Séance du 8 février 1954.

Des études récentes ont montré l'existence, en Tunisie méridionale, d'un grand « *accident sud-tunisien* » orienté Nord-Nord-Ouest-Sud Sud-Est. Il a été reconnu de Gafsa à Medenine et se prolonge en Tripolitaine. Cet accident a déjà été porté sur la carte géologique au 1/500 000e (2e édition). Très net à Gafsa où il effondre, de près de 2 000 m, le versant sud du Ben Younes, il se poursuit des collines de Gafsa-Lalla au champ de fractures de l'Orbata. Il est responsable, dans cette zone, de la subsidence récente qui affecte la cuvette de Gafsa ([1]). Au Sud-Est, il tronque le Berda-Est, puis constitue une zone de fractures Nord-Sud à l'extrémité orientale du dôme du Fedjedj, vers El Hamma de Gabes ([2]). Plus au Sud-Est, il manifeste sa présence par les failles qui affectent le rebord oriental des Matmata et le Tebaga. Il se prolonge au pied du « Djebel » par les failles en gradins qui ont limité les parties affaissées du bassin de la Djeffara, en Tunisie et en Tripolitaine. Il semble ensuite se raccorder à la ligne des éruptions volcaniques récentes de Garian. Dans ces régions il prend l'orientation Ouest-Est. De Gabès à Tripoli la présence de cet accident a été, selon des renseignements inédits de Ch. Domergue et de nous-même, reconnue par des sondages profonds.

L'âge de l'accident Sud-tunisien, daté en plusieurs points, est très récent. Dans toute la région de Gafsa les travaux de H. Roux, R. Vaufrey et nos études récentes, ont montré avec certitude que sa phase ultime se situait entre l'Acheuléen et le Moustérien. Les observations de nos collègues pétroliers, confirmant nos conclusions, prouvent que cette structure se manifeste déjà dans la paléogéographie du Secondaire et du Tertiaire. L'effondrement et les fractures de la Djeffara sont postérieures au Crétacé supérieur et antérieures au Miocène inférieur ou moyen avec, semble-t-il, un rejeu au Quaternaire ancien.

L'accident Sud-tunisien que nous venons de définir est en relation avec l'*accident Sud-atlasique* qui borde, au Sud, l'Atlas saharien en Algérie et au Maroc. R. Laffitte ([3]) a montré, en 1939, son ampleur de l'Atlantique à la Tunisie et son âge récent post-pontien et probablement pliocène. Depuis, ces travaux ont été confirmés par A. Cornet et les géologues de la S.N. Repal. Tous ont admis qu'il s'agissait non d'un accident unique mais d'une bande, affectée de mouvements tectoniques importants et récents, formée d'une série de flexures ou de failles se relayant d'Ouest en Est. Au Sud de cette zone fracturée, J. Savornin avait décrit dès 1930,

---

([1]) G. Castany, *Annales des Mines et de la Géologie*, Tunis, n° 6, 1951.

([2]) Ch. Domergue, E. Dumon, A. F. de Lapparent et P. Lossel, *XIXe Congr. géol. inter.*, Alger, Monographies régionales, 2e série, Tunisie, n° 7, 1952, p. 31.

([3]) *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, n° 15, 1939 et *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (5), 9, 1939, p. 135 et *Thèse*.

dans le Zab Chergui (Melrhir), une fosse comblée d'une grande puissance de sédiments continentaux (près de 3 000 m) : *la fosse Sud-aurasienne.*

Les travaux récents permettent de compléter les observations de R. Laffitte ([3]) sur le prolongement de ces structures dans le Sud tunisien. A l'Est et au Sud-Est de Negrine, l'accident Sud-atlasique s'atténue et se digite tout en s'étalant. Cette modification est due principalement à l'exhaussement de la plate-forme saharienne dans le Sud tunisien. En effet la bordure de la cuvette du Grand Erg oriental se relève dans sa partie septentrionale et orientale pour former, en Tunisie, les Monts des Matmata et en Tripolitaine le « Djebel ».

En Tunisie méridionale l'accident Sud-atlasique n'est plus marqué que par l'accentuation des flancs sud des anticlinaux (Djebels Blidji et Alima au Sud du faisceau de Gafsa) et surtout par les subsidences des synclinaux et la flexure du versant méridional de la chaîne qui borde le Chott Djerid au Nord, de Nefta à Ceddada. Le secteur septentrional du Djerid est une fosse subsidente récente que nous avions reconnue dès 1947, Ch. Domergue et moi, par levers de surface, forages et prospections géophysiques. Elle est l'homologue, en Tunisie, de la fosse Sud-aurasienne du Melrhir. Au Djerid la phase ultime est postérieure aux dépôts de la plage quaternaire à *Cardium* dont nos observations ne peuvent reporter la formation au delà de l'Acheuléen ([4]). L'accident Sud-atlasique reconnu en Algérie se modifie ainsi dans le Sud tunisien où il semble relayé par l'accident Sud-tunisien Nord Nord-Ouest-Sud Sud-Est qui intéresse le socle et la couverture sur plus de 500 km.

Par son orientation et son orogénèse, cette structure Sud-tunisienne est une « transversale » [dans le sens de L. Glangeaud ([5])] qui recoupe les plis méridionaux de l'Atlas tunisien. Ces derniers s'infléchissent en effet vers le Sud, de Gafsa au Chott Fedjedj, avec des directions dominantes Sud Sud-Ouest-Nord Nord-Est à Ouest-Est. L'accident Sud-tunisien est le résultat d'un diastrophisme intense dont la *phase ultime se situe entre l'Acheuléen et le Moustérien.*

GÉOLOGIE. — *La tectonique et les migmatites du Cap de Creus (Pyrénées orientales catalanes).* Note de MM. **Marcel E. Denaeyer** et **Alfredo San Miguel Arribas**, présentée par M. Paul Fallot.

Avant de s'ennoyer sous la Méditerranée, le dernier chaînon des Pyrénées orientales constitue la petite péninsule du Cap de Creus. Celle-ci correspond à une inflexion vers le Sud-Est de l'axe tectonique des Albères. Dressée au Nord-Est de la dépression de l'Ampurdan dont elle est séparée

([4]) G. Castany, R. Coque et C. Domergue, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2307.

([5]) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (6), 2, 1952, p. 619 et *Bull. Soc. Hist. Nat. Doubs* 1953.

par une faille active, elle forme un horst (Sierra de Roda, 670 m) dont le mouvement ascensionnel a porté, pendant le Quaternaire, des dépôts de plages tertiaires à une altitude d'une centaine de mètres [1]. En même temps, elle a été affectée d'un mouvement de bascule vers l'Est qui a abaissé des dépôts siciliens à des profondeurs de — 100 à — 200 m, au large du Cap de Creus [2].

L'ossature de la péninsule se compose d'un matériel géosynclinal où dominent, d'une part — dans le secteur maritime du Nord-Est — des schistes sombres à deux micas et, parfois, sillimanite, avec gneiss, quartzites et cipolins intercalés. D'autre part, — au Sud-Ouest — règne le faciès des schistes verts chloriteux et séricíteux. Par raison de continuité de proche en proche et de similitude lithologique, la plupart des auteurs attribuent un âge cambrien à silurien inférieur à ce complexe, sans que des divisions stratigraphiques y aient été clairement établies. Toutefois, les successions lithologiques que nous avons relevées offrent un parallélisme assez étroit avec les séries observées, tout récemment, par G. Guitard [3] dans le Canigou, si l'on excepte sa série la plus profonde des anatexites de Cady qui ne semblent pas exister dans la péninsule du Cap de Creus.

Le plissement qui a affecté les formations paléozoïques de la péninsule est rapporté à l'orogenèse hercynienne et le régime des failles et des fractures, à l'orogenèse pyrénéenne. Les plis ont une direction Nord-Ouest-Sud-Est, assez constante dans toute la zone axiale.

Dans cette structure s'insère le granite gneissique de la sierra de Roda. Les nombreuses enclaves schisteuses résiduelles qu'on y observe plaident en faveur d'une origine métasomatique. Allongé dans la direction générale du plissement, ce granite forme une vaste voûte anticlinale (largeur maximum : 3,5 km) déversée au Nord-Est et s'ennoyant au Sud-Est comme le montrent ses relations avec les schistes encaissants, notamment à hauteur de la voie ferrée, entre Vilajuiga et Llansa. Un tel schéma diffère sensiblement de celui de style « éruption syntectonique » de H. Ashauer et R. Teichmuller (1935 trad. Rios 1946) et encore davantage du schéma de M. Dalloni (1930).

Plus au Nord, entre Llansa et Port de la Selva, parallèlement au granite gneissique de Roda, s'allonge un deuxième anticlinal : c'est le gneiss à faciès d'embréchite déjà décrit par l'un de nous [4]. Il représente, comme

---

(1) N. LLOPIS LLADO, *Inst. de investig. geolog.* « *Lucas Mallada* », *Estudios geol.*, 3, 1943, p. 202.

(2) G. PRUVOT et A. ROBERT, *Arch. Zool. expér.*, 3e série, 5, 1897, p. 497.

(3) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1341.

(4) M.-E. DENAEYER, *C. R. somm. Soc. Géol. fr.*, 1947, p. 155.

le granite de Roda, l'avancée des migmatites qui ont envahi les schistes métamorphiques.

En bordure de la Méditerranée, enfin, entre Port de la Selva et le Cap de Creus, se dressent, sur un front de plus de 12 km à vol d'oiseau, les falaises sauvages de la Costa Brava. Là, une multitude de filons de pegmatites blanches, tourmalinifères, grenatifères et à cordiérite — jamais signalées, pensons-nous, en telle quantité — apparaissent en concordance très générale avec les schistes cristallins dont elles épousent fidèlement les moindres plis secondaires. Dans le détail, ces filons montrent souvent une allure en chapelet; ils sont alors boudinés ou bien étirés, étranglés et laminés entre de grosses lentilles résiduelles de pegmatite massive. Ils soulignent fréquemment des surfaces de décollement et de charriage. La direction des couches subit, apparemment, de fortes perturbations dans ce secteur. Les directions Est-Ouest sont fréquentes; elles sont plus rarement Nord-Est-Sud-Ouest. Ces perturbations sont en relation avec le fort ennoyage sud-est des plis de la péninsule.

Les observations précédentes confirment l'existence de deux phases tectoniques. La plus ancienne correspond à une tectonique très souple s'exerçant sur un matériel déformable affecté par le métamorphisme régional, avec formation concomitante de pegmatites syncinématiques concrétionnées (épibolites de J. Jung et M. Roques), d'embréchites et de granite gneissique. La seconde semble beaucoup plus tardive; elle correspond à une phase de serrage avec accidents cisaillants (faille longitudinale de Roda-Rosas, réseaux de diaclases des schistes cristallins et des embréchites) et mylonitisation des pegmatites. Le laminage et l'allure en chapelet de celle-ci sont manifestement dus à la différence de plasticité, à l' « incompétence », des pegmatites et des schistes encaissants. La plupart des contacts entre ces roches sont des contacts mécaniques. Les mêmes considérations s'appliquent aux contacts mylonitisés du granite de Roda. En revanche, la présence de micaschistes résiduels enclavés conduit à envisager l'origine métasomatique des pegmatites comme du granite de Roda.

GÉOLOGIE. — *Sur la tectonique des environs du col du Lautaret (Hautes-Alpes).* Note (*) de M. **Paul Gidon**, transmise par M. Léon Moret.

Contrairement à une opinion récemment formulée, le col du Lautaret ne semble pas devoir son origine à une fracture. Le chevauchement de la « zone des Aiguilles d'Arves » a pu y être retrouvé.

Les études que je poursuis depuis 1948 dans le massif du Pelvoux

(*) Séance du 15 février 1954.

m'ont conduit à un examen approfondi de sa terminaison Nord, au voisinage du col du Lautaret.

J'ai précisé dans une Note récente (1) que le massif du Combeynot ne pouvait pas être considéré comme la base charriée de la « zone des Aiguilles d'Arves ». Conformément aux idées de M. Gignoux et L. Moret, cette base est formée par les lambeaux cristallins prolongeant, à la coupe de la Madeleine, la lame de granite de la Croix de Ciboult. J'ai en effet retrouvé le prolongement de ces lambeaux tout au long du versant Nord-Est du Combeynot. Le dernier affleure dans la gorge de la haute Guisane, au voisinage immédiat du col du Lautaret, où il disparaît sous les tufs quaternaires.

Ces lames cristallines séparent le plus souvent le Trias et le Lias, formant la couverture autochtone du massif, du Flysch charrié. Il arrive cependant, en plusieurs points, qu'elles s'insèrent entre un Nummulitique autochtone, bréchique et le Flysch de la « zone des Aiguilles d'Arves ». Or cette série d'écailles cristallines a une direction qui, prolongée au delà du Lautaret, passe rigoureusement par l'affleurement de granite décrit par MM. Raguin et Gignoux à Côte Plaine. Il est difficile de souhaiter meilleure confirmation des idées de M. Gignoux et L. Moret, sur le prolongement de cette zone du Flysch parautochtone des Aiguilles d'Arves à la Madeleine et à la Croix de Ciboult.

Or dans une publication récente, P. Bellair (2) croit déceler une faille-décrochement, à l'origine de la formation du col du Lautaret. Cette faille passerait entre la butte liasique de Serre Orel et le Trias complètement renversé sous le cristallin au-dessus du chalet de Couchettes, et qu'il dit « plaqué contre le cristallin et vertical ». Suivant ce même auteur, la base de la série des Aiguilles d'Arves serait décrochée de quelques kilomètres vers l'Est, en même temps disparaîtrait la notion de contact anormal derrière le Combeynot.

Il est vraisemblable que l'affleurement de marnes jurassiques, que j'ai découvert entre Serre Orel et la série renversée Lias-Trias, sous-jacente à la base de la pyramide de Laurichard, a échappé à la perspicacité de ce chercheur. Il s'ensuit que là où il voit une faille, s'observe en réalité un synclinal pincé, jusqu'ici resté inaperçu. Quant au décrochement de la série des Aiguilles d'Arves et à la situation simplement transgressive du Nummulitique derrière le Combeynot, ce que j'en ai dit ci-dessus me semble suffisant pour en faire justice.

Selon le même auteur, le refuge de l'Aigle est « perché sur un chicot de roches fortement broyées ». Cette observation confirme en effet l'exis-

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1054.

(2) *Bull. S. C. G. F. C. R., des Collaborateurs* 30, n° 237, p. 159 et suiv.

tence d'un accident tectonique cassant, passant par le Glacier de l'Homme et que j'ai déjà décrit sommairement ([3]). Tandis que P. Bellair veut y voir le prolongement de sa faille du Lautaret et faire effondrer le long de cette faille les pentes Nord de la Meije, j'ai montré qu'il s'agissait là d'une des deux surfaces de chevauchement, suivant lesquelles les écailles cristallines que j'ai définies à la Meije, sont refoulées vers le haut par-dessus cette montagne. Elles recouvrent en effet très largement, des affleurements de Trias et de Lias.

Depuis fort longtemps, l'aspect morphologique de la haute Romanche a engagé les observateurs à voir là une vallée creusée sur l'emplacement d'une faille. J'ai repris la question en utilisant pour l'établissement de mes coupes l'excellente topographie de la carte I. G. N. au 1/20 000e. J'ai pu constater que la base des affleurements triasiques du plateau de Paris se trouve rigoureusement dans le prolongement de la surface, sans doute prétriasique, du plateau glaciaire du Mont de Lans. Ainsi disparaît le seul argument valable en faveur de l'existence d'une faille de la Romanche, pouvant se prolonger jusqu'au Lautaret.

Je pense que l'origine du col du Lautaret doit être recherchée uniquement dans un travail d'érosion, effectué au contact Cristallin-Sédimentaire. La localisation de cette érosion résulterait simplement du fait qu'au voisinage du Lautaret, le massif cristallin du Combeynot plonge et s'ennoie sous sa couverture sédimentaire.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Présence et localisation de l'acide ribonucléique dans le point végétatif de quelques Gymnospermes.* Note de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude cytologique du point végétatif des Gymnospermes, en période d'activité, révèle certains faits qui laissent penser à la présence possible d'acide ribonucléique, en quantité importante dans les cellules de l'anneau initial. Les mitoses y sont abondantes et la taille des nucléoles est beaucoup plus grande dans les cellules de l'anneau initial que dans toute autre région du point végétatif. Chez *Cupressus macrocarpa* Hartw., le diamètre des nucléoles est, dans l'anneau initial, deux à trois fois plus grand, environ, que celui des nucléoles de la zone apicale. Chez *Taxus baccata* L., le rapport est de 1,5 ou 2 à 1 ; chez *Picea excelsa* Link, de 1,25, 1,5 à 1. Constatant ces faits dans le point végétatif de *Cheiranthus Cheiri* L., R. Buvat ([1]) remarque que « l'accroissement des nucléoles suggère le rôle attribué aux ribonucléoprotéides dans la synthèse des protéines vivantes. »

([3]) *Trav. Lab. Univ. Grenoble*, 30, 1952, p. 127.

([1]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1968.

La mise en évidence de l'acide ribonucléique dans le point végétatif de *Taxus baccata* L., *Cupressus macrocarpa* Hartw. et *Picea excelsa* Link a été effectuée par la technique de Brachet (coloration par le mélange pyronine-vert de méthyle; digestion par la ribonucléase cristallisée). L'étude a porté sur des points végétatifs actifs (initiation foliaire) et sur des points végétatifs au repos. La fixation a été effectuée par le mélange : alcool, formol, acide acétique, pendant 12 h. Ce fixateur, très médiocre quant à la conservation des structures, est celui qui nous a permis le mieux d'obtenir, de façon constante, de bonnes colorations.

Points végétatifs actifs. — Pendant la période d'initiation foliaire, et chez les trois espèces étudiées, le cytoplasme et les nucléoles des cellules de l'*anneau initial*, des *primordiums foliaires* et des *ébauches foliaires*, se colorent intensément par la pyronine. Cette coloration, inexistante dans les préparations ayant subi la digestion par la ribonucléase, est bien liée à la présence d'acide ribonucléique.

Les cellules de la *zone apicale* du point végétatif (les cellules initiales et les cellules mères de l'École de Foster) sont par contre à peine colorées par la pyronine. Leurs nucléoles, de petite taille, fixent le colorant basique mais beaucoup moins intensément que les nucléoles de l'anneau initial.

Il est difficile d'apprécier l'affinité pour la pyronine des cellules du méristème médullaire. Celles-ci se trouvent au voisinage de cellules médullaires riches en composés phénoliques, en particulier des tannins, qui diffusent en partie, lors de la fixation, dans les cellules voisines. Les composés phénoliques très basophiles masquent les propriétés réelles des cellules dans lesquelles ils ont diffusé.

Remarque : La fixation par le mélange : alcool, formol, acide acétique produit un artefact assez singulier. L'acide ribonucléique coloré par la pyronine est très fréquemment accumulé à un pôle de la cellule. Il en est de même de la chromatine dans le noyau qui simule ainsi une structure « *en calotte* ». Ce déplacement des substances est dû, selon Danielli, qui l'a observé à propos de la localisation du glycogène dans les cellules hépatiques, à la présence d'alcool dans le fixateur.

Points végétatifs en période de repos hivernal. — Pour éliminer les doutes que pourrait faire naître une comparaison entre du matériel fixé et coloré en été et du matériel fixé et coloré six mois plus tard, les points végétatifs au repos ont été traités en même temps que des points végétatifs actifs fournis par des germinations en serre de *C. macrocarpa*. Ces derniers ont servi de témoins pour apprécier la qualité de la coloration.

Chez *Taxus baccata* et *Picea excelsa* les cellules de l'anneau initial au repos ont un cytoplasme très pauvre en acide ribonucléique. Elles ne se distinguent plus par ce caractère de celles de la zone apicale. Toutefois leurs nucléoles conservent une très forte affinité pour la pyronine. Dans les

primordiums et les ébauches foliaires de ces mêmes points végétatifs le cytoplasme des cellules paraît encore riche en acide ribonucléique; il l'est certainement plus que dans les cellules de l'anneau initial.

Chez *C. macrocarpa*, en hiver comme en période active, les cellules de l'anneau initial se distinguent de celles de la zone apicale par leur richesse relative en acide ribonucléique. Il faut noter que chez cette espèce, des figures de mitoses présentes dans l'anneau initial, pendant la période hivernale, indiquent que l'activité du point végétatif n'est pas totalement annulée.

En résumé, la localisation de l'acide ribonucléique dans le point végétatif de ces trois espèces confirme les résultats obtenus par l'étude cytologique : l'activité du point végétatif ne réside pas dans les cellules apicales, mais dans un anneau initial situé dans les flancs de cet apex, conformément à l'interprétation donnée par L. Plantefol.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action sur les tissus des pousses de chêne* (Quercus sessiliflora *Sm.*) *de deux principes actifs extraits de la vermoulure des galeries d'*Agrilus biguttatus *Fab.* (*Coléopt. Buprestidæ*). Note (*) de M. **Clément Jacquiot** et Mme **Janine Guillemain-Gouvernel**, présentée par M. Raoul Combes.

Des extraits de vermoulure recueillie dans les galeries d'*Agrilus biguttatus* ont été injectés dans des pousses de chêne où ils ont provoqué deux types de réaction très différents.

Dans nos travaux antérieurs ([1]), nous avions montré l'existence dans la vermoulure des galeries forées dans le liber des chênes par les larves d'*Agrilus biguttatus* Fab., de deux substances actives sur les tissus de topinambour et séparables par des méthodes chromatographiques. Nous avons poursuivi nos recherches à la fois sur le plan chimique et sur le plan biologique en étudiant, d'une part, la solubilité comparée des principes actifs dans les solvants usuels et leur possibilité de dialyse et, d'autre part, leur action sur les tissus de pousses de chêne.

Méthode. — Les divers extraits à essayer, évaporés à sec et repris par une très petite quantité d'eau distillée, ont été injectés le 20 août au moyen d'une seringue dans les tissus de l'écorce de pousses de l'année d'un chêne (*Q. sessiliflora* Sm.). L'action de ces extraits a été comparée à l'action de l'eau distillée et de l'acide indol-β-acétique à 10^{-4}. Au bout de 30 jours

(*) Séance du 15 février 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 239, 1949, p. 241, 231, 1950, p. 1552, 236, 1953, p. 978 *et Rev. Pathol. Vég. et Entom. Agric. Fr.*, 29, n° 4, 1950, p. 171-182.

les rameaux traités ont été coupés en vue d'étudier les modifications anatomiques de leurs tissus. Cet examen a permis de constater quatre types de réaction :

a. Eau distillée et extraits inactifs. — Réactions habituelles de cicatrisation : thyllose des vaisseaux sous-jacents, formation d'une couche de liège.

b. Acide indol-β-acétique. — Forte thyllose des vaisseaux s'étendant loin du niveau de la piqûre. Excitation considérable de l'assise cambiale formant un cal formé de cellules isodiamétriques. Remaniement des tissus

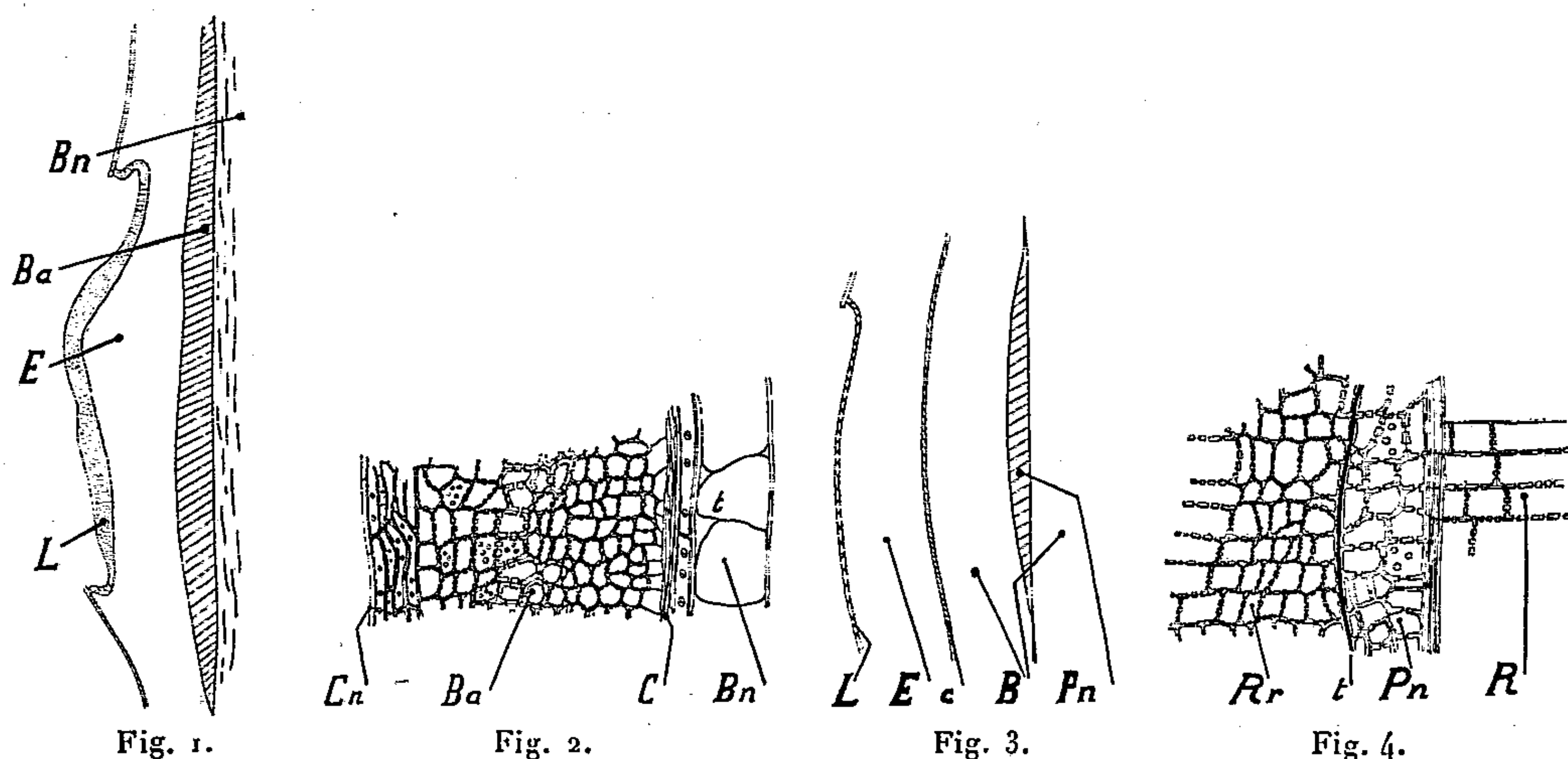


Fig. 1. — Schéma montrant les positions respectives, sous la piqûre, du bois normal *Bn*, du bois anormal *Ba*, des tissus hypertrophiés *E* du liber et de l'écorce, du liège cicatriciel *L*.

Fig. 2. — Coupe au niveau du bois anormal. Au bois normal *Bn* dont les vaisseaux se sont remplis de thylles *t*, font suite : le cambium *C*, nécrosé puis un parenchyme lignifié irrégulier *Ba*, édifié par un cambium néoformé *Cn*, présentant dans sa partie moyenne des cellules à parois très épaisses et dont la structure des couches externes évolue vers une structure normale.

Fig. 3. — Schéma montrant les positions respectives, sous la piqûre, du parenchyme ligneux néoformé *Pn* apparu dans la masse du bois préexistant *B* et résultant de la prolifération du parenchyme ligneux. *c* : cambium; *E* : liber et écorce; *L* : liège cicatriciel.

Fig. 4. — Coupe au niveau du parenchyme néoformé *Pn*. La masse de ce tissu a repoussé et dévié les tissus ligneux plus externes, dont ils sont séparés par une zone de dépôts tanniques *t*. La région adjacente *Rr* du rayon ligneux *R* présente des recloisonnements.

de l'écorce primaire. En outre, on constate dans la profondeur du bois des remaniements du parenchyme ligneux amenant la constitution d'îlots de parenchyme lignifié irrégulier, déviant les éléments préexistants plus externes.

c. Premier groupe d'extraits actifs. — L'assise cambiale réagit fortement en donnant une surépaisseur de tissus ligneux et, vers l'extérieur, une masse de tissus cellulosiques à cellules isodiamétriques. Forte thyllose des vaisseaux sous-jacents (*fig.* 1 et 2). Dans certains cas l'assise cambiale meurt et il apparaît une assise de remplacement (*fig.* 2).

d. Deuxième groupe d'extraits actifs.— L'assise cambiale réagit assez faiblement au voisinage de la piqûre, mais, en profondeur, le parenchyme ligneux prolifère en formant des îlots de tissu irrégulier déviant les éléments préexistants du bois (*fig.* 3 et 4). Il existe donc une grande analogie entre l'action de cet extrait et celle de l'acide indole-acétique à 10^{-4}.

Caractéristiques chimiques des extraits. — Les extraits du premier groupe (*c*) ont été obtenus soit par épuisement de la matière première, à froid, à l'éther de pétrole, puis à l'éther, soit par extraction de la matière première, à froid, à l'alcool. L'extrait obtenu, repris par l'eau, est soumis à des dialyses successives. Le dialysat constitue le matériel d'essai biologique. Ce premier principe actif semble donc dialysable, soluble dans l'éther et l'alcool. Les extraits du deuxième groupe (*d*) ont été obtenus soit par épuisement au benzène, à froid, de la matière première déjà extraite, soit par l'éther de pétrole puis à l'éther; fractionnement chromatographique de la partie non dialysable sur colonne d'alumine en présence de méthanol comme solvant; l'examen de la colonne en lumière ultraviolette fait apparaître, de haut en bas, des zones à fluorescence : marron-jaune-bleu foncé et mauve pâle, ces deux dernières seules donnant, après élution, un test positif. Ce deuxième principe actif apparaît donc comme soluble dans le benzène et l'alcool, et non dialysable.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme glucidique des Algues brunes. Présence de fructose chez* Laminaria flexicaulis *en survie dans l'eau de mer chloroformée.* Note de M. **Marcel Quillet**, présentée par M. Raoul Combes.

Laminaria flexicaulis, en survie dans l'eau de mer chloroformée, livre du réducteur en abondance aux dépens de sa laminarine. On y a décelé à côté du glucose environ 5 % de fructose. L'enzyme responsable de l'isomérisation doit préexister dans l'algue non traitée. Le processus de passage de la laminarine au mannitol semble donc pouvoir se schématiser ainsi : laminarine → glucose → fructose → + 2 H → mannitol.

A la fin de l'été de nombreuses Laminariacées accumulent dans leur thalle un polyose de glucose : la laminarine et un polyalcool chimiquement apparenté au mannose : le mannitol. Ces glucides disparaissent presque complètement en hiver et au printemps. Au cours du cycle végétatif, leur évolution est toutefois trop grossièrement parallèle pour qu'on puisse penser qu'il y ait entre eux une relation de filiation simple, mais elle suggère plutôt quelque relation équilibrée, plus ou moins liée au métabolisme général.

Le réducteur toujours absent, ou en quantité infime, dans les plantes fixées sitôt la récolte, ne permet pas de savoir quels sont les hexoses précurseurs produits par la photosynthèse, ni quels sont ceux qui dérivent de l'utilisation de la laminarine.

Pour y voir plus clair, il nous a semblé intéressant de tenter d'appliquer ici,

la méthode d'empoisonnement ménagé qui nous a réussi pour les champignons à mannite (*Psalliota campestris*) ([1]). Elle consiste essentiellement à favoriser l'activité enzymatique générale par une augmentation de la perméabilité cytoplasmique sous l'action du chloroforme, en freinant toutefois l'activité oxydasique par privation d'oxygène.

Grâce à cette méthode nous avons effectivement pu mettre en évidence, sans doute possible, la présence du cétose que nous attendions : le fructose, précurseur ordinaire du mannitol et partant de là, esquisser un schéma provisoire du métabolisme glucidique de ces Algues.

La technique était ici un peu plus difficultueuse, car il fallait opérer dans l'eau de mer et la présence de ses sels devait compliquer beaucoup la purification du réducteur qui diffusait dans ce milieu, il fallait se mettre à l'abri de la lumière pour annuler l'effet de la photosynthèse, faire agir un temps suffisant l'équipement enzymatique beaucoup moins actif que celui des champignons, enfin déceler avec suffisamment de netteté un pourcentage faible de fructose, chimiquement fragile, en présence d'une grande quantité de glucose et de substances azotées.

Les thalles récoltés à Dinard, à l'équinoxe de Septembre, rapidement essuyés et pesés, furent plongés aussitôt pour une dizaine de jours dans un bocal clos, plein d'eau de mer filtrée contenant en dissolution du chloroforme et soustraits à la lumière.

Dans ces conditions 75 % de la laminarine initiale est hydrolysée sans que le taux de mannitol ait sensiblement varié.

Les liqueurs d'extraction furent progressivement purifiées par l'alcool fort, par le sous-acétate de plomb et toute une gamme d'échangeurs d'ions, en veillant continuellement à ne perdre que le moins possible de sucres dans ces multiples opérations et surtout à ne pas détruire le fructose par une élévation tant soit peu notable de la température ou du pH.

La liqueur définitive avait un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = +45^\circ$. Elle était constituée par 95 % environ de glucose et 5 % de fructose seulement : trop peu pour donner avec une netteté suffisante les réactions colorées des cétoses, ni même pour se laisser apercevoir sur les chromatogrammes de partage sur papier.

On chercha donc à éliminer le glucose aussi parfaitement que possible par le brome qui respectait le fructose. On retint la lactone et l'acide gluconique transformés en gluconate de Ca par cristallisation, puis par passage sur des résines échangeuses d'ions. Ainsi au prix de 1/10e du cétose, on obtint finalement une solution sucrée accusant par dosage sélectif d'Ost la présence de 50 % de fructose : soit 260 mg pour 300 g d'algues fraîches au départ.

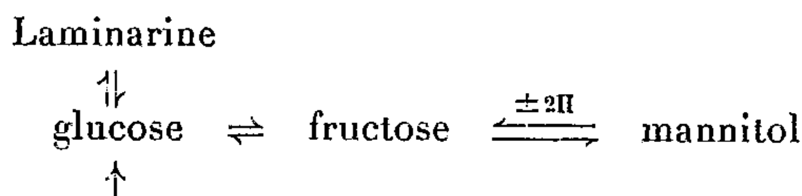
Le pouvoir rotatoire de cette liqueur franchement lévogyre avoisinait $[\alpha]_D = -20^\circ$. Elle donnait alors intensément les réactions caractéristiques des

([1]) M. QUILLET et G. LEGRAND, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 628.

cétoses avec la résorcine, avec l'α naphtol, avec l'urée et l'acétone. La chromatographie sur papier confirmait sans discussion possible l'abondance de fructose dans la liqueur essayée, à l'exclusion de tout autre sucre, le glucose excepté. Le fructosate de Ca fut enfin obtenu cristallisé.

Bien que l'on ne puisse pour le moment exclure absolument l'hypothèse que ce fructose provienne de l'oxydation du mannitol — ce qui est fort peu vraisemblable, car notre algue a été presque complètement privée d'air pendant l'expérience — il y a tout lieu de penser qu'il provient ici, comme pour les champignons, d'une isomérisation du glucose sous l'action d'un enzyme.

Une telle isomérase, libérée par le chloroforme et dont l'action a été ainsi rendue visible, doit se trouver dans l'algue non traitée, le métabolisme glucidique s'imagine, aisément alors, ainsi :



Un tel schéma rendrait bien compte des particularités du cycle métabolique des glucides des Laminaires.

Au printemps, période de faible production de glucose, on ne trouve pas de laminarine, mais seulement le mannitol en faible excès sur la consommation journalière.

En été, la laminarine forme une réserve tandis qu'une partie du glucose continue à former du mannitol dont la production maxima est réglée par l'apport d'hydrogène, issu du métabolisme général.

En période de forte consommation (fructification par exemple), la réserve de laminarine disparaît rapidement puis celle du mannitol et l'on retrouve le cycle du printemps.

ALGOLOGIE. — *Compatibilités et antagonismes entre algues du sol.* Note de Mlle **Hedwig Jakob**, présentée par M. Roger Heim.

Lorsqu'on effectue un ensemencement brut de terre sur milieu solide, le comportement des colonies d'algues en développement semble mettre en évidence des compatibilités ou des antagonismes entre les différentes espèces formant ces colonies. L'isolement en culture unialgale de ces espèces, puis leur remise en cohabitation, confirment ce fait. Le même phénomène intervient probablement dans les sols naturels.

Le but de cette étude a été de mettre en évidence les rapports pouvant exister entre certaines Cyanophycées rencontrées fréquemment dans les sols et de préciser expérimentalement les relations existant entre les diverses espèces.

Dans les cultures brutes d'échantillons de terre, réalisées en boîtes de

Petri sur agar contenant un milieu minéral enrichi en extrait de terre, on observe très souvent un développement considérable d'algues d'espèces différentes. La topographie des cultures semble faire apparaître une compatibilité ou un antagonisme entre certaines de ces espèces.

a. Certaines de ces algues ont été isolées en cultures unialgales à partir des cultures brutes puis remises en cultures associées d'après les observations faites sur les cultures brutes initiales.

b. Les compatibilités et antagonismes de ces Cyanophycées les unes vis-à-vis des autres ont été vérifiés à l'aide d'un certain nombre de filtrats de culture réalisés à partir de cultures unialgales âgées de 2 à 3 mois. Dans la plupart des cas, les résultats de cette série expérimentale concordent bien avec la première série d'observations.

On rencontre les cas suivants :

1° *a*. Les espèces s'imbriquent complètement les unes dans les autres et cohabitent ainsi pendant longtemps. La culture simultanée donne une association parfaite, comme par exemple pour : *Phormidium pachydermaticum* Frémy et *Nostoc verrucosum* Vaucher; *Ph. pachydermaticum* et *Nostoc Zetterstedti* Areschoug, et, parmi les Nostocs rencontrés souvent ensemble : *N. verrucosum* et *N. carneum* Ag.; *N. gelatinosum* Schousbœ et *N. carneum*; *N. Borneti* Gain, *N. gelatinosum* et *N. carneum*.

b. Les filtrats de *Phormidium pachydermaticum* permettent le développement de *Nostoc verrucosum* et de *N. Zetterstedti*. Par contre, *Phormidium uncinatum* Ag., également testé, ne peut vivre dans ces filtrats.

Les filtrats de *Nostoc gelatinosum* permettent la multiplication de *Nostoc verrucosum*, *N. carneum* et *N. Borneti*. Le développement d'*Oscillatoria acutissima* Kuff. et d'*Anabæna cylindrica* Lemm. est impossible dans ces filtrats.

2° La culture débute par un développement simultané de deux espèces, puis l'une d'elles devient dominante. C'est le cas pour *Phormidium pachydermaticum* et *Cylindrospermum alatosporum* Fritsch (c'est ce dernier qui acquiert la dominance).

3° *a*. Les espèces forment des plages voisines qui se touchent, mais ne s'interpénètrent pas, comme par exemple : *Nostoc verrucosum* et *N. Zetterstedti*, *Nostoc Zetterstedti* et *N. Borneti*, *Nostoc gelatinosum* et *Phormidium rubroterricola* Gardner.

b. Les filtrats de *Nostoc Zetterstedti* sont peu actifs sur *N. Borneti*, *N. verrucosum* et *Ph. pachydermaticum*. Une série d'autres organismes, jamais rencontrés dans les cultures brutes en même temps que ce Nostoc et testés ici, sont incapables de se développer dans ces filtrats. Ce sont *Phormidium uncinatum* et *Oscillatoria acutissima*. Les filaments se gonflent et se distendent. La largeur des trichomes de *Ph. uncinatum*, par exemple, est augmentée de 1/3 environ. Pourtant, la lésion n'est pas définitive

puisque les filaments, repris dans ces filtrats et placés en milieu neuf, sont capables de reproduire une culture normale.

4° Les plages sont bien distinctes et ne parviennent jamais en contact. Il y a formation de zones de répulsion dans le cas de la culture simultanée de *Nostoc verrucosum* et *Cylindrospermum alatosporum*, ainsi que de *Nostoc gelatinosum* et *Anabæna cylindrica*. *Nostoc verrucosum* est tout à fait incapable de se développer dans les filtrats de *Cylindrospermum alatosporum*.

Ces résultats expérimentaux confirment ainsi assez bien les données fournies par un examen rapide des ensemencements bruts de terre; ils peuvent donc permettre d'interpréter assez exactement ce qui se passe en réalité dans les sols, du moins dans les couches superficielles de ceux-ci.

PHYTOGÉNÉTIQUE. — *Étude morphologique des formes tétraploïdes de* Plantago coronopus *L.* Note de M. **Robert Gorenflot**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude des germinations et des plantules des formes tétraploïdes de *Plantago coronopus* L. ssp. *eucoronopus* Pilger et *commutata* (Guss.) Pilger permet d'opposer les individus des terres salées à ceux des dunes maritimes [1]. La morphologie de l'appareil végétatif des échantillons adultes confirme la séparation de ces formes en deux groupes.

Les individus du ssp. *commutata* rencontrés dans les associations halophiles sont annuels et subsistent, suivant les années, jusqu'aux mois de juin et de juillet. Ils sont caractérisés par des rosettes de feuilles pinnatifides, en général assez petites (10 cm au maximum), à demi dressées. Les inflorescences parvenues à maturité ont toujours une taille supérieure à celle des feuilles mais ne dépassant qu'assez rarement 15 cm, épis et scapes étant sensiblement de la même longueur.

La forme des dunes maritimes est également annuelle mais beaucoup plus précoce. Elle accomplit son cycle de développement en un temps très court et disparaît au mois de mai. Son appareil végétatif est plus petit que celui de la forme des terrains salés. Les rosettes sont moins fournies que les précédentes et formées de feuilles pinnatifides de 5 cm environ de longueur, tandis que les inflorescences n'atteignent jamais plus de 10 cm. Le plus souvent la floraison commence en mars sur des pieds minuscules (5 cm) aux feuilles linéaires rares (3 ou 4). La fertilité de ces pieds nains rappelle celle des semis montrant des plantules âgées d'un mois, déjà fructifiées, phénomène que l'on observe en culture sur toutes les formes tétraploïdes. Lorsque l'automne est particulièrement

(1) R. Gorenflot, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 505.

doux, les dunes portent une génération supplémentaire. Les rosettes, très fournies, atteignant 15 cm de diamètre, sont plaquées sur le sol. Les feuilles bipinnatifides ont un rachis et des lobes très grêles leur donnant, à s'y méprendre, la même allure que celles des individus du ssp. *Cupani* (Guss.) Pilger v. *rosulata* (Batt.) Pilger.

La descendance de ces formes tétraploïdes étudiée en culture sur deux ans a montré que les différences signalées sont conservées grâce à une réaction identique de toutes aux conditions du nouveau milieu dans lequel elles ont dû vivre. Le tableau ci-dessous résume les variations, chez les formes halophiles du ssp. *commutata*, de la hauteur des pieds (H), du nombre d'épis par pied (n. é.), de la longueur moyenne des épis (l. é.), du nombre de graines par centimètre d'épi (g/cm) et du nombre total de graines par pied (G) en négligeant le gradient de répartition des graines de la base au sommet des épis. Les résultats sont consignés pour deux pieds (A et B) parmi ceux étudiés provenant d'une des stations de la plaine de Perrégaux, les caractéristiques moyennes de la population correspondante étant en 1951 sur place : H = 127,5 mm; n. é. = 6; l. é. = 65 mm; g/cm = 41,6; G = 1625. La descendance 1953 provient d'autofécondations de la génération 1952.

		Parents nature 1951.		Descendance en culture 1952.		Descendance en culture 1953.	
A.	(H)	125	100	100	80	163,3	130,6
	(n. é.)	6	100	4	66,6	8,5	141,6
	(l. é.)	45	100	30	66,6	88,3	196,2
	(g/cm)	34	100	285	838	30,4	89,3
	(G)	918	100	342	37	2 279	248
B.	(H)	180	100	98,7	54,8	255	141,6
	(n. é.)	5	100	3	60	14	280
	(l. é.)	93,5	100	46,6	49,8	120,5	128,9
	(g/cm)	56	100	35,7	63,8	36,7	65,6
	(G)	2 618	100	500	19	6 200	236

Les colonnes 1, 3 *et* 5 *indiquent les chiffres observés, les colonnes* 2, 4, 6, *les chiffres calculés en supposant toutes les mesures de la première colonne rapportées à* 100.

Le changement de milieu a été mal supporté par la génération 1952 provenant des graines formées en 1951 dans les conditions habituelles de développement des formes halophiles. La baisse sensible et générale des caractéristiques étudiées ainsi que le taux de mortalité important montrent la difficulté rencontrée par tous les individus pour s'adapter aux nouvelles conditions. En revanche, l'année suivante les graines provenant des autofécondations faites sur les sujets nés en 1952 à Alger ont donné des populations résistantes dont tous les sujets montrent une élévation impor-

tante, non seulement sur la descendance 1952 mais aussi par rapport aux populations d'origine, de la hauteur des pieds, du nombre et de la longueur des épis. Seul le nombre de graines par centimètre d'épi n'a pas suivi les mêmes variations. Sa diminution se trouve d'ailleurs plus que compensée par les augmentations précédentes. La tétraploïdie se manifeste donc ici, à la seconde génération, par une élévation sensible du nombre des graines formées, en fonction des conditions nouvelles supportées.

Les descendances de la forme maritime ont montré des phénomènes du même ordre. Néanmoins les caractères qui l'opposent à la forme halophile sont conservés en culture.

Si à l'intérieur d'une même sous-espèce la morphologie des individus diploïdes et tétraploïdes est très différente de même que celle des sujets tétraploïdes en fonction du milieu, l'appareil végétatif de *Plantago coronopus* L. peut montrer des convergences troublantes entre deux sous-espèces, l'une des dunes maritimes et tétraploïde, l'autre de montagne et diploïde. La taxinomie de *Plantago coronopus* se trouve donc être compliquée par la connaissance de ses formes tétraploïdes.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur un nouveau pigment de la feuille de Digitale* (Digitalis purpurea *L.*). Note de M. **René Paris**, présentée par M. René Souèges.

Des feuilles sèches de *Digitalis purpurea* L. a été séparé un pigment jaune, distinct de la digitoflavone, qui paraît être un dérivé de la 1-4 naphtoquinone, et pour lequel sont proposés le nom de digitolutéine et la formule $C_{12}H_{10}O_3$.

Au cours de recherches effectuées en 1939 sur la digitoflavone (1), nous nous sommes aperçu de l'existence dans les feuilles de *Digitalis purpurea* L. d'un deuxième pigment jaune, donnant une teinte rouge en milieu alcalin et qui avait pu être caractérisé également chez le *Digitalis lutea* L. Malgré sa coloration jaune cette substance n'appartient pas, comme nous l'avions cru tout d'abord, au groupe des flavones; elle peut être séparée de la digitoflavone du fait que, contrairement à celle-ci, elle est soluble dans le benzène et le chloroforme. En effet, la poudre de Digitale donne une réaction colorée analogue à celle de Borntraeger : la feuille pulvérisée est agitée avec 5 à 10 volumes de benzène pendant quelques minutes; le solvant filtré est ensuite additionné de soude diluée : la solution aqueuse se colore en rouge cerise.

Ce pigment peut être obtenu soit à partir de l'extrait alcoolique de Digitale, épuisé par le benzène ou le chloroforme, soit par lixiviation de la poudre de

(1) R. Paris, *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 46.

Digitale par le benzène. Les liqueurs benzéniques sont ensuite traitées à plusieurs reprises par de la soude diluée à 5 % ; par addition d'acide chlorhydrique il y a précipitation d'un produit jaune foncé qui est recristallisé dans l'acide acétique, l'alcool à 90° ou l'acétone. On obtient ainsi une substance parfaitement cristallisée, en aiguilles de F. 228° (bloc Maquenne) et 224° (banc de Kofler) sans odeur ni saveur, de réaction neutre, insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'éther de pétrole, soluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther, l'acétate d'éthyle, l'acétone, l'alcool à 96° (pour ce dernier solvant la solubilité est surtout marquée à chaud); le produit se dissout dans les solutions aqueuses alcalines en prenant une coloration rouge plus ou moins marquée (rouge cerise avec la soude, rose avec le carbonate monosodique, rouge orangé avec le borate de sodium); il est à peine soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique, mais il est solubilisé par l'acide sulfurique avec formation d'une teinte rouge foncé. En raison de la coloration jaune des cristaux nous proposons pour ce corps le nom de *digitolutéine*.

L'absorption ultraviolette, déterminée en solution alcoolique à 1 pour 100 mille présente un premier minimum à 2200 Å, un maximum vers 2750 Å et un deuxième minimum peu accentué vers 3150 Å; la courbe est assez analogue à celles de la juglone et de la plombagine. En chromatographie ascendante sur papier Durieux n° 122, en utilisant le butanol acétique comme solvant et la potasse alcoolique comme révélateur le Rf est de 0,92 (pour la lutéoline le Rf est de 0,84 et la tache est jaune et non pas violette).

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants : trouvé %, C 70,73; H 4,70 ($C_{12}H_{10}O_3$, calculé %, C 71,2; H 4,9). La teneur en méthoxyle, déterminée suivant la technique de Viebock et Brecher est de 14,2 % ($C_{12}H_{10}O_3$; calculé % 1 OCH_3 : 15,3). La cryoscopie dans le benzène ne donne pas de bons résultats par suite de la faible solubilité, à froid, du produit dans ce solvant. La méthode de Rast au camphre indique un poids moléculaire voisin de 200 (calculé pour $C_{12}H_{10}O_3$: 202).

La digitolutéine ne donne pas les réactions colorées des dérivés flavoniques (en particulier pas de coloration rouge avec le magnésium en milieu chlorhydrique, pas de fluorescence jaune verdâtre avec le réactif citro-borique de Wilson); en solution alcoolique, on obtient une teinte jaune foncé avec le perchlorure de fer et brun rougeâtre avec l'acétate de nickel. D'après ces différentes propriétés, la digitolutéine semble pouvoir être rapprochée des naphtoquinones. Une étude chimique est en cours afin de préciser la nature de cette substance.

Au point de vue physiologique, la digitolutéine est peu toxique; une dose de 0,20 g par kilogramme est bien tolérée (voie sous cutanée) par la Souris, mais l'expérimentation est difficile par suite de la faible solubilité du produit. Elle est pratiquement sans action sur la résistance capillaire du Cobaye et sur

perméabilité capillaire chez le Lapin [méthode au bleu Trypan (²)] ; en solution à 1 ‰ elle n'a pas d'action antibiotique vis-à-vis du Staphylocoque (méthode de Heatley); chez le Chien chloralosé et par fistule urétérale (¹) et contrairement à la digitoflavone à la dose de 1/10 mg par kilogramme par voie intraveineuse, elle ne provoque qu'une diurèse tardive et peu marquée, sans modification sensible de la pression artérielle.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches électrophysiologiques sur la pharmacodynamie du prégnandiol.* Note de MM. **Raoul Lecoq**, **Paul Chauchard** et Mme **Henriette Mazoué**, présentée par M. Maurice Javillier.

Au cours de nos recherches sur les effets chronaximétriques [1] et sanguins [2] des androïdes, nous avons constaté que ces substances se subdivisent en deux types opposés tant dans leurs effets aigus et chroniques sur le système nerveux que sur la réserve alcaline plasmatique. L'influence exercée sur la métachronose par l'injection préalable de substances alcalogènes ou acidogènes, de vitamines ou d'hormones, et sur l'excitabilité utérine confirme cette répartition. Et l'on peut établir un rapport entre ces comportements différents et la constitution des androïdes : la testostérone, qui possède une fonction cétone en 3 et une fonction alcool en 17, s'oppose dans presque toutes ses réactions à la transdéhydroandrostérone où ces fonctions sont inversées et l'adrénostérone, qui possède en 3 et 17 des fonctions cétone, présente des caractères intermédiaires.

Parmi les progestoïdes, l'attention mérite d'être attirée sur le prégnandiol et la progestérone, le premier de ces corps ayant en 3 et 20 deux fonctions alcool et le second deux fonctions cétone; la prégnénolone, avec une fonction alcool en 3 et une fonction cétone en 20, se place entre les deux. La progestérone présentant une activité chronaxique analogue à celle de la testostérone, il semblait intéressant de poursuivre la comparaison et de rechercher l'action du prégnandiol, dérivé métabolique de la progestérone, habituellement considéré comme inactif. Mais on sait que la technique chronaximétrique permet de déceler des effets latents que l'observation clinique ne met pas en évidence.

Nous avons donc étudié les modifications des chronaxies nerveuses motrices d'extension et de flexion des orteils sur le rat éveillé. Après injection de 1/2 cm^3 d'une dispersion de prégnandiol à 0,04 g %, on note, comme avec la progestérone et la prégnénolone, une évolution diphasique

---

(²) E. Vairel, *Thèse Doct. Univ.* (*Pharm.*), Paris, 1948.

(¹) *J. Physiol.*, Paris, 45, 1953, p. 158 et *Ann. Endocrinol.*, 14, 1953, p. 538.

(²) R. Lecoq, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 976.

des chronaxies nerveuses : diminution, puis augmentation (action aiguë). Répétée chaque jour, l'injection tend vers un état chronique de diminution des chronaxies nerveuses pour le prégnandiol et la progestérone; vers une augmentation pour la prégnénolone.

La chronaxie utérine déterminée sur le rat endormi à l'éther soit après injection, soit après application directe sur l'organe avec un peu de coton hydrophile, est diminuée par le prégnandiol, comme par l'œstradiol (dihydrofolliculine) et l'œstrone (folliculine), et augmentée par la progestérone et la prégnénolone, comme par la testostérone.

L'injection préalable d'une solution alcalogène (carbonate monosodique, empêche l'action nerveuse de la progestérone et de la prégnénolone, comme celle de la testostérone; mais elle reste sans effet sur celle du prégnandiol, comme sur celle de l'œstradiol et de l'œstrone. Inversement, une injection préalable acidogène (de chlorure d'ammonium) supprime les effets du prégnandiol et non ceux de la progestérone.

En accord avec ces résultats, qui classent la progestérone et la prégnénolone parmi les hormones à action acidosique (comme la testostérone) et le prégnandiol parmi les hormones alcalosiques (comme l'œstradiol et la transdéhydroandrostérone), les effets chronaxiques de la progestérone et de la prégnénolone sont freinés ou supprimés par les vitamines ou hormones alcalosiques, telles que : complexe vitaminique B, ACTH, cortisone, œstradiol, tandis que ces corps n'influencent pas l'action nerveuse du prégnandiol qui, elle, est entravée par les substances acidosiques telles que : acide ascorbique, extraits posthypophysaires, testostérone.

Ces recherches confirment donc notre hypothèse : le prégnandiol présente (à part l'action aiguë et chronique) des réactions chronaxiques opposées) tant en ce qui concerne l'excitabilité neuromusculaire que l'excitabilité utérine, en accord avec la différence des fonctions chimiques engagées et leur situation.

Mais si le caractère acidosique de la progestérone touche à la fois l'action sanguine et tissulaire, le caractère alcalosique du prégnandiol est, comme celui de la cortisone, particulier, car l'alcalose tissulaire paraît commandée par une fuite des bases sanguines vers les tissus, la réserve alcaline diminuant très nettement sous l'influence de ce corps ([3]). La prégnénolone, dont nous avons souligné la composition chimique intermédiaire, présente à l'inverse une augmentation de la réserve alcaline aux dépens des bases des tissus.

Ce comportement pharmacodynamique propre à chaque substance se complète d'une neutralisation directe des effets nerveux de la progestérone (ou de la prégnénolone) par le prégnandiol et inversement. Ainsi

---

([3]) R. Lecoq, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 940.

l'antagonisme chronaxique confirme les observations de Hisaw et Velardo([4]) qui montrèrent, également sur le rat, que l'action déciduale de la progestérone est neutralisée par une dose relativement faible de prégnandiol, ce qui conduit ces auteurs à considérer le prégnandiol comme un dérivé de la progestérone se comportant comme antimétabolite. Nous avons obtenu également avec la choline ou l'adrénochrome des résultats s'opposant à ceux que donnent respectivement l'acétylcholine ou l'adrénaline, ce qui conduit à admettre une action antimétabolique du même type.

Conclusions. — Les fonctions chimiques différentes engagées dans le prégnandiol et la progestérone semblent expliquer des réponses de l'excitabilité neuromusculaire et utérine en grande partie opposées. L'antagonisme qui en résulte rappelle celui de certains androïdes et dote le prégnandiol de propriétés pharmacodynamiques, en accord avec les observations précédentes de Hisaw et Velardo.

PHYSIOLOGIE. — *Glycémie et absorption intestinale du glucose. Recherches sur l'intestin isolé.* Note (*) de Mme **Marguerite Lourau**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les recherches sur l'intestin isolé, mais laissé *in situ*, montrent que l'hyperglycémie ralentit le processus d'absorption lui-même, indépendamment de la vidange stomacale.

Dans des Notes précédentes ([1]), nous avons montré que lorsqu'on élève la glycémie, on ralentit, puis on arrête l'absorption du glucose par l'intestin. Ce fait se prête à deux interprétations, l'hyperglycémie pouvant agir *directement* sur l'absorption, ou *indirectement* en inhibant la vidange stomacale et en empêchant le glucose de pénétrer dans la seule partie absorbante du tube digestif, qui est l'intestin. On sait en effet qu'il y a certaines corrélations entre la glycémie, la vidange stomacale et l'absorption : la glycémie règle l'ingestion de nourriture ([2]), la vidange stomacale règle l'absorption intestinale ([3]) et elle est elle-même inhibée par le contact des glucides avec le duodénum ([4]).

([4]) *Endocrinology*, 49, 1951, p. 732. Si ces résultats n'ont pas été retrouvés sur le Cobaye par Marois et Combescot, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 995, c'est que l'utérus du cobaye se comporte dans ce cas à l'opposé de celui du rat : la chronaxie utérine monte sous l'effet du prégnandiol. Mais là se borne la divergence, car le système nerveux du cobaye réagit comme celui du rat à l'action du prégnandiol.

(*) Séance du 15 février 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1697; *Experientia*, 7, 1951, p. 428.

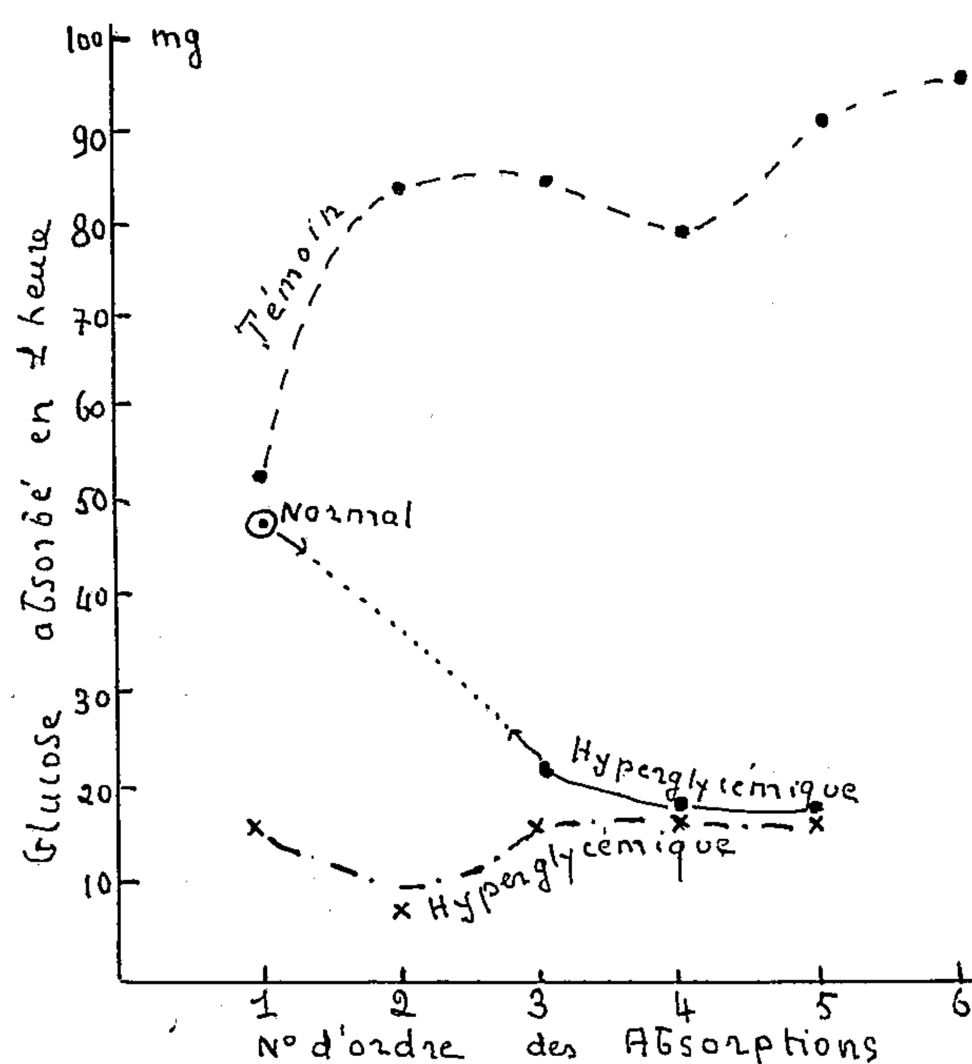
([2]) J. Mayer et M. W. Bates, *Amer. J. Physiol.*, 168, 1952, p. 812.

([3]) H. B. Pierce, L. H. Haege et P. F. Fenton, *Amer. J. Physiol.*, 135, 1941, p. 526.

([4]) J. P. Quigley et K. R. Phleps, *Amer. J. Physiol.*, 109, 1934, p. 85 et 133.

Pour déterminer la part qui revient au ralentissement de l'absorption indépendamment de la vidange stomacale, nous avons injecté le glucose dans un segment d'intestin laissé *in situ* mais isolé entre deux ligatures selon la technique fréquemment utilisée depuis Verzar ([5]). Le segment que nous avons isolé, long de 17 à 20 cm est compris entre l'angle hépato-rénal du duodénum et le milieu de l'anse jéjunale qui suit le ligament de Treitz. Le glucose (2 cm³ à 15 %) est injecté par l'orifice duodénal, recueilli, avec les eaux de lavage par l'orifice jéjunal, versé dans du fluorure de sodium, déféqué selon Somogyi et titré selon Hagedorn Jensen. L'hyperglycémie est obtenue en injectant dans la cuisse du glucose à 50 %. L'animal (cobaye) est mis à jeûner 12 h avant l'épreuve.

Deux types d'expérience ont été réalisés, tenant compte tous deux des résultats obtenus dans des essais préliminaires et dont le plus important est que dans nos conditions, l'absorption n'est pas constante, mais dépend



avant tout de la présence de glucose dans l'intestin dans la période précédent l'absorption : si le glucose est absent, l'absorption tombe très bas; inversement si plusieurs absorptions se succèdent sur le même segment intestinal, l'absorption augmente, beaucoup pour des absorptions de 30 mn, d'une manière plus modérée lorsque la durée est portée à 60 mn. Les deux types d'expérience sont les suivants : 1° ou bien on compare deux animaux opérés en même temps, un témoin à glycémie normale et un animal déjà

([5]) F. Verzar et L. Laszt, *Bioch. Z.*, 276, 1935, p. 1.

hyperglycémique en commençant l'absorption dès que le segment intestinal est isolé, et sans le laver; 2° ou bien on compare le même animal, avant et après l'augmentation de la glycémie, en prenant soin de laisser une solution glucosée dans l'intestin pendant tout le temps nécessaire à la production de l'hyperglycémie.

Dans les deux cas, nous observons que l'hyperglycémie diminue l'absorption d'une manière hautement significative : un animal hyperglycémique absorbe toujours moins qu'un témoin à glycémie normale, et l'absorption ne croît pas au cours des absorptions successives (*figure*); et lorsque chez le même animal une absorption en état d'hyperglycémie succède à une absorption normale, l'absorption diminue considérablement au lieu de croître comme c'est la règle chez les témoins. La figure montre clairement ce fait.

Les résultats avons nous dit sont significatifs. On peut même ajouter que pour les glycémies envisagées pour lesquelles l'absorption diminue mais ne s'arrête pas, la diminution paraît suffisante pour expliquer les faits observés sur l'animal intact : chez ce dernier l'absorption n'est plus que 15 % de la normale pour des glycémies de 800 mg/%; dans l'intestin isolé, elle est de 29 % de la normale pour des glycémies un peu plus faibles : 700 mg/%.

Il ne paraît donc pas nécessaire de faire intervenir une action de la glycémie sur la musculature pour expliquer le ralentissement de l'absorption.

NUTRITION. — *Signification des relations entre auréomycine et vitamine* B_{12}. Note de MM. **Claude Calet, Alain Rerat** et **Raymond Jacquot**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Avec un régime à base de farine blanche, l'auréomycine améliore la croissance du Rat et son indice de consommation, alors que la vitamine B_{12} est sans effet. Par contre, l'antibiotique n'augmente pas le taux des réserves hépatiques de B_{12} quand ce facteur fait complètement défaut dans la ration. On met ainsi en évidence la complète dissociation du rôle des deux substances.

Pour expliquer le rôle des antibiotiques comme facteurs de croissance, on a souvent évoqué leur intervention dans le métabolisme des vitamines. Nous-mêmes, dans un précédent travail, avons montré l'action d'épargne qu'exercent l'auréomycine et la pénicilline vis-à-vis des vitamines B ([1]). Incontestablement ces deux substances améliorent le « rendement vitaminique » d'une ration déficiente et favorisent la constitution de réserves hépatiques. Le fait est particulièrement démonstratif avec la vitamine B_{12} : un régime n'en renfermant

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2340.

que très peu permet un abondant stockage hépatique s'il contient de l'auréomycine, à défaut de quoi les réserves du foie demeurent minimes. On doit dès lors se demander si ce pouvoir d'épargne peut, à lui seul, rendre compte de l'action favorable des antibiotiques sur la croissance. Cette hypothèse impliquerait deux corollaires, à savoir la complète interchangeabilité de l'auréomycine et de B_{12} dans le régime, la généralité du rôle de B_{12} comme facteur de croissance. Pour les démontrer nous avons réalisé les essais suivants :

Nous utilisons un régime de base ainsi composé : farine blanche, 85 % ; huile d'arachide, 8 % ; mélange salin, 4 % + toutes les vitamines en proportion optimale sauf la vitamine B_{12} qui fait défaut. Les rats sont répartis en quatre lots de neuf animaux

Lot C : Régime de base;
Lot B : RB + B_{12} (0,03 mg/100 g);
Lot Au : RB + auréomycine (10 mg/100 g);
Lot AuB : RB + B_{12} + auréomycine.

Enfin un dernier *lot* X reçoit le régime de base enrichi de B_{12}, mais privé des autres vitamines B. Nous rapportons dans un tableau l'ensemble des résultats moyens.

Lots.	Gains de poids en 8 semaines (g).	Indice de consommation.	Teneurs du foie en B_{12} (*) par gramme frais (mγ).	par foie entier (mγ).
C.	24,5	14,5	96	302
B.	22,2	14,4	338	905
Au	35,3	9,9	73	240
AuB.	34,5	9,9	251	848
X.	20,5	18,8	300	1096

(*) Dosages microbiologiques selon une technique originale qui sera décrite par ailleurs.

Du point de vue croissance, les lots se répartissent avec une grande netteté en deux séries : ceux qui reçoivent de l'auréomycine, ceux qui n'en reçoivent pas. Seule l'auréomycine (*lots* Au *et* AuB) permet des gains de poids significativement plus élevés et améliore considérablement l'indice de consommation et cela indépendamment de la présence ou de l'absence de B_{12}. Par contre l'antibiotique n'a, ici, aucune influence sur les réserves du foie en B_{12}.

Celles-ci sont entièrement conditionnées par la présence de la vitamine dans l'alimentation. Les animaux se répartissent alors en deux nouvelles catégories : ceux qui ingèrent de la vitamine B_{12} ont des réserves hépatiques élevées, ceux qui en sont privés en ont un très faible stock et cela indépendamment de la teneur de la ration en auréomycine et du taux des autres vitamines B (*lot* X). Le calcul du potentiel vitaminique du foie par unité de poids est éloquent à cet égard :

Régimes.	Teneurs du foie en B_{12} ramenées à 100 g de poids vif (mγ).
C (carencé en B_{12})	497
Au »	337
B (avec B_{12})	1742
Au B »	1332
X »	1921

En résumé : dans nos essais la vitamine B_{12} ne présente aucune efficacité de croissance, alors que l'auréomycine l'exerce manifestement. Nous attribuons l'inaptitude de B_{12} au choix du régime de base dont la lysine est le facteur limitant. Des expériences en cours permettent de penser que l'équilibre des aminoacides conditionne l'action de cette vitamine sur le développement. Par ailleurs, malgré son pouvoir d'épargne qui se manifeste pour les faibles doses de B_{12}, l'auréomycine ne saurait nullement se substituer à la vitamine pour la constitution des réserves hépatiques.

On voit ainsi la complète dissociation des rôles de la vitamine B_{12} et de l'auréomycine. La stimulation de la croissance par cette dernière n'implique nullement un relais par la vitamine B_{12} et relève d'un processus métabolique direct dont nous donnerons prochainement un essais d'interprétation.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Étude des lipoprotéides sériques chez quelques Poissons au moyen de l'électrophorèse sur papier.* Note de Mme **Andrée Drilhon**, présentée par M. Paul Portier.

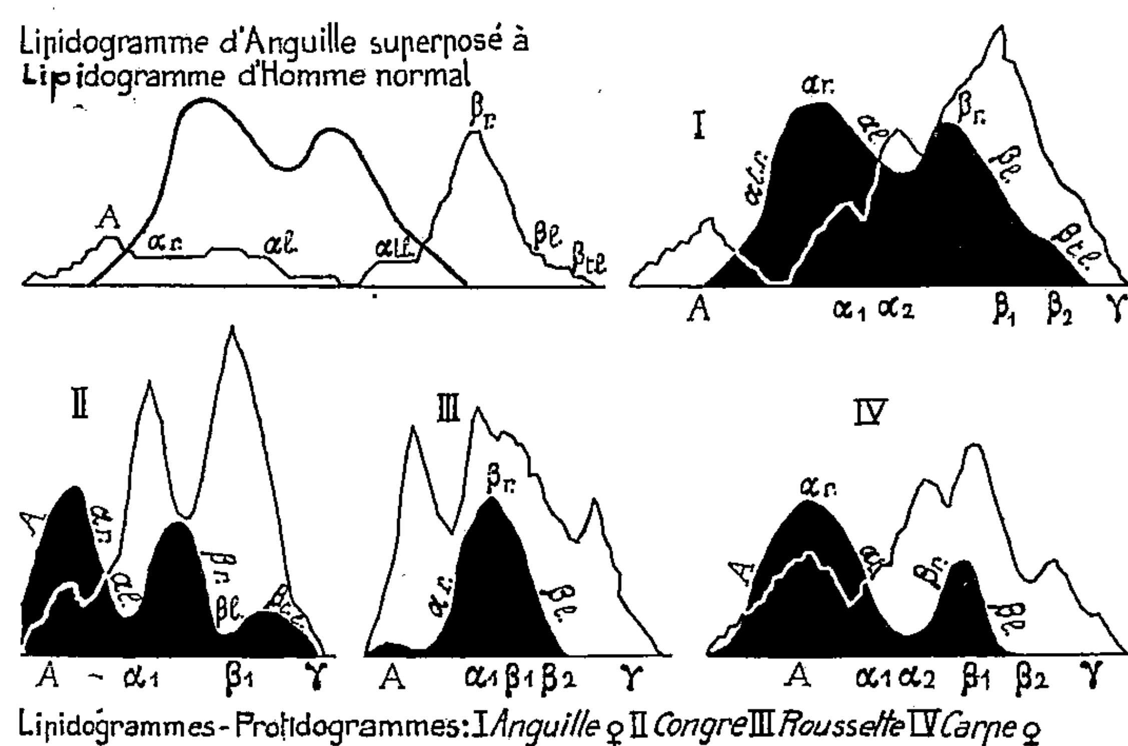
Nous avons étudié récemment [1] à l'aide de la microélectrophorèse sur papier un certain nombre de protidogrammes de sérums de poissons. Nous avons insisté sur les difficultés auxquelles on se heurte pour obtenir une bonne séparation des diverses fractions protéiques, émettant l'hypothèse que les différences de comportement dans le champ électrique des sangs de Vertébrés inférieurs par rapport aux Mammifères étaient dues à l'abondance des liaisons lipido-protéiques. Par la méthode chimique de B. Delage et Macheboeuf, O. Callamand avait dressé en 1939, le pourcentage des lipides extractibles à froid [2] de quelques poissons et avait montré l'importance particulière de ces cénapses chez l'Anguille d'avalaison. L'étude des variations physiologiques du milieu humoral est intimement liée à l'état des protéines sériques, celles-ci étant indissociables de l'équilibre lipidique du sérum. C'est pourquoi

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1779.
(2) O. Callamand, *Bull. Inst. Ocanog.*, 771, 1939, p. 1-12.

l'application de la technique décrite par Raynaud ([3]) ([4]) et ses collaborateurs nous a paru du plus grand intérêt dans le domaine de la physiologie comparée. L'établissement de ces lipidogrammes se fait parallèlement à celui des protidogrammes. Au moyen de l'appareil Elphor H, en employant le papier Whatmann n° 1, le tampon véronal sodique à pH 8,6 et de force ionique 0,10, tension aux bornes 110 V courant de 2,5 mA pendant 18 heures. Les bandes sont colorées avec le Noir Cérol B. L'établissement des courbes par la lecture électrophorétique se fait après éclaircissement et fixation des bandes dans le bromonaphtalène.

Machebœuf avait montré que la presque totalité des lipides sériques sont liés aux protéines. On peut donc penser que par cette technique, les lipides colorés au noir Soudan sont le reflet des liaisons lipido-protéiques. Nous n'avons pas tenté jusqu'ici l'appréciation quantitative de ces lipidogrammes par la planimétrie. Il faudrait supposer que la capacité de fixation du colorant par les lipides est constante; d'autre part, le noir Soudan ne colorant pas la fraction protéique, il serait désirable de trouver le colorant permettant d'établir un lipidoprotéinogramme spécifique.

Nous avons opéré seulement sur des animaux soumis au jeûne depuis plusieurs semaines; dans ces conditions, le sérum ne doit normalement charrier que des molécules lipidiques fines et stables. Chez l'Homme normal, Kunkel et Slater ([5]) arrivent à séparer six fractions lipidiques liées au groupe des globulines α et β pour la plus grande partie. Des sous-fractions sont observées et dénommées : « fractions α rapides, α lentes, α très lentes et de même pour les fractions β ».



Lipidogrammes - Protidogrammes : I *Anguille* ♀ II *Congre* III *Roussette* IV *Carpe* ♀

Nous donnons dans le tableau ci-dessus quelques diagrammes illustrant nos résultats. Le premier diagramme représente la superposition d'un lipidogramme

([3]) R. RAYNAUD et coll., *Ann. Biol. Clin.*, 11 A, 1953, p. 377-383.

([4]) Ibid., *Algérie Médic.*, 57, 1953, p. 686-720.

([5]) H. G. KUNKEL et R. J. SLATER, *J. Clin. Investig.*, 31, 1952, p. 677.

d'anguille à celui d'un homme normal. Comme l'était le protidogramme, celui-ci est tout à fait caractéristique et se retrouve avec quelques variantes chez un grand nombre de poissons. Alors que les différentes fractions globuliniques dominent nettement le protidogramme (rapport $s/g < 1$), les lipides au contraire, comprennent un pic très important correspondant aux α rapides, puis aux α lentes, et un autre sommet marchant avec une légère avance sur le pic protidique β. Quantitativement, ce lipidogramme, établi comme chez l'Homme avec 0,08 cm^3, est considérable.

Le Congre, Téléostéen apode marin, est beaucoup moins riche en lipides. Les fractions sont mieux séparées, la première fraction est très rapide et marche avec les albumines en avance sur les α globulines. Mais qualitativement, les profils sont très voisins de ceux de l'Anguille.

Chez la Carpe femelle, très évoluée au point de vue de sa maturité génitale (rapport gono/somatique = 12) on met en évidence deux portions lipidiques bien distinctes, l'une la plus importante correspond aux globulines α, et plus rapides qu'elles. La deuxième, marchant avec le pic protidique β_1.

La Roussette (Sélacien), qui seule de ces exemples a un rapport $s/g > 1$, ne montre qu'une seule masse de lipides, correspondant au β_1 globulines.

Il apparaît que l'électrophorèse sur papier de sérums frais est la seule technique actuelle qui permet d'obtenir une bonne appréciation de l'état physiologique des protides et des lipides sériques, et de pouvoir suivre leurs modifications. Nous avons toujours utilisé un sérum séparé par centrifugation dans les 12 heures qui suivent le prélèvement; un séjour à la glacière (température $+ 4^\circ$) amène des modifications (vieillissement) beaucoup plus rapidement qu'il n'a été signalé dans le sérum humain [6]. L'adsorption des lipides par le papier filtre au cours de la migration électrophorétique est proportionnelle à leur poids moléculaire. Cette abondance des fractions α rapides correspond donc à de petites molécules, elle est tout à fait caractéristique des Poissons. Dans un prochain travail, nous envisagerons les variations que peuvent amener dans ces diagrammes, le sexe, la maturité génitale, l'état de nutrition.

ZOOLOGIE. — *L'œil ventral de la femelle de* Pontellopsis regalis *Dana (Copépode Pontellide)*. Note de M. **Raymond Vaissière**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

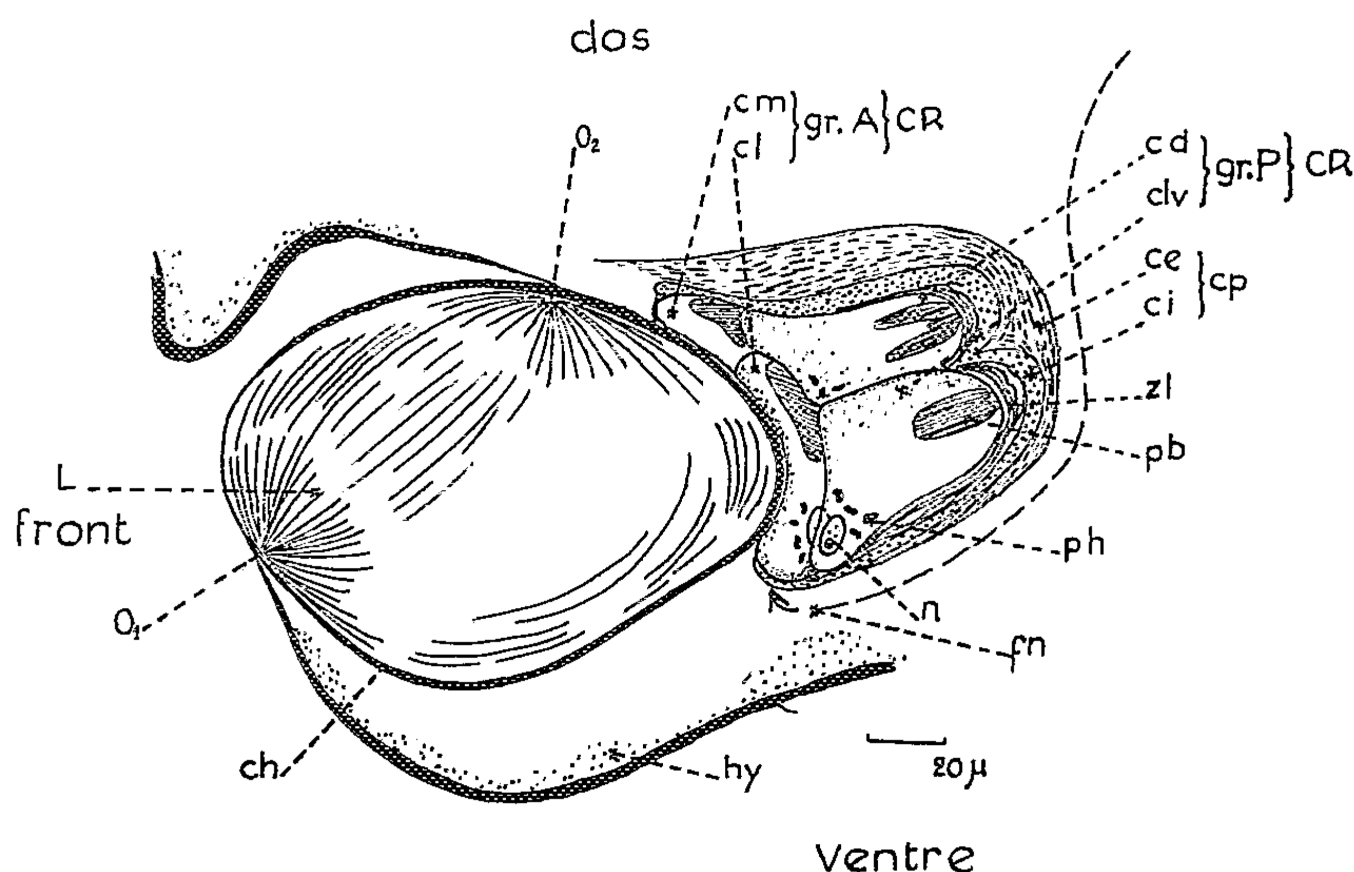
Pontellopsis regalis femelle est un Copépode Pontellide qui possède trois appareils visuels séparés : deux ocelles très petits, dorsaux, symétriques et un œil impair, situé dans la région fronto-ventrale, immédiatement au-dessous du rostre.

L'œil ventral est gros, il mesure 222 μ de long sur 120 μ dans sa plus

(6) R. Ardry, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1951, p. 237.

grande largeur. Son axe fait un angle d'environ 30° avec l'axe longitudinal du Copépode. Plus de la moitié de son volume total est occupé par une très grosse lentille frontale (L) qui émerge très peu de l'animal, et qui constitue l'appareil optique.

Dans le massif cellulaire qui coiffe la lentille, on reconnaît les cellules rétiniennes ou cellules visuelles (CR), et la coupe pigmentaire qui les enchâsse (*cp*).



La lentille ou cristallin est composée de lamelles superposées qui prennent naissance autour de deux ombilics (O_1 O_2) situés sur les limites frontale et dorsale de la lentille. Les stries sont dues à l'accroissement du cristallin pendant la période juvénile de l'animal. La nature des substances chimiques qui les constituent n'a pas été déterminée, mais elles n'ont pas les réactions tinctoriales de la chitine. Une mince couche chitineuse (*ch*) entoure le cristallin, ce qui nous permet de supposer qu'elle dérive de l'hypoderme (*hy*).

Les cellules rétiniennes au nombre de six, sont disposées par groupes de trois. L'un est antérieur (Gr. A), l'autre est postérieur (Gr. P). Le groupe postérieur comprend une cellule dorsale volumineuse (*cd*), deux cellules latéro-ventrales (*clv*) légèrement plus petites, et il a tendance à recouvrir les cellules du groupe antérieur. Celui-ci comprend une cellule médiane (*cm*) fortement comprimée entre deux latérales (*cl*), mais assez turgescente ventralement.

Dans chaque cellule rétinienne se trouve une plaque basale (*pb*), des corpuscules, connus sous le nom de phaosomes (*ph*), et un noyau (*n*). Les phaosomes et les noyaux sont groupés dans les zones antérieures des

cellules. Les plaques basales représentent toujours le fond de la cellule, donc le côté opposé à la réception de la lumière. Des modifications peuvent cependant être observées dans cette disposition, et c'est le cas ici. Les plaques basales des cellules postérieures n'ont rien de particulier; les plaques basales des cellules latérales antérieures sont rejetées sur les côtés externes. Celle de la cellule médiane est dorsale, orientée ventralement; ce qui résulte sans doute de mouvements qui ont modifié l'ordre des cellules au cours du développement de l'animal.

Entre les éléments rétiniens et la couche pigmentaire, on trouve une zone composée de lamelles (*zl*) épaisses.

Enfin, les cellules pigmentaires (*cp*) forment une double gaine qui s'étend beaucoup plus sur le dos que sur la face ventrale. La couche interne (*ci*) contient les caroténoïdes, et s'insinue entre les cellules rétiniennes postérieures. La couche externe (*ce*) est fibrillaire et contient un pigment encore indéterminé, sans doute voisin des mélanines.

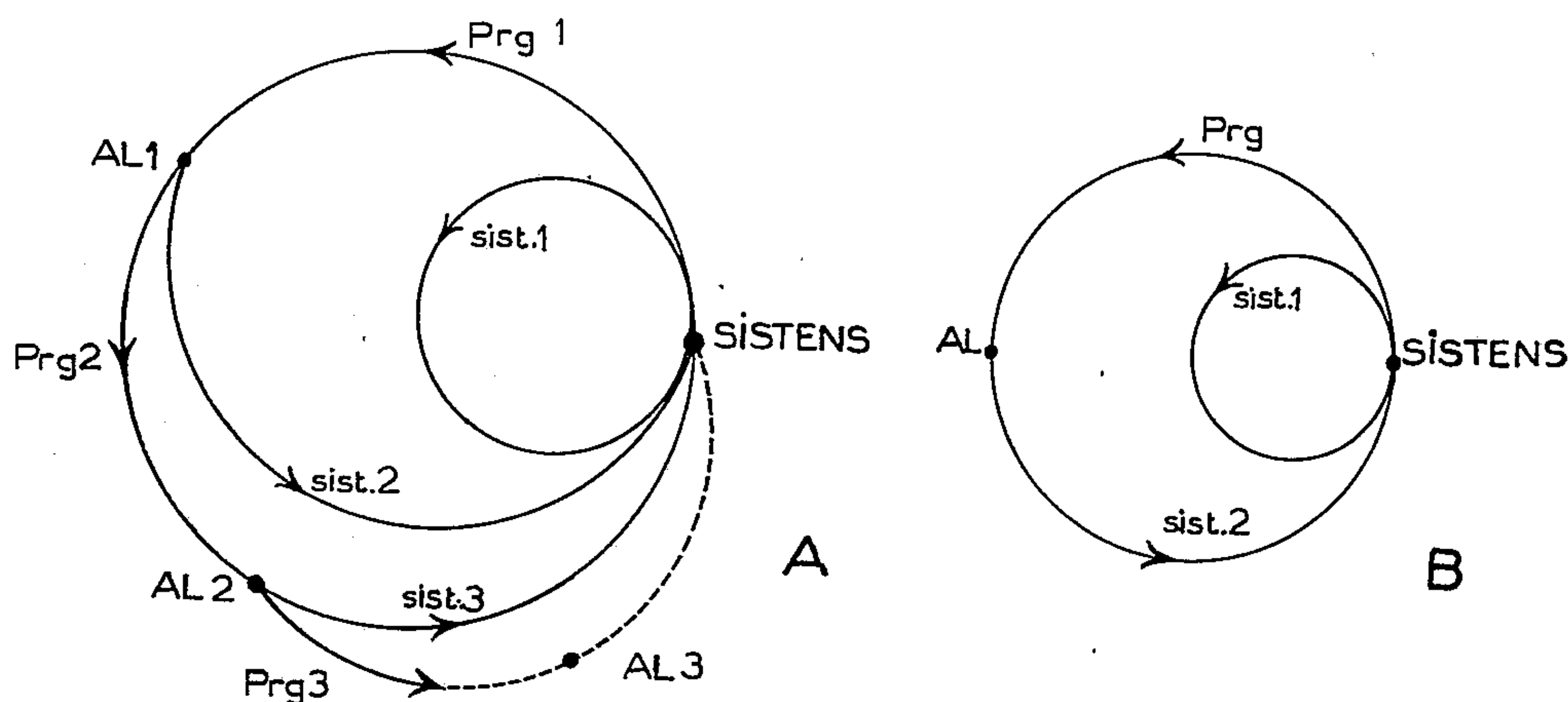
Le nerf optique (*fn*) a pour origine la région antérieure du cerveau. Il longe la coupe pigmentaire, passe sous l'œil, et pénètre sur la face ventrale antérieure dans les cellules rétiniennes. Il est composé de cinq fibres au moins, probablement six.

On peut comparer cet œil à l'ocelle nauplien ventral que nous rencontrons chez la plupart des Copépodes. Les cellules rétiniennes qui à l'origine étaient équivalentes se sont développées d'une manière dysharmonique. Les cellules postérieures se sont allongées, surtout la dorsale, et ont exercé une pression sur les cellules antérieures qui ont basculé : la médiane vers le ventre et dans le plan sagittal du Copépode, les latérales de part et d'autre de ce plan. Les cellules pigmentaires ont suivi ce mouvement d'allongement dorsal. On peut aussi comprendre que l'œil a basculé dirigeant sa face réceptrice vers le front de l'animal, et qu'il a, ainsi, amené le nerf optique à se placer sur sa face ventrale : l'axe vertical de l'ocelle qui, à l'origine, faisait un angle de 90° avec l'axe longitudinal du copépode a pivoté de 60° autour du point d'intersection des deux axes, dans le plan sagittal de l'animal, relevant de cette manière, la région antérieure de l'œil. En outre, la formation du cristallin a entraîné, secondairement, un écrasement du groupe cellulaire antérieur, qui s'est trouvé comprimé entre le groupe postérieur et la lentille.

Nous avons là une série de transformations comparables à celles observées chez *Sapphirina maculosa* sur l'ocelle ventral et les ocelles latéraux. La formation d'un cristallin confirme cette évolution vers l'ommatidie que nous avions déjà soupçonnée chez les Sapphirinidæ.

ENTOMOLOGIE. — *Le cycle du* Chermes viridanus (*Chol.*) (*Homopt.* Chermesidæ (= Adelgidæ). Note de M. **Robert Gaumont**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

Le *Chermes viridanus* (Chol.) (= *Cholodkovskya viridana* Börner) est une espèce se reproduisant par parthénogenèse indéfinie sur plusieurs espèces de Mélèze : *Larix europæe* (D. C.), *L. sibirica* (Ledeb.), *L. kæmpferi* (Sarg.). Les connaissances que nous possédons sur sa morphologie et sa biologie sont dues aux travaux de Cholodkovsky (1896-1902) et de Börner (1909). L'insecte a été trouvé en Russie et en Suisse par Cholodkovsky, puis au Japon et en Corée par M. Inouye (1953). En France, sa présence n'avait jamais été signalée jusqu'à ce jour. Nous l'avons récolté dans le Massif Central et dans la région parisienne où il effectue son évolution complète sur *Larix europæa*. Mais le cycle que nous avons observé dans la région parisienne (schéma A) diffère notablement de celui qu'avait établi Börner (schéma B).



L'insecte hiverne au premier stade larvaire de la forme *sistens* dans les anfractuosités des écorces et fait sa première mue à la fin du mois de mars. Son évolution est très lente; le stade IV, adulte et aptère, n'est atteint qu'au début de mai. Les œufs pondus par ce *sistens* donent naissance à d'autres *sistentes* [1] et à des *progredientes*; ces derniers sont caractérisés par une absence presque totale de plaques glandulaires tégumentaires et par des stylets buccaux très courts (de 640 à 800 μ). Ces progredientes quittent le tronc de l'arbre aussitôt après leur naissance et

[1] C'est à dessein que la biologie et la morphologie des *sistentes* ne sont pas plus détaillées ici. Les variations de la forme *sistens* feront l'objet d'une publication ultérieure.

se portent sur les pousses de l'année où on les trouve fixés sur le rameau, à la base des jeunes aiguilles. Ils évoluent immédiatement, sans diapause, et après quatre mues, se transforment en ailés (Al 1, *fig.* A). Ces ailés de première génération ne migrent pas et ont donc la valeur d' « *exules alatæ* » comme l'avait déjà vu Cholodkovsky (1896); on les observe sur les aiguilles du Mélèze à la mi-juin. Ils pondent une trentaine d'œufs d'où éclosent des sistentes et un petit nombre (5 % environ) de progredientes de deuxième génération (Prg 2, *fig.* A) dont la morphologie est identique aux progredientes de la première génération quant à la forme et à la distribution des plaques tégumentaires, mais dont les stylets sont notablement plus longs (de 960 à 1360 μ). Comme les progredientes de première génération, ils se tiennent sur les jeunes pousses du Mélèze et se transforment en ailés après quatre mues.

Cette seconde génération d'ailés s'observe dans la deuxième quinzaine de juillet. Les insectes adultes paraissent morphologiquement et biologiquement semblables aux ailés de première génération, ils ne migrent pas et engendrent également à côté de sistentes typiques un faible pourcentage (7 % environ) de progredientes de troisième génération (Prg 3, *fig.* A) semblables en tous points aux progredientes de deuxième génération.

J'ignore encore si cette troisième génération de progredientes peut se transformer en ailés ou si les conditions de nutrition et de température font périr les larves avant qu'elles atteignent l'âge adulte.

Le cycle du *Chermes viridanus* dans la région parisienne tel qu'il vient d'être décrit dans ses grandes lignes est résumé dans le schéma A. On voit que ce cycle est notablement différent de celui de Börner (schéma B) qui ne comporte que deux générations : une de sistens aptères hivernant et une de progrediens (ailés) redonnant des larves sistentes hivernantes. A ce propos, il convient de remarquer que dans les régions à climat plus froid, en montagne par exemple, l'apparition de la première génération d'ailés est beaucoup plus tardive (mi-juillet à Besse, Puy-de-Dôme) et il se peut qu'en raison de la courte durée de la saison chaude, la seconde génération d'ailés ne puisse terminer son développement. Aussi, le fait important de la biologie du *Chermes viridanus* n'est-il pas dans le développement complet de la deuxième ou de la troisième génération d'ailés mais dans la possibilité d'apparition de ces générations successives. En effet, un tel phénomène ne s'observe jamais dans l'histoire biologique des autres espèces de Chermes chez lesquelles on n'observe qu'une seule génération annuelle d'ailés sur l'hôte secondaire. Même chez *Pineus pini* ou *Dreyfusia piceæ* qui possèdent (à côté d'ailés sexupares vrais) des *exules alatæ*, Marchal n'a jamais pu constater la présence de deux générations successives d'ailés.

Remarquons enfin que chez *Ch. viridanus* les deuxième et troisième

générations d'ailés ont un premier stade larvaire morphologiquement différent (par la longueur des stylets) des larves progredientes de première génération. Ceci pourrait laisser supposer que la première génération d'ailés a une signification différente des générations suivantes.

En conclusion, le *Chermes viridanus*, qui est comme l'ont déjà souligné Cholodkovsky puis Börner, une espèce exclusivement parthénogénétique dont le cycle dioecique original nous est inconnu, tient une place singulière dans l'histoire biologique des *Chermesidæ*.

ENTOMOLOGIE. — *Essais de lutte biologique contre l'*Acarapis woodi, *agent de l'acariose de l'Abeille*. Note de M. **Pierre Lavie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

J'ai eu l'occasion, il y a trois ans d'observer dans les trachées des Abeilles acariosées un organisme levuriforme, dans des zones voisines de celles où se trouvaient les Acariens. Mon attention fut attirée par le fait que tous ces Acariens étaient morts et ne réagissaient plus à l'acide lactique (l'*Acarapis woodi* bouge très peu, et il est nécessaire, pour distinguer les morts des vivants, de déposer une goutte d'acide lactique sur la préparation; on observe aussitôt l'agitation des membres). Cet organisme se cultivait facilement sur Sabouraud, ainsi que sur bien d'autres milieux. M[lle] Slooff de Delft le range dans le genre *Klœckera*; il s'agit de *K. apiculata*; la souche ne sporule ni ne produit de filaments en cultures agar-pomme de terre sur lame; elle fait fermenter le glucose mais non les autres sucres; le nitrate de potassium, utilisé comme unique source d'azote, ne peut alimenter la croissance. Mais elle présente une particularité unique chez les *Klœckera*, celle de dédoubler l'arbutine : il convient donc de la distinguer en l'appelant *Klœckera apiculata Var. apis* (1). Le terme d'*Acaromyces*, dont nous nous servions pour la désigner provisoirement, doit être abandonné.

Cette levure, complètement atoxique pour l'Homme et pour l'Abeille, comme nous l'avons vérifié, fait fermenter le miel *in vitro*, mais non dans la ruche. Il existe d'ailleurs une dizaine d'espèces de levures dans le miel, qui ne fermentent malgré tout que rarement. La levure précitée a été essayée sur une grande échelle en France, ainsi qu'en Italie du Nord et en Irlande sur des ruches acariosées. Il suffit de pulvériser des cultures vivantes de la levure sur les Abeilles : un mois à un mois et demi plus tard, les Acariens sont morts dans les trachées et l'on peut y démontrer la présence de *Klœckera* par des ensemencements à partir de ces mêmes trachées.

(1) Levure déterminée au Centraalbureau voor Schimmelcultures, section des Levures, à Delft (Pays-Bas).

Toutefois, dans 2 % des cas environ les Acariens s'avèrent résistants, sans que nous puissions en discerner la cause. *Klœckera apiculata Var. apis* ne paraît efficace que dans les régions septentrionales. En Corse par exemple, où abondent les ruchers acariosés nous avons essuyé un échec complet malgré des essais très étendus. Il est vrai que l'acariose présente en Corse des caractères tout à fait spéciaux, bien différents de ceux que l'on observe plus au Nord.

Nous avons découvert aussi un deuxième organisme vraisemblablement ennemi des Acariens dans des échantillons d'Abeilles provenant de Buckfast Abbey en Angleterre. On aurait isolé dans cette localité une race d'Abeilles prétendues résistantes à l'Acariose. Malheureusement, des reines envoyées pour essais au Laboratoire apicole du Liebefeld en Suisse donnèrent une progéniture qui s'infectait aussi aisément que n'importe quelle autre race. Nous eûmes alors l'idée d'exécuter des ensemencements à partir des trachées de ces abeilles de Buckfast; on put en isoler une nouvelle espèce de *Torulopsis* pour laquelle nous proposons le nom de *Torulopsis apis* (²); c'est une levure de petite taille, les cellules de la culture jeune en moût de bière mesurent 1,8-4 × 5,5 μ. Elle ne produit pas de filamentations ni d'ascospores. Elle ne fermente pas de sucres; toutefois elle assimile glucose, galactose, saccharose et raffinose. Le nitrate de potassium comme unique source d'azote ne peut suffire à assurer la croissance. La levure ne produit pas d'amidon sur le milieu d'Aschner. Si, comme nous le pensons, cette levure est responsable de la résistance des Abeilles de Buckfast, on s'explique pour quelle raison les reines ne transmettent pas la résistance. Sans doute ne peuvent-elles transporter la levure en quantité suffisante pour qu'elle repousse aisément sur leur progéniture.

Il est donc vraisemblable que l'*Acarapis woodi* possède un certain nombre d'ennemis naturels dont quelques-uns peuvent sans doute être utilisés pour la lutte biologique. Cette lutte présente des difficultés moins grandes que dans le cas des Insectes nuisibles aux cultures. La ruche est en effet un milieu très constant et l'expérimentateur a moins à tenir compte de l'extrême variabilité des facteurs météorologiques.

BIOLOGIE. — *Sur l'absorption des pigments caroténoïdes du Crabe* Carcinus mænas *Pennant par son parasite* Sacculina carcini *Thompson*. Note de M. **Roland Lenel**, présentée par M. Louis Fage.

Nous savons que la biologie du parasite rhizocéphale *Sacculina carcini* est intimement liée à celle de son hôte le Crabe *Carcinus mænas*. Par

(²) Levure déterminée au Centraalbureau voor Schimmelcultures, section des Levures, à Delft (Pays-Bas).

conséquent au cours des recherches que nous effectuons sur le métabolisme des pigments caroténoïdes chez ce Crabe, nous devons tenir compte de ce fait et étudier le cas des animaux parasités. Nous donnons ici les premiers résultats obtenus en ce qui concerne le comportement de la Sacculine elle-même.

La méthode d'analyse utilisée a été indiquée dans une publication précédente [1]. Nous avons extrait le pigment des racines de la Sacculine, du sac viscéral, et des embryons à l'éclosion. Pour toutes ces différentes parties, la chromatographie sur alumine a montré la présence d'un seul pigment, jaune dans l'éther de pétrole, traversant la colonne sans être adsorbé et dont le spectre révèle une courbe à trois maxima : 477, 450, 325 mμ dans l'hexane; tout ceci est caractéristique du β-carotène.

L'extraction a été réalisée plusieurs fois sur des Sacculines à tous les stades du développement et jamais nous n'avons trouvé d'autres pigments.

D'autre part une étude en cours sur les caroténoïdes du sang chez *Carcinus* nous a permis de mettre en évidence la présence de trois pigments : le β-carotène, la xanthophylle et l'astaxanthine, ceci en règle générale et sans entrer ici dans le détail de leurs variations. Or le sang des animaux parasités qui, contrairement à ce qu'affirme Smith [2], peut être très souvent orange ou rose quel que soit le sexe, présente une diminution constante et considérable de la quantité de β-carotène et souvent même une absence totale de celui-ci, tandis que l'astaxanthine est présente toutes les fois que le sang est coloré.

Nous en déduisons que le parasite qui puise sa substance dans le milieu intérieur du Crabe par l'intermédiaire de ses racines, présente une sélectivité bien marquée envers les pigments caroténoïdes et n'absorbe parmi ceux-ci que le β-carotène; c'est ce qui explique la disparition de ce dernier dans le sang et la présence d'astaxanthine en quantité appréciable. Celle-ci s'accumule dans l'hypoderme et la carapace des animaux parasités où elle est la cause de leur teinte rouge foncé.

Nous admettrons aussi que la Sacculine ne peut transformer le β-carotène en pigments plus oxydés et plus colorés comme le fait le Crabe, car, même lorsque le sac viscéral contient des larves prêtes à éclore, il n'y a jamais de variation dans la nature du pigment; les embryons eux-mêmes, bien que de couleur violette, ne contiennent toujours que du β-carotène.

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1090.

(2) *Quart. J. of. Micr. Sc.*, 57, 1912, p. 251.

BIOLOGIE. — *Répartition des activités chromatiques dans le ganglion susœsophagien des Phasmides : mise en évidence d'une région sécrétoire dans la partie deuto et tritocérébrale.* Note de Mme **Marie Dupont-Raabe**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une Note relative au fonctionnement chromatique du Phasme, *Carausius morosus* Br., présentée en 1951 (1), il a été montré que le lieu principal d'élaboration de la substance chromactive, se trouvait dans le ganglion susœsophagien. En même temps ont été signalés brièvement les résultats négatifs de premiers essais tendant à localiser la sécrétion cérébrale dans la *pars intercerebralis* (résultats d'injections d'extraits).

Les premières recherches ont envisagé, en effet, un rôle éventuel, dans la sécrétion de la substance chromactive, de la région neurosécrétrice de la *pars intercerebralis* du cerveau, région reconnue depuis un certain temps, chez les Insectes, comme siège d'une activité sécrétoire.

Après une étude histologique préliminaire (2), qui a permis de préciser la topographie exacte de la région neurosécrétrice, des ablations électives ont pu être réalisées. Leurs résultats ont été en concordance parfaite avec les premiers résultats obtenus par la méthode des injections d'extraits et ont conduit à la conclusion suivante : le lieu d'élaboration de la substance chromactive ne se trouve pas dans la *pars intercerebralis*. (Les injections d'extraits, même fortement concentrés de cette région sont inactifs, les ablations électives n'interrompent pas le rythme chromatique.)

Malgré l'inactivité probante des extraits de *pars intercerebralis*, un nouveau type d'expérience a été tenté : l'ablation simultanée de la *pars intercerebralis* et des *corpora cardiaca*. On sait en effet, que, selon les conceptions actuelles, la substance élaborée dans la *pars intercerebralis* chemine par la voie des nerfs paracardiaques internes jusque dans les *corpora cardiaca*, où elle est stockée, et il était donc possible d'admettre que l'ablation de la *pars intercerebralis* se montrait inactive puisque subsistait dans le corps de l'animal un centre de stockage de son produit de sécrétion. Cependant les ablations couplées, malgré leur gravité pour la vie de l'animal, n'ont pas perturbé davantage le rythme chromatique et il est devenu évident qu'il devait exister dans le cerveau une autre région sécrétrice, élaborant la substance chromactive.

---

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 886.

(2) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 75, nos 5-6, 1951, p. 386-97.

(3) *Arch. de Zool. exper. et génér.*, 89, Notes et Revues, no 3, p. 102-112.

Des extraits ont alors été effectués à partir de différentes régions du cerveau. Celui-ci a été partagé, d'abord, en deux fractions, l'une antérieure, l'autre postérieure. Les résultats ont été d'une netteté inattendue. Alors que la région postérieure comprenant notamment la *pars intercerebralis* et les corps pédonculés était totalement inactive, la région antérieure se montrait extrêmement active. D'autres fractionnements ont été essayés afin de préciser la localisation de la zone active. Le cerveau a été partagé en trois portions, d'une part selon un plan longitudinal, d'autre part selon un plan transversal. Dans le premier cas, la région médiane : *pars intercerebralis*, corps central, trajet intracérébral des nerfs paracardiaques internes, s'est montrée inactive. Les portions latérales, par contre, ont été fortement actives. Dans le deuxième cas, le cerveau a été partagé transversalement en trois parties. Une telle séparation ne peut évidemment être qu'approximative, car les différentes structures fibreuses, intriquées les unes dans les autres, sont sujettes, lors de sections répétées, à des déplacements et des déformations. Cependant il est apparu que la portion protocérébrale postérieure [corps pédonculés, cellules chromatiques (*globulicells*), régions neurosécrétrices protocérébrales : médiane et latérales], est dépourvue de toute activité vis-à-vis des pigments. La portion protocérébrale antérieure est faiblement active. L'activité maximum réside dans la partie antérieure du cerveau, représentant le deuto et le tritocérébron (une séparation de ces deux parties est malheureusement impossible).

L'étude cytologique du cerveau, poursuivie depuis un certain temps déjà, a permis de confirmer le point de vue selon lequel les régions deuto et tritocérébrales seraient le siège de ces activités glandulaires. Il a été possible, en effet, de mettre en évidence, par l'utilisation de la fuchsine d'Altmann sur du matériel préalablement postchromé, la présence de larges flaques fuchsinophiles réparties essentiellement dans la zone fibreuse tritocérébrale. Dans certains cas, ces produits de sécrétions, particulièrement difficiles à mettre en évidence et qui n'apparaissent pas après fixation et coloration histologique courante, ont pu également être décelés de façon plus ou moins distincte par l'utilisation de l'hématoxyline chromique de Gomori ou après imprégnation osmique.

La répartition histologique de ces produits de sécrétion correspond bien à la répartition des activités pigmentaires observées expérimentalement; il semble donc que l'on puisse tenter l'hypothèse d'une relation entre l'activité sécrétoire de la partie antéroventrale du cerveau, décelée expérimentalement et les signes histologiques de sécrétion observés dans la même région.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets de l'ablation des pédoncules oculaires sur la ponte des femelles du Crabe* Pachygrapsus marmoratus *Fabricius*. Note de Mlle **Geneviève Cornubert**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une Note précédente Demeusy et Veillet (¹) ont étudié l'influence des pédoncules oculaires sur les femelles juvéniles de *Carcinus mænas :* par cette opération ils déclenchaient la ponte chez les femelles impubères. D'autre part Demeusy et Lenel (²) ont observé que l'ablation des pédoncules oculaires provoquait des pontes chez les femelles pubères en dehors de l'époque habituelle.

Nous avons travaillé parallèlement sur *Pachygrapsus marmoratus* et la biologie de cet animal n'étant pas connue, nous avons d'abord étudié son rythme sexuel normal et en donnons un résumé succinct. Les femelles pondent à la fin d'avril et effectuent plusieurs pontes, celles-ci, n'étant pas séparées par des mues; la dernière ponte éclôt au début d'août; il s'écoule donc plusieurs mois avant que l'animal n'effectue une mue; celle-ci a lieu peu de temps après la dernière éclosion.

Nous avons ensuite observé la biologie de l'animal sans pédoncules oculaires et avons opéré des femelles pubères et impubères.

1° *Femelles pubères.* — Deux lots d'animaux ont été opérés : le premier comportait des femelles récoltées et opérées avant qu'elles ne soient ovigères. Lorsque la date d'opération était éloignée de la période de ponte, celle-ci n'a pas eu lieu : l'animal a mué et a continué à muer les semaines suivantes selon un rythme accéléré.

Le deuxième lot a été constitué par des femelles récoltées ovigères dans la nature; nous n'avions donc pas connaissance de la date de la ponte ni de la maturation des œufs. Les femelles ont mué peu de temps après et ont abandonné leurs œufs attachés à leurs exuvies.

Des deux lots d'animaux seules deux femelles ont pondu; les œufs étaient en petite quantité, d'une couleur rose-saumon anormale, et n'avaient pas adhéré aux pléopodes.

Les autres femelles n'ont pas pondu; cependant, à la dissection, elles ont présenté des ovaires en plein développement.

2° *Femelles impubères.* — Elles ont continué à muer et n'ont pas pondu. A la dissection elles ont présenté, comme les femelles pubères, des ovaires en maturation.

Nous avons renouvelé l'expérience en dehors de l'époque de ponte :

(¹) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1224.

(²) *C. R. Biol.* (à l'impression).

les résultats ont été identiques; les femelles pubères et impubères muent souvent, ne pondent pas, mais ont des ovaires développés.

L'ablation des pédoncules oculaires provoque donc un cycle biologique absolument aberrant : dans une saison l'animal normal pond plusieurs fois sans muer; l'animal opéré abandonne ses œufs avec son exuvie, et continue à muer suivant un rythme accéléré : l'ablation des pédoncules oculaires a détruit la période de stabilité de la femelle ovigère.

Il semble curieux de constater que *Pachygrapsus marmoratus* se comporte d'une façon tout à fait différente de *Carcinus mænas*. Cela peut s'expliquer par la liasion des deux phénomènes mue et ponte : la ponte prédominerait chez *Carcinus mænas* et l'animal muerait à peu près normalement; au contraire chez *Pachygrapsus marmoratus* les mues, en se multipliant, épuiseraient les forces de l'animal au détriment de la ponte qui n'arriverait jamais à maturité.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Implantation de gonades de sexe opposé à des mâles et des femelles chez un Crustacé Amphipode* (Orchestia gammarella). Note de Mme **Hélène Charniaux-Cotton**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

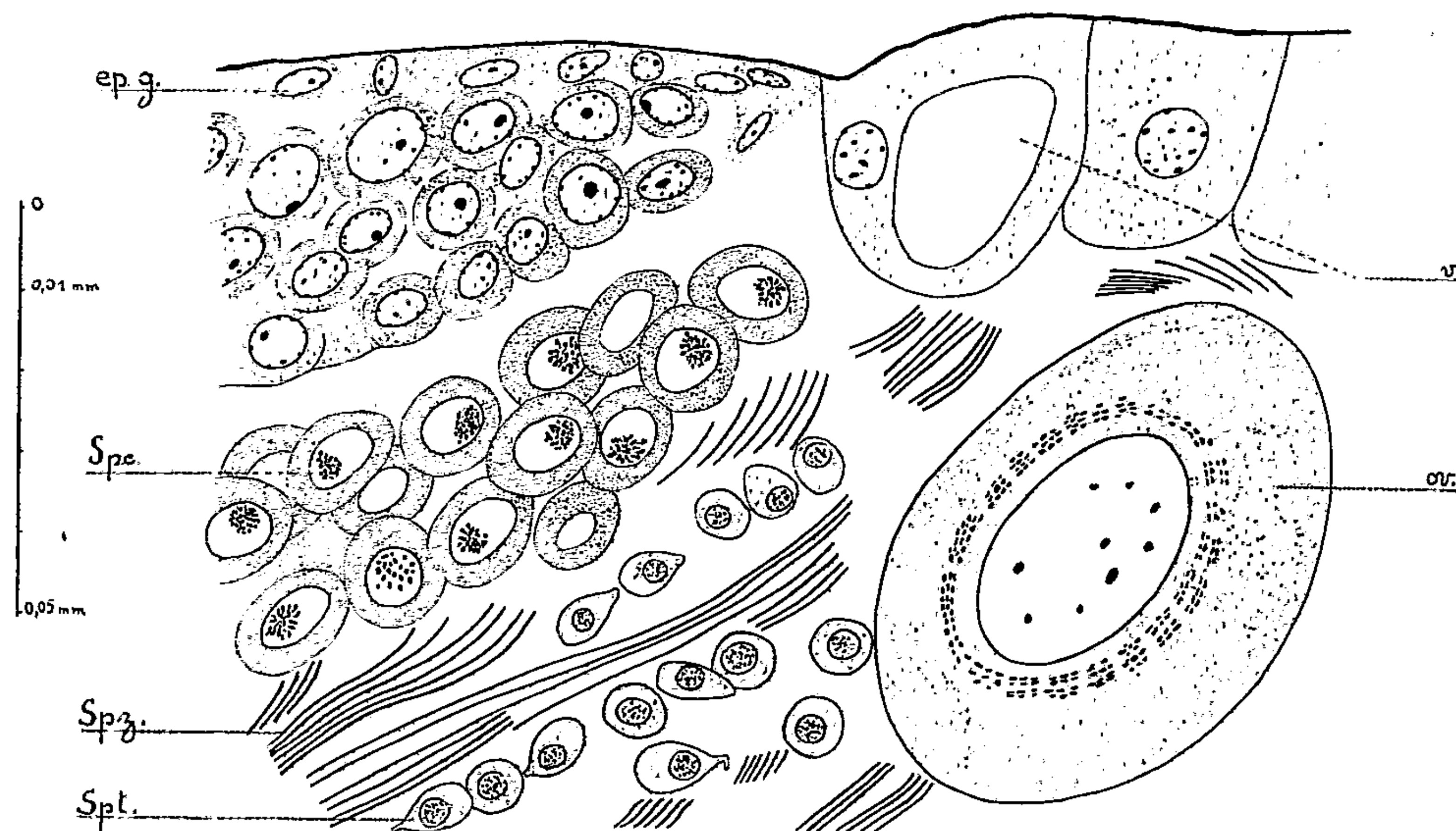
Des ovaires prélevés sur des ♀ en reproduction et implantés chez des ♂ normaux et castrés, sont complètement transformés en testicules. Des testicules implantés chez des ♀ en période de reproduction ne sont pas modifiés. Les implantats n'entraînent aucune modification des caractères sexuels secondaires des hôtes.

Pour étudier le déterminisme des caractères sexuels secondaires chez un Crustacé Amphipode, *Orchestia gammarella* Pallas, j'ai pratiqué la castration des ♂ et des ♀ et l'implantation d'ovaires aux ♀ castrées. Les résultats de ces expériences ont fait l'objet de deux Notes antérieures (1). Des implantations de gonades de sexe opposé à celui de l'hôte ont été également effectuées; la présente Note en expose les résultats.

Implantations d'ovaires à des mâles normaux et castrés. — Les ovaires sont prélevés sur des ♀ en période de reproduction, ayant déjà pondu plusieurs fois. Ils sont implantés au-dessus du cœur. Les ♂ ayant reçu un ovaire vivent et muent normalement (intermue moyen à 23° C : 25 jours). Il n'y a pas d'effet léthal, contrairement à ce que de Lattin et Gross (2) ont observé chez l'Isopode *Oniscus asellus*. Les implantations d'ovaires ont été réalisées sur cinq adultes normaux; deux ♂ ont reçu un ovaire entier; chez les trois autres, la gonade n'a pénétré que partiellement. L'implantat reste visible grâce à la transparence du tégument. Trois mois après

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2570 et 236, 1953, p. 141.
(2) *Experiantia*, 9, fasc. 9, 1953, p. 338-339.

l'opération, se distingue dans l'implantat une formation nacrée présentant l'aspect d'un paquet de spermatozoïdes. Les ♂ sont sacrifiés et les implantats examinés *in vivo* et sur coupes. On constate que les trois portions d'ovaire se sont refermées. Les cinq implantats se sont transformés en testicules. L'épithélium germinatif a donné naissance à une épaisse zone de spermatogonies et de spermatocytes. Dans la partie centrale de l'implantat, on voit les spermatides et les nombreux spermatozoïdes.



Coupe dans un ovaire transformé en testicule. — ép. g., épithélium germinatif; Spc., spermatocyte; Spt., spermatide; Spz., spermatozoïde; ov., ovocyte; v., vacuole à mucus.

Quelques ovocytes, non en vitellogenèse, ont persisté; ils n'ont probablement pas évolué depuis l'implantation. L'épithélium de l'ancien ovaire s'est aussi modifié : ses cellules se sont considérablement accrues; elles possèdent de grandes vacuoles pleines de la substance muqueuse qui agglomère les spermatozoïdes. L'ovaire s'est donc parfaitement transformé en un testicule qui reste toutefois dépourvu de vésicule séminale et de canal déférent. L'oviducte a disparu et l'épithélium s'est refermé à son emplacement.

Pour éclairer le déterminime de cette inversion, j'ai implanté des ovaires à 6 ♂ castrés depuis plusieurs mois. Environ trois mois après l'opération, les implantats étaient transformés en testicules. Le même résultat a été obtenu avec un ♂ intersexué (♂ à testicules normaux mais possédant des gnathopodes de forme intermédiaire et des oostégites).

Dans toutes ces expériences, les hôtes ne présentent aucune modification de leurs caractères sexuels secondaires.

Le milieu interne des *O. gammarella* ♂ normaux et castrés depuis plusieurs mois, est donc capable de transformer un ovaire implanté en un testicule.

Implantations de testicules à des femelles. — A 10 ♀ en période de reproduction, j'ai implanté un testicule. Les opérées muent et pondent normalement (intermue 22 jours à 23°). Les implantats ne montrant aucune modification, les ♀ sont sacrifiées quatre mois après l'opération. L'examen *in vivo* et sur coupes montre que les testicules ne se sont pas modifiés et que leurs éléments sont restés vivants. Les ovaires et les caractères sexuels secondaires des hôtes n'ont subi aucune modification; il n'apparaît pas de pénis.

Ces résultats diffèrent de ceux obtenus par de Lattin et Gross : les ♀ d'*O. asellus* ayant reçu un testicule, présentent à la mue post-opératoire des pénis et des pléopodes mâles; leurs ovaires ne forment plus d'œufs, et même dans deux cas se prolongent postérieurement en une sorte de vésicule séminale. Il est possible que la différence entre les résultats soit due à une différence entre l'état physiologique des ♀. Je poursuis des expériences d'implantation de testicule à des ♀ en repos sexuel et à des ♀ castrées.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur le rôle de l'acétylcholine dans la régénération.* Note de M. **Maurice Lecamp**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le rôle nécessaire et stimulant du système nerveux a été mis largement en évidence dans la régénération chez les Batraciens. On peut se demander si, dans cette influence nerveuse, l'acétylcholine qui est libérée par les terminaisons des nerfs n'en est pas un des facteurs responsables.

Chez un Batracien urodèle, *Molge marmoratus*, par exérèse de la peau et du derme sous-jacent, une plaie circulaire d'environ 3 mm de diamètre est pratiquée sur la face dorsale d'un des membres postérieurs, à l'extrémité distale de la cuisse, au niveau de l'articulation tibio-fémorale. Quotidiennement, à cet endroit, une application locale d'acétylcholine chlorhydrate, en solution au 1 $^0/_{00}$, est faite par dépôt d'une goutte de cette substance. Après un traitement de 15 jours, on observe une réaction qui reste localisée à la région considérée. L'articulation n'est plus fonctionnelle, le membre est immobilisé en flexion, il est œdématié. L'examen histologique montre un épithélium presque complètement reconstitué, très épais sur les bords se raccordant avec les parties anciennes, plus mince au centre. Normalement cet épithélium, à l'endroit de l'articulation, n'est séparé du squelette que par une mince couche de tissu conjonctif; ici, il en est

éloigné, repoussé par une prolifération conjonctive très importante. Celle-ci, en son centre, laisse une cavité en partie remplie de sérosité et d'hématies mortifiées. C'est cet ensemble qui donne à la région son aspect œdématié. Le squelette est lui aussi intéressé, le condyle du fémur et les extrémités glénoïdes du tibia et du fibula sont partiellement détruits. A la suite, le long des diaphyses de ces os, et les entourant, une chondrification s'est établie. Dans la zone réactionnelle conjonctive les éléments cellulaires sont très nombreux, la prédominance y est fibrocytaire. Du lymphocyte au fibrocyte, on observe toute une série de formes transitoires d'évolution de l'un vers l'autre. Les noyaux ont des aspects très variés, ronds, anguleux, ovales, fusiformes; diversité accentuée par la plus ou moins grande abondance des fibres de la trame conjonctive et par leur orientation. Chez le fibrocyte, la membrane nucléaire habituellement finement esquissée est, ici, plus accusée, la chromatine poussiereuse également répartie présente quelques agglomérats de grains en blocs anguleux, les mitoses sont courantes. Les parties osseuses détruites libèrent des ostéocytes qui, avec les fragments nucléés émigrés des extrémités musculaires rompues, augmentent l'ensemble cellulaire précédent. La réponse à l'acétylcholine est donc dominée par une excitation à la prolifération du tissu conjonctif.

Dans la régénération normale d'un membre, chez un animal similaire, au stade initial du processus, après fermeture de la blessure, on observe aussi une réaction inflammatoire de type conjonctif, par certains aspects elle se rapproche de celle décrite précédemment, il y a dans les deux cas, migration et condensation d'éléments cellulaires conjonctifs avec participation de cellules libérées du squelette et des mucles et formation de cartilage.

Notre expérimentation comporte l'utilisation de la substance sous un mode d'application et sous une dose qui sont très éloignés de la réalité physiologique, dans la régénération d'un organe, l'acétylcholine qui peut être libérée par les extrémités nerveuses est produite et agit dans des conditions très différentes.

S'il n'est pas exclu que des substances autres que l'acétylcholine puissent être productrices d'une réaction inflammatoire analogue, compte tenu des considérations précédentes, et dans le cas de la régénération, nous pensons que l'acétylcholine doit être un des facteurs de l'activation des éléments cellulaires qui sont à la base du processus. Par ailleurs, en raison de son hydrolyse rapide, il est vraisemblable que l'acétylcholine n'agit pas sous la forme dans laquelle elle est libérée mais sous celle de produits de sa dégradation.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur l'utilisation de l'effet Strugger pour l'étude cytologique des effets de l'irradiation par le rayonnement* γ. Note (*) de M. **Frédéric Ludwig**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le protoplasme des cellules mortes fixe l'orange d'acridine à un taux beaucoup plus élevé que celui des cellules vivantes. Dans ces conditions, les cellules mortes présentent à la lumière ultraviolette une fluorescence rouge. L'auteur a étudié par ce procédé la mortalité précoce des cellules épithéliomateuses irradiées avec les rayons γ du cobalt 60 et recevant des doses de 250, 500 et 750 R.

Strugger a montré, il y a dix ans, que le protoplasme mort ou traumatisé, peut adsorber une quantité d'orange d'acridine supérieure à celle adsorbée par le protoplasme vivant et intact ([1]). On distingue cette différence de concentration par le fait que les solutions ioniques du colorant émettent, sous l'action des rayons ultraviolets, une lumière de fluorescence dont la longueur d'onde dépend de la concentration de la solution. Les solutions concentrées présentent une fluorescence rouge, alors que les solutions diluées présentent une fluorescence verte. Pour les cellules de levure, la fluorescence rouge est obtenue pour une concentration intracellulaire du colorant environ dix fois plus élevée que celle qui détermine la fluorescence verte ([2]). Les solutions d'orange d'acridine non dissocié, telles qu'on les obtient dans des graisses ou des solvants organiques, ne présentent pas cette « métachromasie » liée à la concentration. C'est pourquoi on ne peut pas réaliser l'effet Strugger dans des éléments tissulaires riches en lipides ([3]).

Dans l'étude de l'action biologique des radiations il y a souvent intérêt à déceler la mort cellulaire alors que cette dernière ne se traduit pas encore par des signes morphologiques. C'est pourquoi F. Hercik ([4]) et A. T. Krebs ([5]) ont proposé d'avoir recours à l'effet Strugger. Ce procédé ne peut s'appliquer aux coupes histologiques dont toutes les cellules sont mortes. Il est limité à l'observation chez l'animal vivant ou à l'étude de tissus en survie, hors de l'organisme. Strugger lui-même vient d'étudier par ce procédé l'effet biologique de l'irradiation ([6]) sur des cellules végétales, recevant des doses de l'ordre de 100 000 R, très supérieures par

(*) Séance du 8 février 1954.

(1) S. P. Strugger, *Jen. Zeitschr. Naturwiss.*, 73, 1942, p. 97.

(2) M. Kolber, *Zeitschr. Natur Forsch.*, 2 *b*, 1947, p. 382.

(3) N. Schümmelfeder, *Virch. Arch.*, 319, 1950, p. 294.

(4) *Protoplasm*, 32, 1939, p. 277.

(5) *Strahlentherap.*, 75, 1944, p. 346.

(6) S. P. Strugger, *Amer. J. Rœntgenol. Rad. Ther. Nucl. Med.*, 70, 1953, p. 365.

conséquent à celles qui présentent un intérêt pour la biologie animale ou humaine.

Dans le présent travail nous avons étudié au moyen de l'effet Strugger l'action du rayonnement γ du cobalt (1,2 million électron-volts) sur une suspension de cellules animales (épithélioma du péritoine de la souris, cancer d'ascite d'Ehrlich).

Dans un premier groupe d'expériences les cellules cancéreuses sont irradiées en dehors de l'animal, après ponction du liquide d'ascite. Dans un deuxième groupe, l'irradiation est faite sur l'animal vivant et le liquide est ponctionné pour examen immédiatement après l'irradiation.

Les échantillons (10 cm^3) et les animaux ont reçu suivant les lots, des doses de 750, 500 et 250 R. Des suspensions témoins ont été conservées et examinées dans les mêmes conditions que les échantillons irradiés.

L'orange d'acridine fait partie d'un groupe de substances utilisées en thérapeutique antibactérienne ([7]). Des expériences avec des paramécies nous ont permis de constater que l'effet toxique du colorant sur la cellule constitue une source d'erreur pour l'utilisation de l'effet Strugger. S'il s'agit d'étudier les effets plus ou moins tardifs d'un traumatisme, comme c'est le cas pour l'irradiation, il ne faut introduire le colorant qu'après l'action du traumatisme expérimental. Dans ces conditions la suspension des cellules cancéreuses dans le liquide d'ascite est mélangée, après action du rayonnement, à un égal volume d'une solution d'orange d'acridine dans le liquide de Ringer, de façon à réaliser une concentration finale du colorant de 1/3 000 ([8]). Après 5 mn de contact, on arrête la coloration en diluant 25 fois avec de la solution de Ringer. Les cellules sont ensuite examinées au microscope à fluorescence.

Cet examen fournit les résultats suivants :

a. Chaque suspension témoin contient, en nombre restreint, des cellules présentant l'effet Strugger-positif : la cause de la mort de ces cellules n'est pas connue.

b. Dès la fin de l'irradiation le nombre des cellules présentant l'effet Strugger-positif dans les suspensions ayant reçu des doses de 750 et 500 R est beaucoup plus élevé que dans les suspensions-témoins. Cinq heures plus tard, l'accroissement est encore plus important et les cellules rouges apparaissent nettement gonflées.

c. Les suspensions ayant reçu une dose de 250 R ne présentent une augmentation du nombre des cellules Strugger positives que 5 h après l'irradiation.

d. Dans les suspensions prélevées après irradiation des souris vivantes

---

([7]) R. Hazard, *Précis thérap. pharmacol.*, 1943.

([8]) W. Gossner, *Verh. Deutsch. Path. Ges.*, 33, 1949, p. 102.

il n'y a eu aucun effet immédiat appréciable, mais 5 h après l'irradiation, l'effet observé est, quelle que soit la dose, nettement supérieur à celui obtenu pour les suspensions irradiées *in vitro*. Chez un certain nombre d'animaux, les doses de 750 et 500 R ont tué la majeure partie des cellules épithéliomateuses.

L'irradiation générale d'un organisme multicellulaire par le rayonnement γ semble donc renforcer l'action de ce rayonnement sur les cellules isolées.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les inhibiteurs de l'oxydation de l'acide L-ascorbique. Le mécanisme d'action de l'aneurine.* Note (*) de M. **Étienne Gero**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La cuprothiamine renferme une molécule d'aneurine pour deux atomes de cuivre. Le noyau du thiazol a une forte action inhibitrice sur l'oxydation de l'acide L-ascorbique en présence d'ions Cu^{++}. Le noyau de la pyrimidine, inhibiteur à lui seul, diminue l'action du thiazol lorsqu'il lui est associé dans la même molécule.

Nous avons exposé dans une Note antérieure [1] des faits expérimentaux suggérant que l'action inhibitrice de l'aneurine sur l'oxydation de l'acide L-ascorbique en présence d'ions Cu^{++} était dû à la formation d'un complexe cuivreux peu dissocié de ce composé. Nous avons décrit un tel complexe auquel nous avons donné le nom de cuprothiamine.

L'étude ultérieure de ce corps nous a donné les résultats suivants : la cuprothiamine renferme une molécule d'aneurine pour deux atomes de cuivre monovalent. Le précipité de cuprothiamine se dissout dans un excès de chlorhydrate d'aneurine avec absorption de chaleur et formation probable d'un complexe soluble.

Pour élucider le mécanisme de cette action antioxydant, il était nécessaire d'analyser l'influence des diverses parties de la molécule d'aneurine. Nous avons à cet effet étudié le comportement de certains produits de transformation et de certains fragments de la molécule de chlorhydrate d'aneurine : 1° vis-à-vis de l'ion cuivreux et 2° vis-à-vis de l'oxydation de l'acide L-ascorbique.

Nous avons traité par une liqueur cuivreuse les composés suivants en solution 0,02 M : le chlorhydrate d'aneurine; le chlorhydrate de chlorohydroxy-aneurine que nous avons préparé d'après la technique de Buchman et Williams [2] et qui contient un OH à la place du radical NH_2 de l'aneurine; le bichlorhydrate du 2-méthyl-4-amino-5 aminométhyl-pyrimidine (diamine de Grewe) et le 4-méthyl-5- (β-hydroxyéthyl)-thiazol. Ces deux derniers

(*) Séance du 15 février 1954.

(1) É. Gero, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 397.

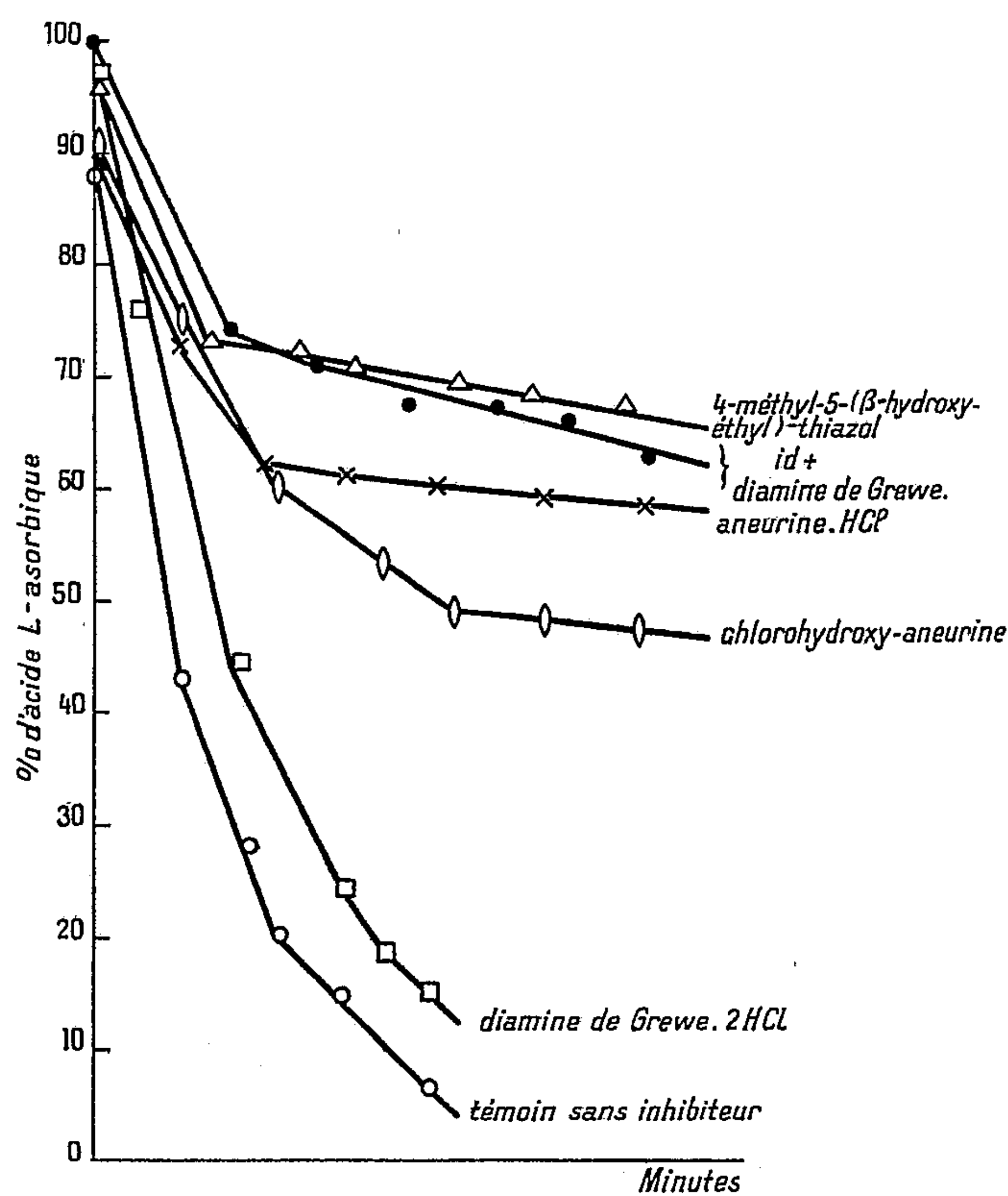
(2) E. R. Buchman et R. R. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1751.

composés représentent respectivement les deux moitiés pyrimidine et thiazol de la molécule de vitamine B_1.

Le tableau ci-dessous résume les résultats de ces essais.

Composé traité par des ions cuivreux.	Réaction obtenue.
Chlorhydrate d'aneurine..................	formation immédiate d'un précipité blanc jaunâtre amorphe
Chlorhydrate de chlorohydroxy-aneurine...	précipité instantané semblable au précédent
Bichlorhydrate de 2-méthyl-4-amino-5 amino-méthyl-pyrimidine (diamine de Grewe)...	formation rapide d'un précipité blanc cristallin
4-méthyl-5-(β-hydroxy-éthyl)-thiazol.......	décoloration suivie d'une coloration jaune; au bout de 24 heures : dépôt brunâtre

Comme on peut voir, la présence du groupement NH_2 ne semble pas indispensable à la formation d'un complexe cuivreux peu soluble (chlorhydroxy-aneurine). D'autre part, on remarquera que seules les molécules ou fragments de molécule contenant du chlore, c'est-à-dire les chlorhydrates donnent un



précipité immédiat avec les ions cuivreux. Nous avons constaté en outre que ces mêmes corps ne précipitent plus avec les ions cuivreux, après l'élimination du chlore sous forme de AgCl.

Quant au dérivé thiazolique que nous avons étudié, il forme un complexe coloré soluble avec l'ion cuivreux.

Le graphique ci-dessus montre l'influence de ces différents composés purs ou en mélange sur l'oxydation de l'acide L-ascorbique à pH 7. Ces expériences cinétiques ont été effectuées selon la technique décrite dans la Note antérieure. La concentration de départ de l'acide ascorbique ainsi que de chaque inhibiteur a été de $0{,}5.10^{-3}$ M, celle du cuivre, de $1{,}18.10^{-6}$ M. Nous avons employé un tampon phosphaté de Clark et Lubbe. Les courbes ci-contre représentent la moyenne de quatre à six expériences.

Ce qui frappe au premier abord, c'est l'action inhibitrice considérable du dérivé thiazolique dépassant celle de l'aneurine elle-même. Le dérivé pyrimidique au contraire ne ralentit que très faiblement l'oxydation. La chlorohydroxy-aneurine occupe une place intermédiaire avec une action inhibitrice encore très marquée. Ainsi le noyau du thiazol doit jouer un rôle prépondérant dans l'action inhibitrice de l'aneurine sur l'oxydation de la vitamine C. Sur ce point nos expériences confirment les conclusions de Mme Minkina ([3]) exposées dans un travail dont nous avons pris connaissance au moment de publier la présente Note.

L'effet du noyau pyrimidique ne s'ajoute pas à celui du thiazol mais semble au contraire s'en retrancher de telle sorte que la présence du premier, quoique inhibitrice à elle seule, affaiblit l'effet du second lorsqu'ils sont associés dans la même molécule.

PHARMACODYNAMIE. — *Effets de la réserpine, un nouvel alcaloïde de la* Rauwolfia Serpentina *Benth, sur le système nerveux central de l'animal.* Note de MM. **Rolf Meier**, **Hugo J. Bein**, **Franz Gross**, **Jean Tripod** et **Herbert Tuchmann-Duplessis**, transmise par M. Albert Policard.

La réserpine produit chez l'animal toute une série d'effets particuliers sur le système nerveux central, qui diffèrent de ceux de sédatifs connus, mais dominent dans un syndrome diencéphalique décrit par Hess.

Aux faibles doses de 0,03-0,1-1,0 mg/kg p.o. et i.v., la réserpine, un nouvel alcaloïde très actif de la *Rauwolfia Serpentina* B., isolé récemment par Müller, Schlittler et Bein ([1]), exerce chez l'animal une série d'effets particuliers, tels qu'une hypotension de longue durée et sédation marquée ([2]), ([3]). Ce dernier

---

([3]) *Biochimia*, 17, 1952, p. 272.

([1]) *Experientia*, 8, 1952, p. 338.

([2]) H. J. Bein, *Experientia*, 9, 1953, p. 107.

([3]) Bibliographie détaillée chez H. J. Bein, F. Gross, J. Tripod et R. Meier, *J. Suisse Médecine*, 83, 1953, p. 1007.

effet est progressif, de longue durée, et sans être accompagné d'analgésie générale, ressemble beaucoup plus à une somnolence qu'à une hypnose. A doses plus élevées, cette sédation ne se transforme jamais en narcose avec par exemple disparition des réflexes palpébraux, mais sa durée augmente. En outre, la réserpine produit un prolapsus de la membrane nictitante du Chat et un myosis de longue durée, par exemple chez la Souris, le Lapin, le Chat et le Chien, mais est inactive en instillation oculaire ou après extirpation du ganglion ciliaire. Elle produit aussi une hypothermie de longue durée.

L'analyse pharmacodynamique de certains de ces effets de la réserpine ([4]) et leur comparaison, chez la Souris, avec l'action de sédatifs tels que le phénobarbital ou le NaBr, montre des caractères assez particuliers résumés dans le tableau suivant (doses équiactives en mg/kg p. o. chez la Souris) :

	Reserpine.	Phénobarbital.	NaBr.
I. Sédation	35	35	3000
Influence de l'atropine 60 mg/kg s. c. sur la sédation	30 S	25 A	2000 S
Influence d'un sympathicolytique ([5]) 30 mg/kg s. c. sur la sédation	30 A	25 A	2000 S
II. Influence sur le myosis produit par :			
l'atropine 0,04 mg/kg s. c.	1 S	30 φ	1000 S
la scopolamine 0,005 mg/kg s. c.	1 S	30 φ	1000 S
la morphine 20 mg/kg s. c.	1 S	30 φ	1000 A
III. Influence sur la stimulation psychomotrice produite par :			
la *d*-désoxy-éphédrine 3 mg/kg i. p.	300 φ	20 S	300 S
la caféine 20 mg/kg s. c.	25 A	10 S	1000 S
la morphine 30 mg/kg i. p.	16 A	20 S	300 S
la scopolamine 20 mg/kg s. c.	10 A	20 A	200 A
la cocaïne 20 mg/kh s. c.	20 A	60 S	3000 φ
IV. Influence sur la mort et les convulsions produites par :			
la strychnine 0,8 mg/kg i. v.	300 φ	15 A	1000 A
la nicotine 1,5 mg/kg i. v.	300 φ	6 A	3000 A
la picrotoxine 7,5 mg/kg i. v.	300 φ	40 A	4000 A
la métrazol 40 mg/kg i. v.	300 φ	10 A	100 A
les accès audiogéniques ([6])	100 A	5 A	300 A

A, antagonisme; S, synergisme; φ, sans effet

Ces observations montrent que si la réserpine possède une forte action sédative — mesurée par exemple par l'inhibition des réflexes posturaux — elle ne dépend pas des mêmes régulations neuro-végétatives que le phénobarbital et le NaBr. En outre, elle inhibe toute une série de stimulations psychomotrices qui

([4]) J. Tripod, H. J. Bein et R. Meier, *Arch. internat. Pharmacodyn.*, 1953, sous presse.

([5]) F. Gross, J. Tripod et R. Meier, *J. Suisse Méd.*, 81, 1951, p. 352.

([6]) J. Cheymol, *Actualités pharmacologiques*, II, 1950.

sont renforcées par le phénobarbital ou à plus hautes doses par le NaBr, la scopolamine étant cependant toujours inhibée. Enfin, elle est quasi-inactive contre différents types de convulsions centrales contre lesquelles le phénobarbital et, à un degré moindre, le NaBr, sont actifs. Elle est aussi inactive contre l'électrochoc. Le comportement de la réserpine est donc très différent de celui d'autres sédatifs et montre par là-même une action particulière sur certains substrats qui influencent, si ce n'est directement tout au moins par voie réflexe, certaines activités du systèmes nerveux central.

La réserpine produit donc un myosis, une hypothermie et surtout une sédation et une inhibition centrale. Ces dernières manifestations, symptômes de points d'attaque particuliers au niveau du système nerveux central, diffèrent de ceux de sédatifs connus. L'ensemble des effets centraux de la réserpine se rapproche par contre d'un syndrome décrit par Hess ([7]) lors de la stimulation de certains substrats diencéphaliques.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Recherches sur le mécanisme du phénomène de Shwartzmann.* Note de MM. **Jean Verge** et **Alain Paraf**, présentée par M. Gaston Ramon.

En 1928 Shwartzmann constate que, si l'on injecte des produits microbiens — colibacilles par exemple — dans la veine d'un lapin qui a reçu sans incident 24 h auparavant une injection intradermique du filtrat de cette même culture, on voit apparaître au bout de quelques heures au niveau de la peau ainsi préparée une réaction hémorragique intense aboutissant généralement à la nécrose.

Frappés par l'analogie des lésions hémorragiques décrites par Sanarelli, Shwartzmann, Reilly et H. Selye, nous nous sommes demandés si les phénomènes allergiques type Sanarelli-Shwartzmann ne se déroulaient pas selon un mécanisme s'apparentant par certains points aux syndromes de Reilly et de Selye.

Nous nous sommes d'abord attachés à l'étude du phénomène de Shwartzmann plus simple, d'évolution moins sévère, permettant de suivre avec plus de précision l'intensité de la réaction et provoquant enfin une lésion locale immédiatement accessible.

Notre hypothèse de travail fut que, pour reproduire un phénomène analogue à celui décrit par Shwartzmann, deux facteurs sont indispensables : irritation du derme d'une part et d'autre part intervention du système hypophyso-surrénalien.

Dans une première expérience cinq lapins mâles ou femelles, pesant entre 1800 et 2 500 g subissent le traitement suivant :

([7]) *Helv. Physiol. Acta*, 1947, Suppl. IV.

Épilation des flancs; scarifications de profondeur variable au niveau des régions préalablement épilées; injections intraveineuses, après un délai de 24 h, de doses d'ACTH allant de 2 à 5 et à 10 unités.

Aucune réaction ne se produit, hormis une légère congestion des traits de scarification.

Dans une seconde expérience où les traits de scarification sont remplacés par une injection intra-dermique de sérum physiologique, nous observons la même absence de réaction.

Dans une troisième expérience, l'injection de sérum physiologique est remplacée par l'injection, en six points du derme, de 1 cm³ d'une culture de colibacilles âgée de 8 jours et filtrée sur bougie Chamberland L_3.

Ici, les résultats sont éloquents : dès la troisième heure qui suit l'injection d'hormone hypophyso-corticotrope, nous observons l'apparition de phénomènes hémorragiques au niveau du derme préalablement injecté avec la culture filtrée de colibacille. Ces lésions apparaissent sur tous les animaux, mais avec une intensité variable quant à leur aspect et à leur étendue, allant de la tache hémorragique à la nécrose et à l'escarification.

Le tableau suivant résume nos expériences :

Numéro du lapin.	ACTH.	Lapins scarifiés.	Lapins recevant S. P. par voie intradermique.	Lapins recevant de la toxine colibacillaire par voie intradermique.
1 (mâle)......	10 unités	–	–	++
2 (mâle)......	5 –	–	–	+++ et nécrose
3 (fem.)......	5 –	–	–	++++ et nécrose
4 (mâle)......	2 –	–	–	+++ et nécrose
5 (fem.)......	2 –	–	–	++

Des expériences en cours nous montreront si le phénomène de Swhartzmann est dû à l'action du système hypophyso-surrénalien sur le système réticulo-endothélial irrité, peut-être par une substance du genre de l'histamine ou de l'acétylcholine.

Conclusions. — Il est possible de reproduire le phénomène de Shwartzmann par inoculation intradermique de toxine colibacillaire suivie, après un intervalle de 24 h, d'une injection d'ACTH par voie veineuse.

CANCÉROLOGIE. — *Sur le métabolisme des hydrocarbures cancérogènes.* Note (*) de M. **Bernard Pullman** et Mme **Jeanne Baudet**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

En admettant que le nuage électronique d'un hydrocarbure aromatique, accroché à la cellule par la région K, prend une configuration *ortho*-quinonique, on en déduit une activation de la région métaboliquement réactive pour les attaques électrophiles. Les calculs s'accordent avec l'hypothèse d'une perhydroxylation par l'intermédiaire d'un époxyde.

(*) Séance du 15 février 1954.

Une des caractéristiques particulières de la perhydroxylation métabolique des hydrocarbures aromatiques est qu'elle ne s'effectue ni sur la région L ni sur la région K de ces hydrocarbures mais sur une région de réactivité tout à fait secondaire que nous nommerons désormais *région* M (*fig.* 1) (¹). Boyland (¹) attribue ce phénomène au fait que la région K, étant engagée dans un complexe d'addition avec un élément cellulaire, est indisponible et que d'autre part la formation de ce complexe provoque une activation réactionnelle de la région M.

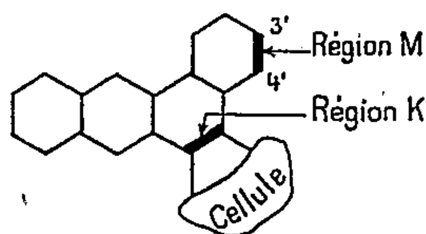


Fig. 1.

La valeur de cette hypothèse serait nettement accrue si l'on pouvait montrer que la formation d'un complexe entre l'hydrocarbure et la cellule, à travers la région K, produit effectivement une activation de la région M vis-à-vis de certaines réactions. Remarquons tout d'abord que contrairement à la suggestion de certains auteurs (²) on ne peut pas rendre compte d'une telle activation en utilisant pour la description du complexe la représentation simple qui comporte la saturation de la région K. Dans une telle représentation le fragment conjugué résiduel serait, par exemple dans le cas du benzo 1.2 anthracène, un β-phénylnaphtalène. Or, il est évident que tous les centres réactionnels du β-phénylnaphtalène seront plutôt sur le noyau naphtalénique que sur le phényle (*fig.* 2).

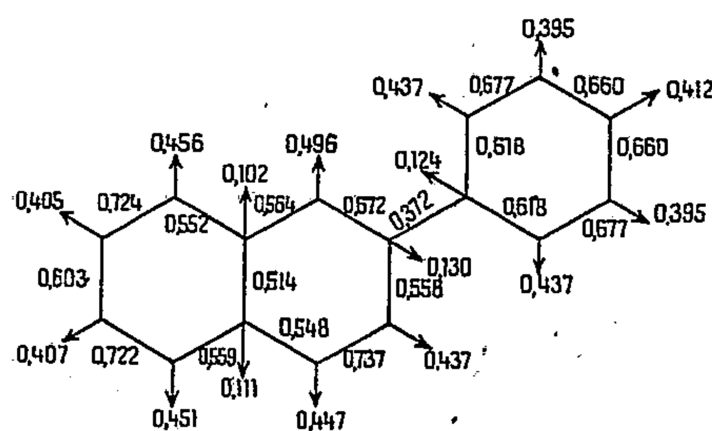


Fig. 2. — Indices de liaison et de valence libre dans le β-phénylnaphtalène. (Les charges sont unitaires sur tous les carbones.)

Une image plus plausible consiste à admettre un étalement partiel des électrons π de l'hydrocarbure sur les liaisons qui le réunissent à la cellule. Ces

(¹) Pour des comptes rendus généraux *voir* E. BOYLAND, *Biochem. Soc. Symp.*, 5, 1950, p. 40; A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Advances Cancer Res.*, 3, 1955 (sous presse).

(²) P. DAUDEL et R. DAUDEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 349.

liaisons acquéreraient ainsi un certain indice mobile, *l'ensemble du nuage électronique de l'hydrocarbure prenant une configuration sensiblement quinonique*. Les résultats d'un calcul assimilant le nuage électronique de l'hydrocarbure, *une fois celui-ci accroché à la cellule*, à une *ortho*-quinone sont donnés dans la figure 3 (3).

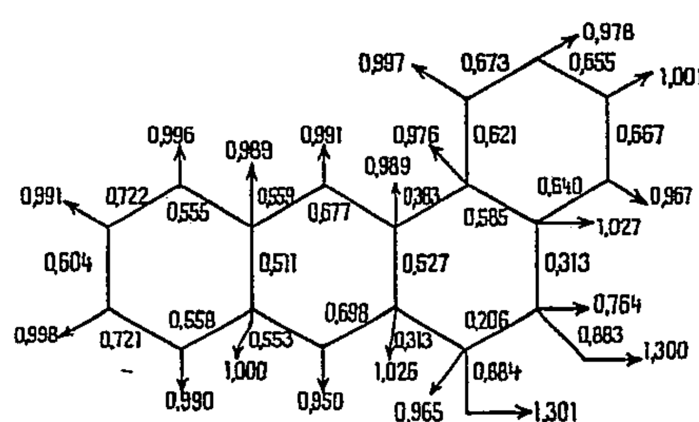


Fig. 3. — Indices de liaison et charges électriques dans la benzanthracènequinone-3-4. (Les valences libres des carbones peuvent s'obtenir en soustrayant de 1,732 la somme des indices des liaisons adjacentes.)

On constate que, dans un tel système, la plus forte concentration des charges se trouve sur le carbone 3' du cycle benzanthracènique, donc sur la région M (4). Selon toute probabilité ce carbone devrait donc constituer le centre d'attaque pour des réactifs électrophiles (5).

Ces résultats indiquent qu'une perhydroxylation métabolique par des radicaux OH est peu probable car une telle réaction se produirait plutôt sur la région L, dont les carbones conservent la plus grande valence libre. En revanche ils apportent un appui à l'hypothèse d'une formation intermédiaire d'un époxyde puisqu' une telle réaction peut être provoquée par des agents électrophiles tels que les peracides. L'attaque primaire ayant lieu en 3', l'époxyde se formera sur la liaison 3'-4' plutôt que sur la liaison 3'-2', la première ayant le plus grand indice mobile. L'hydrolyse enzymatique de cet époxyde donnera le *trans*-diol. Sa déshydratation conduira au dérivé hydroxylé en 4', le carbone 4' ayant dans le système original une valence libre supérieure à celle du carbone 3' (6).

Une étude expérimentale de la réactivité des *ortho*quinones serait utile pour vérifier les indications du calcul.

(3) Les paramètres utilisés dans ce calcul viennent d'une étude des systèmes quinoniques par G. Berthier, B. Pullman et J. Pontis, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 367.

(4) En négligeant, naturellement, les carbones binucléaires.

(5) Le même résultat se conserve si, au lieu d'admettre une migration partielle des charges de l'hydrocarbure vers la cellule, on suppose une migration en sens inverse.

(6) Selon un mécanisme indiqué par G. M. Badger, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2497. *Voir* aussi B. Pullman et A. Pullman, *Les Théories Électroniques de la Chimie Organique*, Masson, Paris, 1952.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *La lipodiérèse pulmonaire au cours de l'œdème pulmonaire aigu adrénalinique expérimental.* Note (*) de M. **Maurice Bariéty** et Mlle **Denyse Kohler**, présentée par M. Léon Binet.

Les lipides totaux diminuent considérablement dans le parenchyme pulmonaire du Lapin au cours de l'œdème aigu du poumon provoqué par l'injection endoveineuse d'adrénaline. Cette lipodiérèse est en raison directe de l'intensité de l'œdème, mesurée par l'augmentation du poids des poumons.

L. Binet et ses élèves [1] ont montré que le taux des lipides pulmonaires diminuait notablement chez le Chien au cours de l'œdème aigu du poumon provoqué par l'inhalation de chlore ou de vapeur d'eau bouillante. Cette diminution est bien due à une destruction; on ne retrouve les lipides ni dans la spume, ni dans les liquides de perfusion. Diverses considérations amènent les auteurs à penser que cette lipodiérèse intervient dans l'augmentation de perméabilité des parois capillaires pulmonaires, facteur essentiel de l'œdème.

Nous avons étudié la disparition des graisses du poumon dans un autre œdème pulmonaire, déterminé chez le Lapin par l'injection endoveineuse d'adrénaline. On trouvera ailleurs [2] la description des méthodes de production de cet œdème et de la technique d'extraction et de dosage des lipides. Nous rapportons ici l'essentiel de nos résultats.

I. Dans une première série d'expériences, nous avons mesuré comparativement la teneur moyenne des poumons en lipides totaux chez huit jeunes lapins mâles d'environ 2 kg, dont quatre étaient pris comme témoins et quatre autres avaient reçu une injection endoveineuse léthale de 400 μg/kg de chlorhydrate d'adrénaline, déterminant un œdème pulmonaire d'emblée mortel. Les résultats sont consignés dans le tableau I; le poids des lipides est exprimé en milligrammes et rapporté à 1 g d'extrait sec de tissu pulmonaire.

Tableau I.

Œdème mortel par injection i-v. d'adrénaline.

	Poumons	
	œdématiés.	témoins.
Lipides par gramme d'extrait sec (moyenne de 4 lapins)...	89	185

Le taux des lipides totaux du parenchyme pulmonaire est beaucoup

(*) Séance du 15 février 1954.

(1) L. Binet, F. Bourlière et P. Tanret, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 103.

(2) D. Kohler et M. Barbe, *J. Physiol.* (à paraître).

moins élevé chez les lapins morts d'œdème pulmonaire aigu adrénalinique que chez les témoins.

II. Dans une seconde série d'expériences, nous avons dosé les lipides pulmonaires chez des lapins dont la réaction œdémateuse à l'adrénaline avait été diversement modifiée par l'administration préalable de différents agents pharmacodynamiques, tous vasodilatateurs pulmonaires (²). L'intensité de l'œdème est assez exactement mesurée par l'augmentation du poids des poumons; nous l'avons classée en quatre catégories par la notation « œdème +, ++, +++, ++++ », fondée en outre sur l'augmentation du volume des poumons, leur turgescence, le nombre et l'étendue des suffusions hémorragiques, l'abondance de la spume. Les moyennes de nos résultats sont réunies dans le tableau II; le poids moyen des poumons à l'autopsie est exprimé en grammes et le taux moyen des lipides en milligrammes et rapporté à 1 g d'extrait sec de tissu pulmonaire.

TABLEAU II.

Doses variées d'adrénaline et de divers vasodilatateurs.

Intensité de l'œdème.	Poids moyen des poumons.	Taux moyen des lipides.
Pas d'œdème (6 lapins)	11,5	72,5
Œdème + (6 lapins)	14,3	29,6
» ++ (2 »)	17	10,3
» +++ (4 »)	28	7
» ++++ (4 »)	42	5,2

La diminution des lipides est en raison directe de l'intensité de l'œdème. De plus, l'administration d'agents pharmacodynamiques vasodilatateurs pulmonaires, préalablement à l'adrénaline, abaisse déjà notablement le taux des lipides du poumon en dehors de toute production d'œdème, par rapport aux témoins (*cf.* tableau I). Ce dernier fait joue peut-être un rôle dans la sensibilisation à l'œdème pulmonaire adrénalinique par certains agents vasodilatateurs, que nous avons souvent signalée.

Ainsi, dans un œdème du poumon très différent de celui qu'ont étudié L. Binet et ses collaborateurs, avec un mode opératoire et une technique d'extraction et de dosage des lipides également différents, nous retrouvons le même phénomène de lipodiérèse pulmonaire.

A 16 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 30 m.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er MARS 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur RENÉ BARTHÉLEMY,

par M. CAMILLE GUTTON.

Notre regretté confrère **RENÉ BARTHÉLEMY** est né à Nangis, Seine-et-Marne, en 1889; il a été élu à l'Académie des Sciences, le 18 mars 1946. Il était ingénieur en chef du Centre expérimental de Télévision à Montrouge.

Il a commencé ses études à Orléans, les a continuées à l'École spéciale de Mécanique et d'Électricité, puis à l'École Supérieure d'Électricité. Ces écoles le destinaient à l'Industrie. Son goût pour la conception d'appareils et pour leur réalisation le fit entrer dans un Service d'études, où débuta une carrière scientifique, remarquablement remplie, et que ne devaient pas interrompre les pénibles souffrances d'une maladie qui l'atteignit quelques années plus tard et dont il ne devait pas guérir. Cette maladie, qui avait débuté deux ans après son mariage, ne lui permettait de se déplacer qu'avec des cannes ou des béquilles et l'obligeait souvent à rester étendu. Son état s'est continuellement aggravé et, depuis deux ans, il a enduré de terribles douleurs. Il les a supportées avec le plus grand courage; il est resté un homme aimable, de commerce agréable et Mme Barthélemy m'a écrit récemment que son exceptionnelle endurance était encore plus admirable que ses travaux scientifiques. Avant que la maladie ne l'arrête définitivement, il fréquentait avec assiduité son laboratoire. Malgré la difficulté de ses déplacements, il aimait beaucoup venir à nos séances, car son amitié pour ses confrères était très grande. L'émouvante lettre par laquelle il a fait ses adieux à l'Académie en témoigne.

Les nombreux travaux scientifiques et industriels de René Barthélemy ont eu de fort utiles conséquences. A 22 ans, il a débuté dans les labora-

toires de M. Meylan et de M. Grasset à la Compagnie des Compteurs. Il y a créé un fréquencemètre à champ tournant et divers appareils de mesure; c'est après quelques années d'études de laboratoire qu'il est venu à la radioélectricité. De 1910 à 1912, sous les ordres du commandant Ferrié, il participe à l'installation et à l'exploitation du poste de la Tour Eiffel et y étudie, avec notre ancien confrère Bethenod, l'alternateur à fréquence musicale du poste à étincelles. Durant la guerre de 1914, il installe des postes de T.S.F. aux Armées de Lorraine, invente des chargeurs d'accumulateurs, étudie la téléphonie entre les trains en marche et les stations; puis, envoyé à Paris à la radiotélégraphie militaire, il y retrouve le colonel Ferrié et s'occupe du contrôle en usine des appareils de T.S.F. destinés aux Armées.

Vers 1930, les premiers essais de télévision par les anciens procédés mécaniques montraient les très grandes difficultés à surmonter. Barthélemy entreprit de les résoudre et obtint, en 1931, de remarquables résultats, lors d'une séance de télévision à l'École d'Électricité. Puis naquirent les méthodes électroniques universellement en usage aujourd'hui : notre Confrère fut en France leur principal initiateur. Jamais technique plus délicate n'a fait appel à une science plus profonde dans tous les domaines de la physique et pour faire saisir les mérites de Barthélemy, il est utile de rappeler la solution actuelle, purement électronique, du problème de la télévision.

Une image de la scène à transmettre est projetée par une lentille sur une plaque, dite *mosaïque*, constituée par d'innombrables éléments sensibles à la lumière et susceptibles, lors de leur éclairement de fournir de très faibles courants lorsqu'ils sont atteints par des rayons cathodiques. Vingt-cinq fois par seconde, on balaie, le long de lignes parallèles, la surface de l'image avec un faisceau très délié d'électrons cathodiques. Il en résulte un très faible courant, dont les variations d'intensité suivent les variations d'éclairement des divers points de l'image. Après amplification, on fait agir ces courants sur les ondes émises par une antenne radiotélégraphique. A la station d'arrivée, une autre antenne reçoit ces ondes, les courants issus de l'image de départ sont reproduits. On les fait alors agir sur l'intensité d'un faisceau cathodique qui balaie la surface d'un écran fluorescent, récepteur sur lequel l'image de départ se trouve reproduite. Il est bien évident qu'il faut, à l'arrivée et au départ, un synchronisme parfait du balayage des écrans; on l'obtient par l'envoi de signaux très brefs à la fin de chaque ligne et à la fin de chaque exploration complète de l'écran par les électrons.

On se rend bien compte que la fabrication de la mosaïque sensible, le réglage parfait des signaux de synchronisation, l'obtention à la réception d'un éclairement suffisant, la transmission correcte des signaux, sont

autant de problèmes dont la solution a nécessité, de la part de Barthélemy, une très grande faculté d'invention et une très grande habileté.

Le poste de T.S.F. qui transmet les variations très rapides du courant doit utiliser de très courtes longueurs d'onde et son établissement pose lui-même de délicats problèmes.

Barthélemy les a résolus et même au delà de ce qui était nécessaire, car il est arrivé à balayer plus de 1000 lignes sur la surface de l'image et à obtenir de ce fait une grande netteté. Il a étudié aussi avec succès la projection des images sur des écrans assez grands et assez lumineux pour être visibles dans une vaste salle.

Commençant toujours par étudier au laboratoire les problèmes qui se posaient, il a, en particulier, analysé avec beaucoup de soin tout ce qui se passait dans l'appareil d'émission, dit *iconoscope*, et a ainsi pu, à la construction, éliminer tous les phénomènes secondaires qui peuvent en affecter le fonctionnement correct. C'est lui qui a aidé l'administration française des P.T.T. à établir d'excellentes stations de télévision.

Notre Confrère a publié ses travaux dans les *Comptes rendus* de l'Académie et dans les revues d'électricité et de télégraphie. Il est titulaire de nombreux brevets dont le premier est de 1913, il avait à peine 20 ans. Son œuvre considérable pourrait paraître incompatible avec ses perpétuelles souffrances, mais son très grand courage l'a soutenu et il est arrivé à fournir une immense somme de travail.

René Barthélemy laisse une veuve et un fils; nous les prions de recevoir, avec nos condoléances, l'assurance que notre regretté Confrère laisse, à l'Académie, le souvenir d'un très courageux chercheur, d'un savant ingénieux et habile, d'un ami fidèle et estimé.

ÉLECTROCHIMIE. — *Quelques remarques sur les courbes électrocapillaires.* Note (*) de Mme **Geneviève Darmois** et M. **Eugène Darmois**.

1. Nous rappelons les principes classiques de l'électrocapillarité. L'équation de Lippmann s'écrit

$$\sigma = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial E}\right)_S, \tag{1}$$

σ, densité électrique superficielle; γ, tension interfaciale; E, différence de potentiel appliquée. On a donné depuis Lippmann (1873) des démonstrations différentes de la sienne; personne ne conteste l'équation (1).

La suite du raisonnement introduit la capacité C de la double couche par

(*) Séance du 15 février 1954.

centimètre carré. On écrit

(2) $\sigma = C\,\Delta\psi$ ($\Delta\psi$, chute de potentiel dans la couche double),

E est appliquée généralement avec une électrode de référence, par exemple l'électrode au calomel. On peut donc poser

(3) $$E = A + \Delta\psi,$$

où A est une constante.

En égalant les deux valeurs (1) et (2) de σ, on a

(4) $$\frac{\partial\gamma}{\partial(\Delta\psi)} = - C\,\Delta\psi.$$

Si C *est supposée constante*, on peut intégrer (4), ce qui donne

$$\gamma = - \frac{C}{2}(\Delta\psi)^2 + C'.$$

Soit

(5) $$\gamma = - \frac{C}{2}(E - A)^2 + C'.$$

La courbe $\gamma = f(E)$ est la parabole classique.

Au sommet de la parabole, γ est maximum et $\sigma = 0$. Le résultat $\sigma = 0$ est admis sans conteste. D'après (2), si $C \neq 0$, on a aussi $\Delta\psi = 0$. C'est d'ailleurs ce qu'on a supposé dans toutes les recherches relatives au « potentiel zéro ».

2. Or, la capacité C est loin d'être constante. La figure 1 reproduit par exemple la marche de C en fonction de E dans le cas d'une solution 10^{-3}N de HCl. Les deux paliers marqués C_- et C_+ correspondent respectivement à l'adsorption sur le mercure du capillaire d'ions Cl^- et d'ions H^+. Les deux valeurs des (C) sont $C_- = 40\,\mu F$ et $C_+ = 18\,\mu F$. L'un de nous a déjà fait remarquer [1] que les ions qui s'adsorbent sont certainement hydratés et de façon différente, les ions H^+ plus que les ions Cl^-. En employant la formule d'électrostatique $C = (\varepsilon/4\pi\delta)$ (ε, constante diélectrique; δ, distance de la couche d'ions adsorbés à l'électrode), on voit que, si C est donné, on connaît seulement le rapport ε/δ. Les deux valeurs sont respectivement $(\varepsilon/\delta)_+ \cong 2.10^8$; $(\varepsilon/\delta) = 4,5.10^8$. ε pour l'eau pure est environ 80 à la température ordinaire; $\varepsilon = 1$ pour le vide. Quelle est la valeur de ε dans la couche double ? Helmholtz semble avoir adopté $\varepsilon = 1$; pour l'adsorption d'ions H^+, on aurait alors $\delta = 0,5.10^{-8}$ cm environ ou $\delta = 0,5$ Å; pour celle d'ions Cl^-, $\delta = (1/4,5)$ Å; ces valeurs ne peuvent convenir; le rayon de l'ion Cl^- « sec » étant 1,8 Å, le δ correspondant devrait être au moins égal à cette valeur. L'hypothèse $\varepsilon = 80$ donne ensuite respectivement 40 Å et 17,7 Å dans les deux cas, ce qui supposerait un matelas d'eau important entre les ions et l'électrode. La vérité doit

(1) G. Sutra, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 673.

être entre les deux. $\varepsilon = 1$ s'appliquerait pour les ions secs, $\varepsilon = 80$ pour une couche d'eau importante entre l'ion et l'électrode. Autrement dit, ε *augmente avec* δ. Le fait que ε/δ est à peu près constant pour les deux paliers veut dire probablement que l'hydratation des ions adsorbés varie avec E. Le sens est

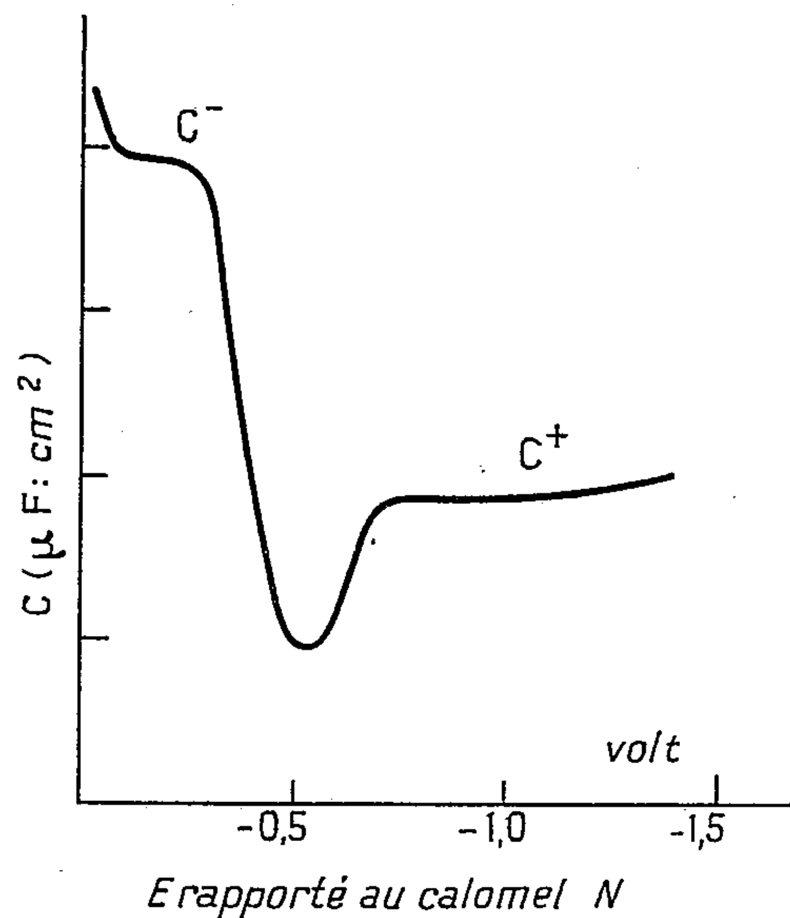


Fig. 1.

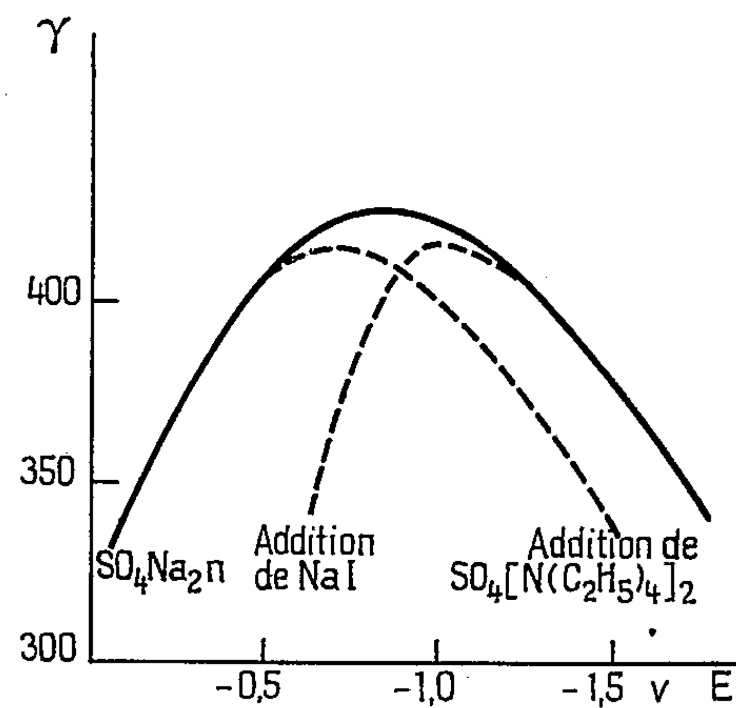


Fig. 2.

facile à prévoir; quand E devient plus négatif, on fixe plus énergiquement les ions + à l'électrode, ils sont moins hydratés; même remarque pour les potentiels plus positifs et les ions —. Le palier correspondrait à une constance approchée du quotient ε/δ, l'ion moins hydraté s'approchant davantage de l'électrode.

3. On peut donner aux considérations précédentes un aspect un peu plus quantitatif. Dans la figure 1, le palier C_- finit vers $E = -0,3$; le palier C_+ commence vers $E = -0,7$ V; les deux paliers sont situés de part et d'autre du potentiel zéro ($\sigma = 0$). A cause de la formule (3), les deux $\Delta\psi$, qui sont de signe contraire, doivent avoir pour somme en valeur absolue 0,4 V. Chacun d'eux est par conséquent de l'ordre de grandeur de 0,2 V. Appelons S_+ la surface occupée par un ion + sur le mercure; la densité $\sigma = e/S_+$ (e, charge d'un ion).

On a donc, pour les ions H^+,

$$\frac{e}{S_+} = 18.9.10^{-5}\frac{0,2}{300}, \qquad \text{d'où} \qquad S_+ = \frac{3.4,\ 8.10^{-10}}{32\,400} = \frac{144\,000}{324}\,10^{-16}\ \text{cm}^2.$$

Si cette surface est celle d'un carré de côté a, on aura $a \cong 21.10^{-8}$ cm $= 21$ Å. Rappelons que le diamètre d'une molécule d'eau est 2,8 Å; les ions H^+ sont

donc séparés les uns des autres par beaucoup de molécules d'eau. Du côté —, en admettant aussi $\Delta\psi = 0,2$ V, le même calcul donne $S_- = 200$ Å^2 c'est-à-dire $a_- = 14,1$ Å. Dans cette hypothèse d'un $\Delta\psi$ commun aux deux ions, les surfaces occupées sont dans le rapport inverse des capacités, soit 2,22.

On peut évidemment essayer d'autres hypothèses que celle d'une égalité des $\Delta\psi$, par exemple imaginer que les ions sont fixés sur les deux électrodes par des forces égales, ou plus grandes pour l'ion plus hydraté, etc. Il est prudent de s'en tenir aux calculs élémentaires précédents.

Le palier pour H^+ s'étend jusqu'à $E = -1,3$ V environ, ce qui donnerait pour ce point un $\Delta\psi$ de 0,8 V; le même calcul que ci-dessus donne pour S_+ une surface quatre fois plus petite, soit 111 Å^2 et un a deux fois plus petit, soit 10,5 Å. On voit la grosse diminution d'hydratation d'un bout à l'autre du palier.

D'après le schéma que nous avons donné dans des travaux antérieurs pour l'ion H^+ (proton encagé), le δ pour cet ion ne devrait pas descendre au-dessous de 2 Å. Comme $\varepsilon/\delta = 2.10^8$, la valeur $\delta = 2$ Å donne $\varepsilon = 4$.

4. On a beaucoup publié au sujet des additions d'ions « capillairement actifs » comme par exemple l'ion I^- ou l'ion $N(C_2H_5)_4^+$. La figure 2 reproduit les courbes électrocapillaires pour SO_4Na_2n et pour les additions 1/100 n de NaI d'une part, $SO_4[N(C_2H_5)_4]_2$ d'autre part. La courbe pour SO_4Na_2 pur est tracée en traits pleins, les deux autres en pointillé pour la partie qui ne coïncide pas avec la courbe de SO_4Na_2. Celle-ci est à peu près parabolique; les deux autres sont dissymétriques; leur sommet est déplacé de part et d'autre du sommet de la courbe de SO_4Na_2. Les traités d'électrochimie, même les plus modernes, pour expliquer ce comportement, sont forcés d'imaginer une triple couche adsorbée. L'explication est beaucoup plus simple si l'on tient compte de l'hydratation des ions. D'abord, dans les parties communes, c'est le même ion qui est adsorbé sur le mercure, à savoir SO_4^{--} à gauche, Na^+ à droite.

D'après les travaux de l'un de nous ([2]), les ions SO_4^{--} et Na^+ sont hydratés. Dans les parties pointillées, à gauche il faut admettre une adsorption préférentielle de I^-, à droite une de $N(C_2H_5)_4^+$. Dans le même travail ([2]), on a montré que les ions I^- et $N(C_2H_5)_4^+$ sont beaucoup moins hydratés que SO_4^{--} et Na^+; leur adsorption est donc plus facile. Cela veut dire que $N(C_2H_5)_4^+$ s'adsorbera pour des potentiels négatifs plus petits que Na^+ et que I^- s'adsorbera pour des potentiels moins positifs. Prenons par exemple ce dernier cas; si on veut garder une partie de la théorie classique, il faut admettre que les deux moitiés de la courbe correspondent à des capacités C différentes. En fait SO_4^{--} plus hydraté doit avoir un C plus faible que I^- dont les ions peuvent venir à la

([2]) G. Sutra, *Thèse de doctorat* (*J. Chim. Phys.*, 43, 1946, p. 189 et 279).

rigueur en contact. Dans la formule $\gamma = -(C/2)(E-A)^2 + C'$, pour γ donné, si C diminue, E — A doit augmenter en valeur absolue, d'où le glissement du sommet vers la droite.

ÉCONOMIE RURALE. — *Bilan et enseignement de l'épizootie aphteuse.* Note de M. **Gaston Ramon.**

A différentes reprises [1], nous avons entretenu l'Académie des Sciences, de l'épizootie de fièvre aphteuse qui a débuté en Europe il y a trois ans et qui est l'une des plus graves que ce continent ait eu à subir [2]. Nous voudrions, aujourd'hui, dresser le bilan à ce jour, de cette épizootie et en tirer des enseignements propres à permettre d'en éviter le retour.

Eu égard à l'épizootie aphteuse et aux moyens de lutte employés contre elle au cours de ces dernières années, on peut distinguer deux groupes de pays.

Dans le premier groupe, on peut classer la Grande-Bretagne, la Norvège, la Suède, la Suisse, auxquelles nous ajouterons le Canada, qui ont mis en œuvre le système de prophylaxie reposant sur l'application judicieuse et stricte des règlements sanitaires et sur l'usage de mesures telles que l'*abattage* des animaux atteints ou contaminés dans les foyers aphteux. Par « foyers », on entend la ferme, l'exploitation, touchée par la maladie.

Dans le deuxième groupe, on peut faire entrer les pays comme l'Allemagne, la Belgique, le Danemark, la France, l'Italie, etc. qui ont basé, avant tout, la lutte contre la fièvre aphteuse, sur la pratique de la *vaccination*.

Nous donnons dans un tableau, pour chacun des deux groupes et pour chaque pays, le nombre de foyers de fièvre aphteuse enregistrés pendant les quatre années 1950, 1951, 1952 et 1953, ainsi que le nombre des animaux — malades ou contaminés — abattus, dans le premier groupe, et celui des animaux des foyers touchés par la maladie dans le second [3].

Il ressort de l'examen de ce tableau que les pays appartenant au *premier groupe* ont pu éviter l'épizootie envahissante et ses désastreuses conséquences, en éteignant les foyers, dès leur éclosion, par l'abattage des animaux existant dans ces foyers et par l'application des

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 777, 1010 et 1106; 235, 1952, p. 333.

(2) En réalité, l'épizootie aphteuse a commencé à des moments différents suivant les pays. Dans la plupart d'entre eux, elle avait été précédée, dès l'année 1950, et même avant, d'un état enzootique pour les uns, ou de foyers simplement sporadiques pour d'autres.

On trouvera tous les renseignements concernant l'évolution de la fièvre aphteuse en Europe et ailleurs dans nos publications antérieures, *voir* notamment : *Bull. Off. internat. des Épizooties*, 34, 1950, p. 5; 36, 1951, p. 5; 38, 1952, p. 5; 40, 1953, p. 5; *Bull. Off. internat. des Épizooties*, 37, 1952, p. 102, 326, 439; 39, p. 263; *Comptes rendus*, *loc. cit.* et aussi dans un rapport détaillé *in Bull. Off. internat. des Épizooties* (sous presse).

(3) Ce bilan est établi d'après les statistiques relevées dans les Bulletins sanitaires officiels fournis périodiquement (en général deux fois par mois) par les différents pays.

mesures sanitaires. L'abattage empêche la multiplication du virus, sa propagation, l'apparition des variantes, etc. Pour l'ensemble de ces pays, les frais occasionnés par les atteintes de fièvre aphteuse pendant trois années, y compris les indemnités versées aux propriétaires des animaux abattus, peuvent être estimés à une dizaine de milliards de francs.

BILAN RÉCAPITULATIF DE LA FIÈVRE APHTEUSE
(années 1950-1951-1952-1953).

Premier groupe. — *Pays ayant mis en œuvre le système reposant sur l'application des règlements sanitaires et sur* l'abattage *immédiat des animaux malades ou contaminés.*

	Nombre total de foyers.	Nombre d'animaux (*) malades ou contaminés, *abattus.*
Grande Bretagne	657	97 041
Norvège	4	82
Suède	834	30 071
Suisse	445	10 526
Canada	29	1 734

Deuxième groupe. — *Pays dont la lutte contre la fièvre aphteuse a été basée, pour le principal, sur la pratique de la* vaccination.

	Nombre total de foyers.	Nombre d'animaux (*) des exploitations touchées par la maladie.
Allemagne	211 519	(non publié)
Belgique	61 592	1 494 055
Danemark	27 982	(non publié)
France	339 645	5 789 382
Italie	58 505	(non publié)

(*) Bovins, ovins, porcins.

Dans le même temps que les pays du premier groupe luttaient ainsi victorieusement et à relativement peu de frais contre la fièvre aphteuse grâce aux mesures prises, les pays du *second groupe* qui, pour différentes raisons, n'ont pas fait ou n'ont pu faire usage de ces mesures, ont payé un lourd, très lourd tribut à l'épizootie. Ainsi que nous l'avons dit nombre de fois, si la vaccination, base de la prophylaxie dans ces pays, a pu protéger momentanément et isolément certains troupeaux, elle n'a eu aucune influence sur l'évolution de l'épizootie qui a été la même, peut-être plus sévère encore, notamment en France (malgré 6 millions de vaccinations effectuées en 1952 chez les bovidés) que celle des épizooties antérieures alors que la vaccination n'existait pas. Comme en 1938-1939, par exemple, la courbe de l'épizootie actuelle, rapidement ascendante passe par un sommet puis offre une chute rapide, elle aussi; cependant on note depuis quelques semaines en Allemagne, en Belgique, en France, une légère recrudescence de la fièvre aphteuse. C'est que contrairement à l'abattage, la vaccination ne supprime pas le virus lequel, comme le feu qui couve, peut à chaque instant rallumer des foyers de maladie.

Dans les pays du second groupe, l'épizootie a entraîné des pertes considérables que l'on peut évaluer pour la totalité des pays ici cités, à plusieurs centaines de milliards de francs; ces pertes correspondant à un certain pourcentage de mortalité, à l'amaigrissement des animaux, à une diminution de la production du lait, aux avortements, à l'inaptitude tempo-

raire ou définitive au travail des bêtes de trait, etc. Rien que les dépenses dues à la pratique des vaccinations dans les pays du deuxième groupe ont été au moins aussi élevées que les frais occasionnés par l'ensemble des mesures prises dans les pays du premier groupe.

Il faut ajouter à ces pertes, les dommages résultant des perturbations, pendant plusieurs années, dans les transactions commerciales nationales et internationales. C'est ainsi que certains pays étrangers refusent d'acheter et d'importer du bétail de France, en raison de la fièvre aphteuse qui sévit en permanence depuis plusieurs années dans notre pays.

La comparaison entre les deux groupes de pays en ce qui concerne la lutte contre la fièvre aphteuse, montre l'éclatante et « bénéfique » supériorité du système de prophylaxie utilisé dans les pays du premier groupe, système basé essentiellement, répétons-le, sur l'abattage des animaux des foyers infectés et sur l'application rigoureuse des règlements sanitaires.

Le bilan que nous venons de dresser nous amène à recommander, aujourd'hui avec plus de force encore qu'hier, la mise en vigueur d'un tel système non seulement sur le plan national mais aussi sur le plan international.

Nous l'avons déclaré à de nombreuses occasions, on ne peut arriver à combattre avec succès les maladies infectieuses des animaux et spécialement les maladies contagieuses et épizootiques que grâce à la *collaboration internationale*; collaboration dans la recherche scientifique; collaboration dans la diffusion rapide des renseignements concernant principalement les épizooties; collaboration enfin dans l'établissement et dans l'application des mesures sanitaires.

Puisque tous les pays sont exposés aux attaques insidieuses ou brutales de l'ennemi « n° 1 » du bétail, il est indispensable, au lieu d'agir en ordre dispersé, de mener en commun le combat contre cet ennemi, avec des armes efficaces, afin de remporter plus vite et plus sûrement la victoire qui profitera à la collectivité humaine toute entière.

Il importe donc de s'inspirer de l'exemple des pays qui ont réussi à se préserver de l'épizootie aphteuse malgré les menaces plus ou moins fortes qui pesaient sur eux. Ainsi que nous l'avons dit dans nos publications antérieures, si en automne 1950 et en hiver 1950-1951, alors qu'il n'existait en Allemagne, et dans d'autres pays : la Belgique, le Danemark, la France, etc., qu'un tout petit nombre de foyers, on les avait éteints et si, de même, on avait éteint comme on l'a fait en Grande-Bretagne, en Norvège, en Suède, en Suisse, au Canada, les quelques foyers qui pouvaient éclore dans la suite, on aurait ainsi empêché la propagation du virus, l'apparition de variantes particulièrement malignes et l'on n'aurait pas à déplorer les catastrophes ruineuses qu'a entraînées, en Europe, pour l'agriculture, l'immense vague épizootique partie précisément d'Allemagne, au printemps de l'année 1951.

Ce qui n'a pu être réalisé dans le passé doit l'être dans l'avenir. Dès la constatation des tout premiers foyers de fièvre aphteuse, les différents pays d'un

même continent, liés par une *convention internationale* établie d'avance ([4]), doivent par une action concertée et simultanée, éliminer ces foyers en mettant en œuvre le système qui vient de faire à nouveau ses preuves. C'est d'ailleurs un système analogue qui a eu raison de la peste bovine en Europe, de la morve, de la rage, de la tuberculose des bovidés, etc. en divers pays.

Dès maintenant, une semblable action peut s'exercer très utilement. En effet, alors que l'épizootie est en forte régression, il convient d'éteindre les derniers foyers qui existent en Europe. Ce faisant, on préviendra les mouvements de flux et de reflux de la maladie et le retour offensif du fléau aphteux qui décime le bétail et qui, en provoquant des pertes considérables, atteint, désorganise fâcheusement l'économie rurale, nationale et mondiale.

Tel est le bilan de l'épizootie aphteuse qui vient de sévir durement en France en particulier et qui, si l'on n'y prend garde, peut exercer à nouveau ses ravages. Tels sont les enseignements qui découlent de l'examen de ce bilan et que nous signalons à l'attention des Pouvoirs publics de notre pays, comme nous l'avons fait déjà en 1952 ([5]), soutenu alors par un vœu unanime de l'Académie ([6]).

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Observations nouvelles sur la structure de la Mauritanie orientale*. Note (*) de M. **Théodore Monod**.

Le vaste territoire qui s'étend du Nord au Sud de la falaise de Chinguetti-Ghallaouya à celle de Tichitt et de Bir Zreigat à Oualata, de l'Ouest à l'Est de l'Adrar à l'Azaouad, est demeuré jusqu'ici peu connu et, faute de points d'eau, de pénétration difficile.

Les reconnaissances effectuées ces dernières années par les unités méharistes ont toutefois permis d'acquérir de ce no man's land une vue d'ensemble que mon récent trajet Ghallaouya-Aratane-Tagjouret-Oguilet en-Nemadi vient, sur divers points, compléter.

Du Primaire de l'Adrar à celui de l'Erg Chech et de Tichitt-Oualata, au Précambrien de l'Azaouad, au Continental intercalaire du Khnachich, sur environ 450 × 800 km, une nappe continue de sables occupe tout l'axe de la gigantesque cuvette d'Araouan.

Les altitudes décroissent de l'Ouest à l'Est : Teniaggouri (point culminant de l'Adrar), 830 m; Dhar de Chinguetti, 650-400 m; El Mrayer, 320 m; Araouan, 275 m; Taoudeni, 135 m. Entre les deux zones surélevées du

([4]) *Bull. off. internat. des Épizooties*, 39, 1953, p. 263.
([5]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 333.
([6]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 403.

(*) Séance du 15 février 1954.

Dhar Chinguetti et du Tagant une dépression Nord-Est-Sud-Ouest, gouttière synclinale axiale en partie occupée par l'Éodévonien gréseux et un Gothlandien argileux largement déblayé, s'abaisse à moins de 200 m vers le Sud-Ouest et se trouve plus ou moins envahie par la dune vive compacte (aklé).

La couverture arénacée de la cuvette ne laisse entrevoir son substratum que sur les bords de cette dernière. Ceux-ci sont en effet jalonnés : 1° au Nord-Est par le Primaire et le calco-gréseux hamadien de l'Erg Chech et, plus au Sud, par les Grès du Khnachich (Continental intercalaire) dont les derniers affleurements ont été observés vers 20° N-7° W (Sevenet); 2° au Nord par l'Ordovicien du Dhar (Grès de Chinguetti); 3° au Nord-Ouest par l'Ordovicien de l'Adrar (Grès de Zli et du Tamga, par exemple à Kidder où les deux termes affleurent); 4° à l'Ouest par l'Éodévonien et le Gothlandien (Tenemouj, Charania, Itilen, Bou Safia, Oguilet en-Nemadi, etc.); 5° au Sud-Ouest par l'Ordovicien des confins du Tagant et celui de l'Adafer; 6° au Sud par celui du Dhar de Tichitt-Oualata, surmonté par places de lambeaux de Gothlandien et d'Éodévonien.

Des observations récentes m'ont permis de noter les points suivants :

1° Présence à Aratane de grès à structure transverse (*cf.* Grès de Zli) sous des grès massifs (*cf.* Grès du Tamga) eux-mêmes surmontés, au Guelb el Makhsar d'un témoin sans doute Gothlandien-Dévonien : partout ailleurs dans la falaise Tichitt-Oualata, je n'ai pas retrouvé les quatre termes distingués dans l'Ordovicien de l'Adrar; il n'est donc pas impossible que la masse gréseuse principale, à partir du couronnement de la falaise, représente un Ordovicien non différencié. De Bir el Fouj, où affleure le sommet du complexe de base, jusqu'à Tagjouret il s'agit du même grès (*cf.* Grès de Chinguetti) : des affleurements gréseux isolés dans des trous de dune (Edh-Dhbeyat, etc.) ou en falaise (Greifat el Qoqri) représentent-ils un niveau supérieur (*cf.* Grès du Tamga) ? Ni les Grès d'Oujeft ni ceux de Zli n'ont été reconnus à l'Ouest de Tichitt.

2° Le Gothlandien typique à schistes bleu pâle papyracés, identifié par moi en 1934 aux Imoudelane, à El Glatt, Kedama, etc. et à l'Ouest d'El Makhrouga a été retrouvé, non fossilifère, dans la petite falaise de Dhoueir el Haddad sous un banc dur entièrement ferruginisé, scoriacé, traces probables d'un Éodévonien disparu; je l'ai entrevenu à Gleib Asfar sous les éboulis, toujours sous une couche ferrugineuse d'altération; à Gleib Dikel, il paraît représenté par des argiles roses et mauves sous un chapeau d'altération ferrugineuse (Éodévonien?); enfin, à Greifat les regs à plaquettes rouges surmontant les grès semblent témoigner de sa proximité, comme aux Sfeirat où les regs sont caractérisés par la grande abondance des débris d'hématite rouge en plaquettes.

3° A partir des Sfeirat, tous les grès observés : dans l'aklé d'Oguilet

(Brachiopodes), à Oguilet (Brachiopodes), à Achguig el Adham, à Bou Trefiya, aux Itilen, et jusqu'à l'extrémité Sud de la Tayaret des Ida ou El Haj m'ont paru éodévoniens (à tubulures et cupules); le Gothlandien n'est nulle part visible (comme il le devient plus à l'Ouest, au Sud de Niémilane), mais on le devine sous les versants ensablés et dans les dépressions, envahies par la dune, ouvertes par l'érosion à sa surface.

4° La partie centrale du synclinal (Gothlandien et Dévonien) se prolonge donc, plus ou moins visible encore, jusqu'à l'aklé d'Oguilet en-Nemadi pour disparaître plus à l'Est sous les sables en prenant probablement, à en juger par la situation des jalons connus au Sud-Est (Dhar Tichitt-Aratane) et au Nord-Est (Tinioulig) une très vaste extension en latitude.

Le manteau de sable de la cuvette est différencié en régions plus ou moins distinctes, souvent alignées en bandes sensiblement Nord-Est-Sud-Ouest, plus ou moins parallèles et que l'on peut grouper, dans la partie centrale, en trois ensembles :

1° Les « *benaig* » ou « écharpes » : Ouaran (série de bourrelets « vêtus » (*elb*, pl. *alab*) séparés par des vallées interdunaires rectilignes (*aïn*, pl. *aïoun*) et avec quelques cordons de sable vif (*silk*, pl. *slouk*) obliques par rapport à la chaîne principale, sur les flancs Sud-Est de celle-ci (80-110 km); Tassarat (ondulations plus ou moins irrégulières et presque nues) (10-25 km); Tamokrart (bande d'aklé venant effacer le système longitudinal *alab-aïoun* (20-40 km); Tweirat el Hamar (zone intermédiaire) et Ijafen (ou, au pl. : Ijafoun) (bande très comparable à l'Ouaran) (*alab*, *aïoun* et *slouk*) (35-50 km). Tassarat et Tamokrart paraissent disparaître au Nord-Est en avant des autres *benaig*.

2° Mréyyé : le dispositif rythmique longitudinal est indistinct, le pays est largement ondulé; orientation W-E sur 400-500 km (largeur augmentant d'Ouest en Est jusqu'à atteindre environ 200 km).

3° Confins Sud : compartiments juxtaposés, se succédant latéralement : sables ondulés avec quelques bras vifs dans l'Ouest (Adafer, Dhar Tichitt), puissant Aklé (Aklé Aouana) dans l'Est, passant à des dunes plus calmes (Araguib au Nord, Erigat au Sud et à l'Est).

Si le façonnement superficiel du sable est incontestablement dû au vent, dont les directions dominantes expliquent celles des systèmes dunaires rythmiques, tant longitudinaux que transversaux (ou obliques), on peut penser que ce travail de modelage s'est opéré sur un matériel localement préexistant et d'origine régionale. Le sable de la cuvette provient sans doute de la destruction des couches gréseuses primaires, par conséquent du Sud, de l'Ouest et du Nord. La mise en place des dépôts arénacés et leur « descente » vers l'Est a probablement commencé très tôt : on doit même se demander si le Continental intercalaire, installé vers l'Est en

contre-bas, n'aurait pas été, au moins partiellement, nourri par la Mauritanie plutôt que par le Sahara central.

Les *benaig* se terminent au bord Est de l'Adrar par de puissants aklés, l'Ouaran vers Marmat-Tarié, le Tassarat vers Gleibat Rjoul (Ijamren), le Tamokrart vers Oguilet en-Nemadi. On a voulu voir (Brosset) dans ces aklés une sorte de ressac poussé par un « courant « Nord-Est-Sud-Ouest et comparable au choc des vagues contre un obstacle. Si l'on tient compte des pendages du substratum, on songerait plutôt que, dans cette zone d'aklés marginaux, certains installés sur un glacis ne sont pas sans relations avec le relief de leur plancher et témoignent d'un conflit entre vent et pesanteur, alors que d'autres, par contre, seraient des sables « piégés » dans des dépressions du socle ouvertes, par exemple, sur de larges zones déblayées de Gothlandien schisto-argileux.

Les Tweirat el Hamar se termineraient vers Sfeirat Sofor, l'Ijafen vers Cheggat, le Mréyyé en pointe, coincé entre Ijafen et Adafer l-Abiodh, vers Hofrat Sardoun et Adouer Ou l-Lehmiyyé.

M. **Arnaud Denjoy** s'exprime ainsi :

Le second et le troisième fascicule de mon Ouvrage l'*Énumération transfinie*, dont ces subdivisions constituent le Livre II, sous le titre « l'Arithmétisation du transfini » avaient paru en 1952, au cours de l'été. Mon absence de Paris à ce moment avait fait que j'avais omis d'offrir à l'Académie l'hommage de cette partie de mon Ouvrage, dont j'ai récemment déposé les deux brochures finales sur le Bureau de nos réunions. Je répare cet oubli, en faisant la remise des sections dont j'ai en son temps analysé le contenu dans une suite de communications aux *Comptes rendus*.

M. **Louis Leprince-Ringuet** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Robert A. Mallet intitulé : *Aperçus de l'électronique française*, dont il a écrit la *Préface*.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Gabriel Foëx** est élu Correspondant pour la Section de physique générale, en remplacement de M. *Louis Néel*, élu Membre non résidant.

CORRESPONDANCE.

Il est fait hommage à l'Académie :

— par l'École supérieure de fonderie d'un buste en bronze à l'effigie de M. **Albert Portevin**, Membre de l'Académie, exécuté par MM. T. Brejnik, sculpteur et Jean Derdinger, Maître fondeur d'art;

— par Mme **Jean Ollivier** d'un portrait à l'huile de son aïeul **Claude Gay**, qui fut Membre et donateur de l'Académie, par Laemlein en 1846.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *L'Astronomie au jour le jour. Trente-sept causeries radiophoniques faites au Poste National*, par Paul Couderc, Jean-Claude Pecker et Evry Schatzman.

2° *Table* 902, publiée avec le concours du Service hydrographique de la Marine. Première partie. *Azimuts du Soleil, de la Lune et des étoiles de déclinaison inférieure à* 30° *entre les parallèles de* 70° *Sud à* 70° *Nord de* 10 *en* 10 *minutes de temps*.

3° Institut des Parcs Nationaux du Congo belge. Exploration du Parc National Albert. *Mission G. F. De Witte* (1933-1935). Fasc. 81.

4° Id. Exploration du Parc National de l'Upemba. *Mission G. F. De Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. Van Meel et R. Verheyen* (1946-1949). Fasc. 11, 20, 21, 22.

5° Id. *Animaux protégés au Congo belge et dans le territoire sous mandat du Ruanda-Urundi*, par S. Frechkop, en collaboration avec G. F. De Witte, J.-P. Harroy, E. Hubert, G. Nuyten. Introduction de V. Van Straelen. 4e édition.

6° Syndicat général de l'Optique et des Instruments de précision. *Annuaire* 1954.

7° Victor Thébault. Une série de Notes parues dans *Mathésis, Recueil mathématique à l'usage des Écoles spéciales et des Établissements d'instruction moyenne*, dans *The American mathematical monthly* et *Scripta mathematica*.

8° Service de la Recherche agronomique et de l'Expérimentation agricole, Rabat. *Étude des sols du périmètre irrigable des Beni Amir-Beni Moussa*.

9° Collection des travaux de l'Académie internationale d'Histoire des sciences. N° 8. *Actes du VIIe Congrès international d'Histoire des sciences. Jérusalem* (4-12 *août* 1953).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les séries de Neumann de variables réelles.* Note (*) de M. **Robert Campbell**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans deux précédentes Notes (1), j'ai donné et appliqué une méthode de calcul fournissant l'expression exacte, en termes finis de la somme partielle de Cesaro $\sigma_n(x)$ (ou de celle obtenue par un procédé de sommation équivalent, du type de Nörlund) du développement $\sum_0^\infty a_n \pi_n(x)$ d'une fonction $f(x)$ de variable réelle en série de polynomes orthogonaux $\pi_n(x)$ de type usuel, obtenant ainsi une formule généralisant directement à ces cas les sommes de Féjer des séries de Fourier.

L'objet de cette Note est de montrer que ce même procédé de calcul s'étend à d'autres sortes de séries ; j'en prends pour exemple la série de Neumann d'une fonction $\sum_0^\infty a_n J_n(x)$, en me plaçant dans la perspective de Webb-Kapteyn (2) (et non dans le cas où la fonction à développer est analytique). On sait qu'on a, alors, pour les coefficients a_n du développement de Neumann de $f(x)$ (3) :

$$(1)\qquad a_0 = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\, J_1(|t|)\, dt; \qquad a_n = n\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\, J_n(t)\, \frac{dt}{t}.$$

à condition que ces intégrales aient un sens. Tout d'abord la somme partielle ordinaire s'obtient exactement s'il est possible d'effectuer l'expression

$$(2)\qquad a_0 J_0(x) + \sum_1^n J_n(x) \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) J_n(t) \frac{dt}{|t|} = S_n(x)$$

c'est-à-dire, en fait, l'expression $\sum_1^n J_n(x) J_n(t)$. On part pour cela, de la formule de récurrence usuelle des fonctions de Bessel et l'on obtient, par l'artifice de calcul déjà employé pour les séries $\Sigma a_n \pi_n(x)$

$$(3)\qquad S_n(x) = \frac{x}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta_1 - \Delta_{n+1}) \frac{f(t)}{x-t} \operatorname{sgn} t\, dt, \qquad \text{où} \quad \Delta_n = J_n(x) J_{n-1}(t) - J_n(t) J_{n-1}(x).$$

Mais ici le résultat obtenu pour $S_n(x)$ se présente très différemment. On démontre facilement en effet que le second terme de $S_n(x)$, soit

$$\frac{x}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta_{n+1} \frac{f(t)}{x-t} \operatorname{sgn} t\, dt$$

(*) Séance du 15 février 1954.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 773 et 1092.

(2) *Messenger of Math.*, 33, p. 55 et 35, p. 122.

(3) Watson, *Theory of Bessel Functions*, p. 535.

tend vers zéro avec $1/n$ (x étant une valeur fixe n'intervenant pas dans la démonstration, et $f(t)$ étant supposée absolument sommable sur l'intervalle $(-\infty, +\infty)$).

On déduit de ce résultat que la somme de la série $\lim_{n\to\infty} S_n(x)$ représentera la fonction $f(x)$ à *la condition nécessaire* que $f(x) = T(x)$, équation intégrale qui s'écrit, après quelques transformations :

$$(4)\quad 2f(x) = \int_0^\infty \left[f(t)\,\frac{J_2(t)\,J_0(x) - J_2(x)\,J_0(t)}{x-t}\,dt + f(-t)\,\frac{J_2(t)\,J_0(x) + J_2(x)\,J_0(t)}{x+t} \right] dt$$

On trouve ainsi très simplement la condition nécessaire pour que la fonction $f(x)$ soit représentable par sa série de Neumann, c'est qu'elle satisfasse à l'équation intégrale (4). Ce fait, qui diminue considérablement l'intérêt de ces séries, avait été signalé par Kapteyn [1] dans le cas d'une fonction $f(x)$ impaire en x.

Si cette condition est satisfaite, on a alors $S_n(x) = f(x) + \varepsilon_n(x)$, $\varepsilon_n(x)$ étant connu exactement. D'une façon générale, pour la somme partielle $\tau_n(x)$ relative à un procédé de sommation quelconque, défini à partir des S_n, on aura $\tau_n(x) = f(x) + \omega_n(x)$.

Il existe un procédé particulier du type de Nörlund pour lequel la méthode précédente fournit $\omega_n(x)$ *exactement*.

Soit $\tau_n(x) = \sum_1^n \alpha_r S_r(x) / \sum_1^n \alpha_r$, la moyenne en question. Le calcul de $\sum_1^n \alpha_r S_r$ se ramène à celui de $\sum_1^n \alpha_r \Delta_r$. La méthode déjà employée pour les $\sum a_n \tau_n$ fournit des formes très simples pour ces quantités si les crochets s'expriment en fonction de J_r et de J'_r seuls. Comme

$$J_{r+1} = \frac{r}{x} J_r - J'_r \qquad \text{et} \qquad J_{r-1} = \frac{r}{x} J_r + J'_r$$

il en sera ainsi si $\alpha_{r+1} - \alpha_r$ est une constante par rapport à r et si $\alpha_{r+1} + \alpha_r$ est proportionnel à r, c'est-à-dire si $\alpha_r = (1/2)(r-1)$ [procédé équivalent au procédé (C, 1)].

On trouve ainsi pour cette somme

$$\tau_n^1(x) = f(x) + x \int_{-\infty}^{+\infty} \mu_n \frac{f(t)}{x-t} \operatorname{sgn} t \, dt.$$

avec

$$\mu_n = \frac{1}{n(n-1)} \left[\frac{n-1}{2} \Delta_n + \frac{x^2 - xt + t^2}{(x-t)^2} (\Delta_1 - \Delta_n) + \frac{xt}{2(x-t)} \{ H_1 + \overline{H}_1 - H_n - \overline{H}_n \} \right],$$

où

$$H_n = J'_n(t)\,J_{n-1}(x) - J_n(x)\,J'_{n-1}(t) \qquad \text{et} \qquad \overline{H}_n = J'_n(x)\,J_{n-1}(t) - J_n(t)\,J'_{n-1}(x).$$

---

[1] Art. cité.

GÉOMÉTRIE. — *Groupes d'holonomie des variétés riemanniennes. Applications.* Note de M. **Marcel Berger**, présentée par M. Joseph Pérès.

Extension de résultats précédents (¹) au cas d'une métrique de signature quelconque. Applications : 1° Groupes de Lie transitifs et effectifs sur les quadriques réelles. 2° Groupe d'holonomie homogène non restreint. 3° Formes extérieures à dérivée covariante nulle des variétés riemanniennes.

1. Cette Note fait suite à nos deux Notes précédentes (¹) dont nous gardons les définitions et les notations. Les calculs dont la trame est indiquée dans (¹) utilisent essentiellement des algèbres de Lie et par suite ne font pas intervenir la topologie de σ. Ils s'appliquent donc aux groupes d'holonomie homogène restreints des variétés munies d'une métrique de *signature quelconque*. On obtient ainsi le résultat suivant.

Théorème 1. — *Lorsqu'il est irréductible, le groupe d'holonomie homogène restreint d'une variété* V_m^h *non symétrique ne peut être, à un nombre* fini *d'exceptions près, que :*

pour V_m^h : $SO^h(m)$;

plus pour V_{2n}^{2k} : $T^1\times SU^k(n)$, $SU^k(n)$ *et pour* V_{2n}^n : $T^1\times SO(n)\times SO(n)$, $SO(n)\times SO(n)$;

plus pour V_{4n}^{4k} : $Sp(1)\times Sp^k(n)$, $T^1\times Sp^k(n)$, $Sp^k(n)$

et pour V_{4n}^{2n} : $Sp(1)\times SO^\star(2n)$, $T^1\times SO^\star(2n)$, $SO^\star(2n)$;

où nous avons désigné par V_m^h *une variété de dimension m munie d'une métrique réductible à h carrés positifs et m — h carrés négatifs. Par* $SO^h(m)$ *le sous-groupe de* $GL(m, R)$ *qui laisse invariante la forme quadratique définissant la métrique de* V_m^h. *Par* $SU^h(n)$ [*resp.* $Sp^h(n)$, $SO^\star(2n)$] *le groupe isomorphe à* $SU(n)$ [*resp.* $Sp(n)$, $SO(2n)$] *inclus dans* $SO^{2h}(2n)$ [*resp.* $SU^{2h}(2n)$, $SO^{2n}(4n)$]. *Par* $SO(n)\times SO(n)$ *la représentation réelle dans* $SO^n(2n)$ *du groupe* complexe $SO(n)$.

2. Soit maintenant un groupe de Lie σ, d'algèbre de Lie Σ, effectif sur la quadrique réelle Q_{m-1}^h de R^m, définie par $x_1^2+\ldots+x_h^2-x_{h+1}^2-\ldots-x_m^2=1$. Pour que σ soit *transitif* sur Q_{m-1}^h il faut et il suffit que, quel que soit $i=1,\ldots,m$, les m éléments Σ_i^l $(l=1,\ldots,m)$ de Σ soient linéairement indépendants. Les calculs utilisés au n° 1 montrent immédiatement quels sont les groupes σ satisfaisant à cette condition.

Théorème 2. — *Les groupes de Lie transitifs et effectifs sur la quadrique réelle* Q_{m-1}^h *sont, à un nombre* fini *d'exceptions près :*

pour Q_{m-1}^h : $SO^h(m)$;

plus pour Q_{2n-1}^{2k} : $T^1\times SU^k(n)$, $SU^k(n)$ *et pour* Q_{2n-1}^n : $T^1\times SO(n)\times SO(n)$;

(¹) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 472 et 1306.

plus pour Q^{4k}_{4n-1} : $Sp(1) \times Sp^k(n)$, $T^1 \times Sp^k(n)$, $Sp^k(n)$ *et pour* Q^{2n}_{4n-1} : $Sp(1) \times SO^k(2n)$.

3. Nous nous bornerons, dans les n[os] 3 et 4, à des variétés *riemanniennes*. D'après [2], si $h \in \Psi$, $h\sigma h^{-1} \subset \sigma$. Cette condition permet à l'aide du théorème 1 de déterminer les éléments de Ψ qui peuvent ne pas appartenir à σ et d'en déduire dans certains cas l'égalité de Ψ et de σ. Il est d'abord trivial que si V_{2n+1} est *orientable*, non symétrique, irréductible, on a $\sigma = \Psi = SO(2n+1)$. Pour V_{4n+2}, si $\sigma \subset U(n)$, on trouve $\Psi \subset U(n)$ ce qui peut s'énoncer :

THÉORÈME 3. — *Si une variété* V_{4n+2} *admet un revêtement possédant une structure pseudo-kälhérienne (resp. kälhérienne) irréductible et non symétrique alors cette variété elle-même admet une structure pseudo-kälhérienne (resp. kälérienne).*

Si, toujours pour V_{4n+2}, $\sigma = SU(n)$, on peut encore montrer, lorsque V est *complète*, que $\Psi = \sigma$, en utilisant l'existence dans chaque élément du groupe fondamental de V d'une géodésique fermée.

4. D'après [2], une forme extérieure à dérivée covariante nulle sur V_m est *invariante* par Ψ, *a fortiori* par σ ce qui, joint au théorème 1, permet de trouver la base de l'algèbre des formes à dérivée covariante nulle d'une variété riemannienne irréductible non symétrique. On trouve ainsi :

Si $\sigma = Sp(1) \times Sp(n)$: pas de forme non triviale;

Si $\sigma = U(n)$ ou $T^1 \times Sp(n)$: une 2-forme Ω^1;

Si $\sigma = SU(n)$: une 2-forme Ω^1, une n-forme et son adjointe;

Si $\sigma = Sp(n)$: trois 2-formes Ω^1, Ω^2, Ω^3, trois n-formes et leurs adjointes.

Inversement, on peut caractériser σ par l'existence sur V_m de formes extérieures :

Soit à dérivée covariante nulle, pour $\sigma = U(n)$, $SU(n)$, $Sp(n)$;

Soit vérifiant les propriétés de récurrence :

$$\nabla_k \Omega^1_{ij} = N_k \Omega^2_{ij} - M_k \Omega^3_{ij},$$
$$\nabla_k \Omega^2_{ij} = L_k \Omega^3_{ij} - N_k \Omega^1_{ij},$$
$$\nabla_k \Omega^3_{ij} = M_k \Omega^1_{ij} - L_k \Omega^2_{ij};$$

où L, M, N sont trois vecteurs sur V_m : non nuls si $\sigma = Sp(1) \times Sp(n)$, nuls sauf L si $\sigma = T^1 \times Sp(n)$.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Critère d'utilisation du procédé de Runge-Kutta.* Note de M. **Francis Ceschino**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'étude de la propagation des erreurs dans la méthode de Runge-Kutta conduit à un critère analogue à ceux qui définissent la stabilité des procédés d'intégration par différences finies.

Quoique exempte du défaut d'instabilité inhérent à beaucoup de procédés

(2) A. Borel et A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1835.

d'intégration basés sur l'emploi d'équations aux différences finies, la méthode de Runge-Kutta n'en présente pas moins, dans certains cas, un manque de précision comparable à celui de ces derniers. Ce défaut semble avoir été signalé pour la première fois par Milne (1). Le but de cette Note est de fournir un critère permettant de prévoir les résultats trouvés par Milne.

Soit l'équation différentielle :

$$y'=f(x, y), \qquad y(x_0)=y_0.$$

Le passage de l'ordonnée correspondant à un point de base de l'intervalle d'intégration à celle correspondant au point suivant s'effectue au moyen des formules

$$(1) \qquad y_{n+1}=y_n+\sum_{j=1}^{p} R_j k_j,$$

où

$$k_j=hf\left(x_n+\alpha_j h,\ y_n+\sum_{r=1}^{j-1}\gamma_{jr}k_r\right) \qquad (j>1)$$

et

$$k_1=hf(x_n, y_n).$$

Quoique les résultats puissent s'étendre aux formules d'ordre différent de 4, nous ne traiterons que ce dernier cas qui est le plus usuel.

Pour $p=4$, les constantes α, γ, R vérifient certaines relations connues (2).

Partant du point (x_0, y_0), on commet dans le calcul de y_1 une erreur ε_1 composée d'une erreur de chute de l'ordre de h^5 (3), et d'une erreur d'arrondi que l'on peut supposer du même ordre.

Si nous supposons $(\partial f/\partial y)_{y=y_1}=\varphi$ constant sur l'intervalle (x_0, x_1), l'erreur commise sur k_1 est $h\cdot\varepsilon_1\varphi$, sur k_2 :

$$h\varepsilon_1(1+\gamma_{22}h\varphi)\varphi,$$

sur k_3 :

$$h\varepsilon_1[1+\gamma_{32}h\varphi+\gamma_{33}h(1+\gamma_{22}h\varphi)\varphi]\varphi,$$

enfin sur k_4 :

$$h\varepsilon_1\{1+\gamma_{42}h\varphi+\gamma_{43}h(1+\gamma_{32}h\varphi)\varphi+\gamma_{44}h[1+\gamma_{32}h\varphi+\gamma_{33}h(1+\gamma_{22}h\varphi)\varphi]\varphi\}\varphi.$$

Ainsi, d'après (1), l'erreur ε_1 commise sur y_1 entraîne sur y_2 une erreur que les relations entre les constantes α, γ, R ramènent à l'expression

$$\varepsilon_1+h\varepsilon_1\varphi\left(1+\frac{h\varphi}{2!}+\frac{h^2\varphi^2}{3!}+\frac{h^3\varphi^3}{4!}\right)\approx\varepsilon_1 e^{h\varphi}$$

(1) *J. Research N. B. S.*, 44, 1950, p. 549.

(2) Par exemple, INCE, *Ordinary Differential equations*, p. 540.

(3) BIEBERBACH, *Theorie der Differentialgleichungen*, Berlin, 1930, p. 54; LOTKIN, *Math. Tables and Comput.* 5, 1951, p. 130.

A cette erreur s'ajoute une erreur ε_2 analogue à ε_1, ce qui donne sur y_2 l'erreur totale :

$$\varepsilon_2 + \varepsilon_1 e^{h\varphi}.$$

Sur y_s on aura de même, en supposant φ constant sur l'intervalle d'intégration, l'erreur

$$\varepsilon_s + \varepsilon_{s-1} e^{h\varphi} + \ldots + \varepsilon_1 e^{(s-1)h\varphi}.$$

Si l'on suppose de plus $\varepsilon_i = \varepsilon$, $i = 1, \ldots, s$, on trouve sur y_s l'erreur

$$\varepsilon \frac{e^{sh\varphi} - 1}{e^{h\varphi} - 1}. \tag{2}$$

Si $\varphi > 0$, le procédé manque de précision. On ne peut espérer une grande précision que si $\varphi < 0$. On voit que ce critère est de même nature que ceux qui permettent de déterminer la stabilité ou l'instabilité des procédés d'intégration par différences finies.

Dans les exemples présentés par Milne, $\varphi > 0$. Or, cette circonstance, défavorable au procédé de Runge-Kutta ainsi que nous venons de le voir, est au contraire favorable à la stabilité des formules employées dans l'article cité, ce qui explique le résultat obtenu.

Notons qu'on peut encore appliquer la formule (2) pour améliorer l'évaluation de l'erreur obtenue au moyen de deux intégrations successives de pas h et $h/2$. Y et Y* étant les ordonnées correspondantes, on prendra dans le second cas, comme expression de l'erreur, la formule

$$(Y^* - Y) \frac{1 + e^{\frac{h\varphi}{2}}}{2^5 - 1 - e^{\frac{h\varphi}{2}}}.$$

THÉORIE DE L'ÉLASTICITÉ. — *Sur différentes formes du principe de B. de Saint-Venant.* Note de M. **Walter Schumann**, présentée par M. Joseph Pérès.

Diverses formes ont été données au principe, très général, énoncé pour la première fois par B. de Saint-Venant à propos de l'étude de la déformation d'un prisme [1]. Deux de ces formes ont surtout retenu l'attention des savants, quoiqu'elles ne soient pas équivalentes. La première, due à J. Boussinesq [2], énonce ce fait que les tensions, engendrées en un point d'un corps solide par un système de forces équivalent à zéro et appliqué à un élément de la surface limitant le corps, sont petites (sauf au voisinage des forces) si les dimensions de l'élément le sont elles-mêmes. La seconde forme, qui correspond davantage à l'énoncé primitif de Saint-Venant, précise que les valeurs absolues des tensions

[1] *Mém. prés. par div. sav.*, 14, Paris, 1855, p. 234 et suiv.

[2] *Applications des potentiels*, Paris, 1885, p. 296 et suiv.

diminuent lorsque le point considéré s'éloigne de la zone d'application des forces ([3]).

Jusqu'à présent, seule la première forme a été l'objet d'un énoncé vraiment précis, donné par R. von Mises ([4]) et confirmé par la démonstration générale imaginée par R. Wick ([5]). Pour préciser cet énoncé, considérons une infinité de systèmes de forces agissant successivement sur le corps. Soit ε la plus grande dimension de l'élément de surface où sont appliquées les forces d'un de ces systèmes et admettons qu'à toute valeur de ε corresponde un système déterminé. Soient d'autre part X_i, Y_i, Z_i les composantes (supposées indépendantes de ε) d'une des forces, $\xi_i(\varepsilon)$, $\eta_i(\varepsilon)$, $\zeta_i(\varepsilon)$ les coordonnées cartésiennes de son point d'application. Nous distinguerons les deux groupes de conditions :

$$(A)\qquad \Sigma X_i = 0, \quad \Sigma Y_i = 0, \quad \Sigma Z_i = 0,$$

$$(B)\qquad \begin{cases} \Sigma X_i = 0, & \Sigma Y_i = 0, \quad \Sigma Z_i = 0, \qquad\qquad \Sigma X_i\xi_i = 0, \\ \Sigma X_i\eta_i = 0, & \Sigma X_i\zeta_i = 0, \quad \Sigma Y_i\xi_i = 0, \quad \ldots, \quad \Sigma Z_i\zeta_i = 0. \end{cases}$$

Les conditions (A) prescrivent à la résultante générale d'être nulle. Les 12 conditions (B) exigent que la résultante générale et le couple résultant soient nuls, et imposent en outre six conditions supplémentaires.

D'après von Mises, l'ordre de grandeur des tensions en un point du corps est ε *ou* ε^2, *selon que les conditions* A *ou* B *sont remplies.* Nous dirons pour abréger que les tensions sont respectivement égales $O(\varepsilon)$ et $O(\varepsilon^2)$.

Nous avons cherché, dans les quatre théorèmes énoncés plus loin, à donner une forme encore plus précise au principe, en combinant les points de vue de Boussinesq et de Saint-Venant. Soit r la distance séparant un point du corps d'un point appartenant au domaine où les forces sont appliquées. Ce domaine, dont nous désignerons encore la plus grande dimension par ε, peut être : 1° un élément de la surface du corps ou 2° une petite portion intérieure de matière. Nous distinguerons encore les cas : *a*. d'un corps à trois dimensions; *b*. d'une lame mince sollicitée dans son plan (élasticité bidimensionnelle) et *c*. d'une plaque fléchie. Si le corps est *infiniment grand* (pour 1° ce sera un demi-espace, pour 2°, un espace total), on peut établir les propriétés suivantes, en s'appuyant sur les conditions d'équilibre et sur certaines lois de similitude :

THÉORÈME I. — *Si les forces satisfont seulement aux conditions* A, *les tensions sont, dans les cas a, b, c, respectivement égales à* $O(\varepsilon/r^3)$, $O(\varepsilon/r^2)$, $O(\varepsilon/r)$.

THÉORÈME II. — *Par contre, si les forces satisfont aux conditions plus restrictives* (B), *les tensions sont, dans les cas a, b, c, respectivement égales à* $O(\varepsilon^2/r^4)$, $O(\varepsilon^2/r^3)$, $O(\varepsilon^2/r^2)$.

([3]) *Voir* par exemple O. ZANABONI, *Atti delle reale acad. nat. dei Lincei*, 6e série, 25, 1937, p. 117 et suiv. et 595 et suiv.

([4]) *Bull. of the Amer. Math. Soc.*, 51, 1945, p. 555 et suiv.

([5]) *Ueber das de Saint-Venant'sche Prinzip u. das Abklingen v. Spannungen*, *Thèse*, Munich, 1950.

R. Wick a déja reconnu en partie ces propriétés, mais dans des cas particuliers.

Lorsque le corps est limité par des surfaces situées à distances finies, il faut ajouter, aux valeurs indiquées plus haut, des *termes correctifs*. On démontre que, si a désigne un paramètre fixant la distance des limites (par exemple, une dimension caractéristique du corps) :

THÉORÈME III. — *Si les forces satisfont seulement aux conditions* (A), *les termes correctifs sont, dans les a, b, c, respectivement égaux à* $O(\varepsilon/a^3)$, $O(\varepsilon/a^2)$, $O(\varepsilon/a)$.

THÉORÈME IV. — *Par contre, si les forces satisfont aux conditions plus restrictives* (B), *les termes correctifs sont, dans les cas a, b, c, respectivement égaux à* $O(\varepsilon^2/a^4)$, $O(\varepsilon^2/a^3)$, $O(\varepsilon^2/a^2)$.

D'où ce corollaire : si la plus grande dimension (ε) du domaine où sont appliquées les forces est petite par rapport au paramètre (a) fixant les limites du corps, ces limites influencent très peu la diminution des tensions lorsqu'on s'éloigne du domaine ε, tant que $r \ll a$.

La présence des deux catégories de termes — ceux relatifs au corps infiniment grand et ceux jouant le rôle de termes correctifs — correspond à la répartition de la fonction de Green en une partie singulière et une partie régulière dépendant des conditions aux limites. L'utilité de l'application de cette fonction à l'étude du principe de de Saint-Venant a été mise en évidence par E. Sternberg, qui a publié récemment une nouvelle démonstration de la forme donnée par Boussinesq au principe ([6]). Nous avons nous-mêmes appliqué la fonction de Green à l'étude théorique et expérimentale du principe, dans le cas des plaques fléchies ([7]).

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *L'extension à une variable quantique des notions de fonction de corrélation et de densité spectrale*. Note de M. **Yves Ayant**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étudiant les problèmes de la largeur des raies des résonances nucléaires, nous avons été conduit à mettre en évidence une analogie entre une variable quantique et une fonction aléatoire du temps. Si, par exemple, nous considérons la nature du champ local, dans la résonance magnétique, nous pouvons adopter deux points de vue :

a. envisager le milieu comme un système statistique classique, donc le champ local comme une fonction aléatoire du temps;

b. envisager le milieu comme un système statistique quantique (en raison-

([6]) E. Sternberg, *Quarterly of applied Math.*, 11, n° 4, 1954, p. 393 et suiv.

([7]) Le compte rendu détaillé de cette étude paraîtra dans les Publications du Laboratoire de Photoélasticité de l'École Polytechnique Fédérale, à Zurich.

nant sur un grand nombre de milieux formant un ensemble de Gibbs) et le champ local apparaît comme une variable quantique.

Avec le modèle *a*, on calcule des probabilités de transition entre les niveaux Zeeman du spin, sous l'effet du champ local, qui feront intervenir la fonction de corrélation de ce dernier; se plaçant au point de vue *b*, nous avons donc cherché à définir l'analogue d'une fonction de corrélation pour une variable quantique.

Nous transposerons formellement l'équation de définition de la fonction de corrélation d'une fonction aléatoire :

$$k(\tau) = \overline{\xi(0)^* \xi(\tau)}.$$

Nous remplacerons $\xi(\tau)$ par $T(\tau)^* \xi(0)\, T(\tau)$, T étant l'opérateur d'évolution du système, la moyenne s'exprimant à l'aide de l'opérateur densité $\rho = \exp(\mathcal{H}/kT)/Z$;

$$(1) \qquad k(\tau) = \mathrm{Tr}\, \rho \xi^* T^*(\tau)\, \xi T(\tau).$$

On se bornera au cas où ξ est une variable réelle, décrite par un opérateur hermitique. On vérifie que :

$$(2) \qquad k(0) = \overline{\xi^2}; \qquad k(-\tau) = k(\tau)^*$$

$k(\tau)$ n'est pas réel; si *a*, *b*, désignent les états propres de $\mathcal{H}$, on a

$$(3) \qquad k(\tau) = \sum_{a,b} \rho_a |\langle b | \xi | a \rangle|^2 e^{i\omega_{ba}\tau} \qquad (\hbar\omega_{ba} = E_b - E_a)$$

La « densité spectrale » sera définie par

$$(4) \qquad J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} k(\tau)\, e^{-i\omega\tau}\, d\tau$$

J est réel, à cause de (2). De (3) on tire

$$(5) \qquad J(\omega) = \sum_{a,b} \rho_a |\langle b | \xi | a \rangle|^2\, \delta(\omega - \omega_{ba}).$$

Dans le cas de niveaux discrets, J est constitué de pics en fonction δ; mais si les niveaux forment un continuum de densité D(E), (5) devient :

$$\hbar J(\omega) = \frac{1}{Z} \int e^{-\frac{E}{kT}}\, D(E')\, D(E)\, |(E' | \xi | E)|^2\, dE,$$

avec $E' - E = \hbar\omega$. J est alors une fonction continue positive, donc $k(\tau)$ tend vers zéro, quand $\tau \to \infty$, on peut parler d'un temps de corrélation de ξ; c'est ce cas qui correspond étroitement à celui des fonctions aléatoires classiques. Mais J n'est pas une fonction paire; sur (4), on vérifie que :

$$(6) \qquad J(-\omega) = J(\omega)\, e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

APPLICATIONS. — 1° *Probabilités de transitions.* — Soit un système à niveaux discrets perturbé par un terme $\alpha\xi(t)$; α est une propriété de ce système, $\xi(t)$ une fonction aléatoire du temps. On montre facilement que la probabilité de faire une transition $i \to f$ obéit à

$$(7) \qquad \dot{\varpi}_{f,i}(t) = \hbar^{-2} |(f|\alpha|i)|^2 \, 2\,\mathrm{R}e \int_0^t e^{i\omega\tau} k(\tau)\, d\tau$$

qui tend vers la limite

$$W_{f,i} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |(f|\alpha|i)|^2 \, J(-\omega_{f,i})$$

$k(\tau)$ et $J(\omega)$ sont les fonctions de corrélation et densité spectrale (ordinaires) de $\xi(t)$. Mais si l'on considère ξ comme une variable quantique appartenant à un autre système, on montre que les formules (7) et (8) se conservent en utilisant nos définitions. La seule différence est la suivante : dans le premier cas, on tire de (8) : $W_{f,i} = W_{i,f}$; dans le second cas, en vertu de (6), on a

$$W_{f,i}\, e^{-\frac{E_i}{kT}} = W_{i,f}\, e^{-\frac{E_f}{kT}}.$$

2° *Calcul de l'absorption.* — Prenons l'exemple d'un champ magnétique alternatif $H\cos\omega t$, couplé avec un moment magnétique : $\mathcal{H}^{(1)} = -\xi H \cos\omega t$; on peut calculer facilement la puissance absorbée à l'instant t.

$$P(t) \to P = \frac{\pi}{2}\,\frac{H^2}{\hbar}\,\omega[\mathcal{J}(\omega) - \mathcal{J}(-\omega)] = \frac{\pi}{2} H^2 \frac{\omega^2}{kT} \mathcal{J}(\omega) \qquad \text{si } \hbar\omega \ll kT.$$

Ainsi, la connaissance de k ou J entraîne simplement celle du spectre d'absorption. Ceci fournit une méthode intéressante pour résoudre des problèmes d'élargissement. Quand $\hbar\omega \ll kT$, on peut représenter le couplage d'un système avec le milieu par un terme aléatoire dans son hamiltonien, qui cesse d'être stationnaire, mais qui devient un opérateur fonction aléatoire stationnaire du temps. $T(t)$ devient aléatoire, et on démontre que (1) reste valide, à condition de prendre à chaque instant la moyenne. Ce processus a pour effet d'amortir les termes en $e^{i\omega_{ba}\tau}$ dans (3), et par suite d'élargir en pics les fonctions δ correspondantes dans $J(\omega)$.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les opérateurs α-correspondants en Mécanique ondulatoire.* Note de Mme **MOREL-VIARD**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour satisfaire au principe de relativité Galiléenne, on introduit un nouveau type d'égalité entre opérateurs, permettant d'avoir des formes analytiques semblables pour les opérateurs quantité de mouvement absolue et relative. Ceci amène à définir des fonctions α qui n'existent que pour certains mouvements particuliers.

1. La théorie des changements de variables en Mécanique ondulatoire a montré que l'on obtient des expressions ayant des formes analytiques diffé-

rentes pour un opérateur quantité de mouvement absolue et pour un opérateur quantité de mouvement relative. Cette différence qui fait jouer un rôle privilégié au trièdre fondamental par rapport auquel cette forme est la plus simple, ne permet pas de satisfaire au principe de relativité Galiléenne. C'est pour essayer de satisfaire à ce principe que l'on introduit un nouveau type d'égalité : l'α-correspondance.

2. En multipliant par $e^{i\alpha}$ (avec α réel) la fonction d'ondes d'un système, on ne modifie pas la densité de probabilité de présence du point figuratif dans l'espace de configuration. On peut donc s'attendre à ce que la multiplication par $e^{i\alpha}$ de fonctions opérées par un certain opérateur joue un rôle important en Mécanique ondulatoire. Nous poserons les définitions suivantes :

DÉFINITION I. — *Étant donnée une fonction quelconque, réelle α des coordonnées et du temps, si Φ est une fonction opérée par un opérateur donné et φ la fonction définie par $\Phi = e^{i\alpha}\varphi$, nous dirons que la fonction Φ est α-correspondante à φ et nous conviendrons d'écrire :*

$$\Phi \approx_\alpha \varphi \quad \text{ou} \quad \varphi\, {}_\alpha\!\approx \Phi \quad \text{ou} \quad \varphi \approx_{-\alpha} \Phi \quad \text{ou} \quad \Phi\, {}_{-\alpha}\!\approx \varphi.$$

Soit $\mathbf{A}$ un opérateur applicable à la fonction Φ envisagée ci-dessus, nous poserons la définition suivante :

DÉFINITION II. — *Les deux fonctions Φ et φ étant α-correspondantes suivant la définition I, l'opérateur $\mathbf{B}$ sera dit α-correspondant à l'opérateur $\mathbf{A}$ si on a*

$$\mathbf{B}\Phi = e^{-i\alpha}\mathbf{A}\varphi$$

c'est-à-dire que l'opérateur $\mathbf{B}$ est défini par $\mathbf{B} = e^{i\alpha}\mathbf{A}\,e^{-i\alpha}$

3. La relation d'α-correspondance n'est pas une relation symétrique, par suite ce n'est pas une relation d'équivalence. On établit les théorèmes suivants :

THÉORÈME I. — *Si un opérateur $\mathbf{B}$ est α-correspondant à un opérateur $\mathbf{A}$ l'opérateur $\mathbf{B}^n$ obtenu en élevant l'opérateur $\mathbf{B}$ à la puissance n, est α-correspondant à l'opérateur $\mathbf{A}^n$.*

Ce théorème se démontre par récurrence.

THÉORÈME II. — *Si $\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2, \ldots, \mathbf{B}_n$ sont n opérateurs α-correspondants respectivement aux n opérateurs $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \ldots, \mathbf{A}_n$, 1° l'opérateur obtenu en faisant le produit de ces n opérateurs, soit $\mathbf{B} = \prod_i \mathbf{B}_i$ est α-correspondant à l'opérateur produit $\mathbf{A} = \prod_j \mathbf{A}_j$, 2° l'opérateur $\sum_i k_i\mathbf{B}_i$ où les k_i sont des constantes, est α-correspondant à l'opérateur $\sum_j k_j\mathbf{A}_j$.*

THÉORÈME III. — *Si l'opérateur $\mathbf{B}$ est α-correspondant à l'opérateur $\mathbf{A}$ et si l'opérateur $\mathbf{C}$ est β-correspondant à l'opérateur $\mathbf{B}$, alors l'opérateur $\mathbf{C}$ est $(\alpha + \beta)$-correspondant à l'opérateur $\mathbf{A}$.*

Si en particulier $\mathbf{B} \approx_{\alpha} \mathbf{A}$ et $\mathbf{C} \approx_{\alpha} \mathbf{B}$ alors $\mathbf{C} \approx_{2\alpha} \mathbf{A}$; la relation d'α-correspondance n'est donc pas une relation transitive.

Théorème IV. — *Si l'opérateur* **B** *considéré est tel qu'il ne contienne pas d'opération de dérivation par rapport aux variables qui figurent dans la fonction α il est son propre α-correspondant.*

La relation d'α-correspondance ne devient une relation symétrique que sous les conditions imposées par l'énoncé du théorème IV.

4. Par dérivation par rapport aux variables de temps et d'espace de la relation de définition $\Phi = e^{i\alpha}\varphi$, on obtient les opérateurs α-correspondants aux opérateurs cinétiques. On a

$$E \approx_{\alpha} E + \hbar\alpha'_t, \qquad \frac{\partial}{\partial x} \approx_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x} + i\alpha'_x$$

$$\mathop{S}_{x,y,z} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \approx_{\alpha} \mathop{S}_{xyz} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2i\alpha'_x \frac{\partial}{\partial x} + i\alpha''_x - \alpha'^2_x \right\}.$$

5. Nous déterminons maintenant effectivement la fonction α pour obtenir une forme analytique semblable pour les quantités de mouvement relative et absolue.

Si l'on tient compte de la relation donnant la quantité de mouvement relative dans le cas d'une translation on a

$$p_{r,x} = i\hbar\frac{\partial}{\partial x} - m x'_0$$

et l'on obtient immédiatement pour déterminer α'_x, la relation

$$\alpha'_x = \frac{2\pi}{h} m x'_0$$

Dans le cas où x'_0 est indépendant de x cette relation s'intègre et donne

$$\alpha = \frac{2\pi}{h} m x'_0 . x + \text{const.}$$

On aurait une relation analogue pour les autres composantes, ce qui donne pour cette translation particulière

$$\alpha = \frac{2\pi}{h} \mathop{S}_{xyz} m x'_0 . x + K(t).$$

On montre au contraire que pour une rotation on a pour déterminer α'_x, α'_y, α'_z un système d'équations ne permettant pas de trouver une fonction α les satisfaisant simultanément.

Il est possible de satisfaire au principe de relativité Galiléenne en ce qui concerne la forme analytique des opérateurs quantité de mouvement et l'équation d'onde, tandis que dans le cas général on ne pourra, par une α-correspondance, compenser qu'une partie des termes supplémentaires.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie des plasmas en présence d'un champ magnétique constant d'intensité quelconque superposé à un champ électrique oscillant.* Note de MM. **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

Généralisation à des champs magnétiques d'intensité quelconque des résultats obtenus antérieurement sous la conductivité des plasmas par la première approximation de la solution de l'équation de Boltzmann.

Nous avons étudié dans des travaux antérieurs ([1]) la théorie magnéto-ionique des plasmas faiblement ionisés (cas d'un gaz binaire Lorentzien) en présence d'un champ électrique $\vec{E}\cos\omega t$ oscillant et d'un champ magnétique $\vec{H}_0$ d'amplitude faible (cas de de l'ionosphère). Nous nous proposons ici d'étendre ces résultats à la présence d'un champ magnétique d'intensité et d'orientation quelconque et de montrer que nos résultats antérieurs restent valables à un terme correctif près de l'ordre de H_0^2.

L'équation intégro-différentielle prend dans ce cas, la forme suivante : $\left(\text{avec } \vec{\Gamma}_2 = e_2\vec{E}/m_2\right)$

$$(1)\qquad \frac{\partial f_2}{\partial t} + \left[\vec{\Gamma}_2\cos\omega t + \frac{e_2}{m_2}\left(\vec{v}_2\wedge\vec{H}_0\right)\right]\overrightarrow{\text{grad}}_{v_2} f_2 = \iiint (f'_1 f'_2 - f_1 f_2)\, g b\, db\, d\varepsilon\, d\vec{v}_1$$

En portant dans cette équation un développement de la forme :

$$(2)\qquad f_2 = f_2^{(0)} + \left(\vec{\Gamma}_2.\vec{v}_2\right)\left(\alpha_2^{(1)}\cos\omega t + \beta_2^{(1)}\sin\omega t\right) + \left(\vec{H}_0\wedge\vec{\Gamma}_2\right)\vec{v}_2.\left(\xi_2^{(1)}\cos\omega t + \eta_2^{(1)}\sin\omega t\right)$$
$$+\left[\vec{H}_0\wedge\left(\vec{H}_0\wedge\vec{\Gamma}_2\right)\right].\vec{v}_2\left(\gamma_2^{(1)}\cos\omega t + \delta_2^{(1)}\sin\omega t\right)$$

on obtient pour $f_2^{(0)}$ l'expression suivante :

$$(3)\qquad f_2^{(0)} = \text{const.}\exp\left[-\int_0^{v_2}\frac{6\,\mathrm{AC}\,m_2 v_2\,dv_2}{6\,\mathrm{AC}\,k\mathrm{T} + \Gamma_2^2\mathrm{C}_\varphi m_1\lambda}\right]$$

où A est une quantité introduite antérieurement ([1]) et où :

$$(4)\qquad \mathrm{C} = \frac{\lambda^2\omega^2 + v_2^2}{\lambda^2\omega^2 + v_2^2 - z\mathrm{B}},\qquad \mathrm{B} = \frac{\lambda^2\omega^2(3-z) - v_2^2(1+z)}{1+z},\qquad \mathrm{C}_\varphi = \frac{\lambda^2\omega^2 + v_2^2 - z\mathrm{B}\cos^2\varphi}{\lambda^2\omega^2 + v_2^2 - z\mathrm{B}}.$$

Les fonctions $\alpha_2^{(1)}$, $\beta_2^{(1)}$, $\xi_2^{(1)}$, $\eta_2^{(1)}$, $\gamma_2^{(1)}$ et $\delta_2^{(1)}$ se calculent à partir de $f_2^{(0)}$ et de (1).

Si $\vec{H}_0$ a pour composantes $(\mathrm{O}, -\mathrm{H}_0\sin\varphi, \mathrm{H}_0\cos\varphi)$ et $\vec{E}(\mathrm{E}_x, \mathrm{E}_y, \mathrm{E}_z)$ où φ est l'angle entre $\vec{H}_0$ et O_z, le tenseur de conductivité prend, pour ce cas général,

([1]) R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 788, 1478 et 2045; *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 533; 15, 1954, p. 26.

la forme suivante (avec $\mu' = 4\pi\eta_2 e_2^2/3m_2$) :

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{lll} \sigma_{xx} = \mu'(\mathrm{J}_1 - \mathrm{H}_0^2\mathrm{J}_3), & \sigma_{xy} = -\mu'\mathrm{J}_2\mathrm{H}_0\cos\varphi, & \sigma_{xz} = -\mu'\mathrm{J}_2\mathrm{H}_0\sin\varphi \\ \sigma_{yx} = -\sigma_{xy}, & \sigma_{yy} = \mu'(\mathrm{J}_1 - \mathrm{H}_0^2\mathrm{J}_3\cos^2\varphi), & \sigma_{yz} = -\mu'\mathrm{J}_3\mathrm{H}_0^2\sin\varphi\cos\varphi \\ \sigma_{zx} = -\sigma_{xz}, & \sigma_{zy} = \sigma_{yz}, & \sigma_{zz} = \mu'(\mathrm{J}_1 - \mathrm{H}_0^2\mathrm{J}_3\sin^2\varphi). \end{array}\right.$$

où les grandeurs J_1, J_2 et J_3 ont pour expression :

$$(6)\quad \left\{\begin{array}{l} \mathrm{J}_1 = \int_0^\infty (\alpha_2^{(1)}\cos\omega t + \beta_2^{(1)}\sin\omega t)v_2^4\,dv_2, \qquad \mathrm{J}_2 = \int_0^\infty (\xi_2^{(1)}\cos\omega t + \eta_2^{(1)}\sin\omega t)v_2^4\,dv_2, \\ \mathrm{J}_3 = \int_0^\infty (\gamma_2^{(1)}\cos\omega t + \delta_2^{(1)}\sin\omega t)v_2^4\,dv_2. \end{array}\right.$$

Dans le cas particulier d'un champ électrique faible, $f_2^{(0)}$ est maxwellien, d'après (3). De plus, si l'on admet que la fréquence de chocs est faible devant $\omega(v_2^2/\lambda^2 \ll \omega^2)$ et si le champ magnétique est lui-même de faible amplitude, on peut montrer que les termes diagonaux du tenseur de conductivité (5) sont égaux entre eux, à des termes en $\omega_{\mathrm{H}}^2/\omega^2$ près, et d'autre part que σ_{yz} et σ_{zy} sont négligeables dans cette approximation.

Cette étude montre la façon dont il faut tenir compte de l'existence d'un terme en $\vec{\mathrm{H}}_0 \wedge (\vec{\mathrm{H}}_0 \wedge \vec{\Gamma}_2)$ dans le développement (2) et quelle est sa répercussion sur nos résultats antérieurs. Dans un travail en cours nous reviendrons à cette question ainsi qu'aux remarques de Bayet, Delcroix et Denisse [2].

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les géodésiques de l'Univers d'Einstein-Schrödinger.* Note de Mme **Judith Winogradzki**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude des conditions auxquelles doit satisfaire le tenseur métrique d'un Univers d'Einstein-Schrödinger, afin que ses géodésiques jouissent d'une propriété affine des géodésiques de l'espace de Riemann.

Considérons les espaces dont la métrique est donnée par un tenseur du second rang (généralement asymétrique) g_{ik}, tel que $\text{dét}(g_{\underline{ik}}) \neq 0$, et dont la connexion affine Γ^i_{km} satisfait à l'équation

$$(1)\qquad g_{\underset{+-}{ik};m} \equiv g_{ik,m} - g_{\alpha k}\Gamma^\alpha_{im} - g_{i\alpha}\Gamma^\alpha_{mk} = 0 \quad [1].$$

Nous appellerons de tels espaces « espaces E ».

Déterminons les conditions auxquelles doit satisfaire le tenseur métrique

(2) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1503.

(1) A. Einstein, *Generalization of Gravitation Theory. Appendix II of The Meaning of Relativity*. Princeton, 1953. Nous utilisons les notations de ce Mémoire.

d'un espace E, afin que la dérivée absolue du vecteur dx^i/ds le long des géodésiques de cet espace soit nulle.

Remarquons d'abord que, même dans les espaces dont la torsion n'est pas nulle, la dérivée absolue du vecteur dx^i/ds est bien déterminée. Certes, dans un tel espace, un vecteur possède en général trois dérivées absolues : $A^{i}_{\underset{+}{};k}(dx^k/ds)$, $A^{i}_{\underset{-}{};k}(dx^k/ds)$ et $A^{i}_{\underset{0}{};k}(dx^k/ds)$. Mais ces trois dérivées se confondent si $A^i=(dx^i/ds)$.

L'équation des géodésiques d'un espace dont la métrique est donnée par un tenseur du second rang, ne dépend que de la partie symétrique de ce tenseur. Si un tel espace possède une connexion affine Γ^i_{km}, la dérivée absolue du vecteur dx^i/ds sera donc nulle le long de toutes les géodésiques si

$$\Gamma^i_{\underline{km}}=\left\{ {i \atop km} \right\}, \tag{2}$$

$\left\{ {i \atop km} \right\}$ désignant le symbole de Christoffel de la partie symétrique du tenseur métrique.

Si l'espace considéré est un espace E, on a en vertu de l'équation (1)

$$\Gamma^i_{\underline{km}}=\left\{ {i \atop km} \right\}+\gamma^{\underline{i\alpha}}\left(g_{\beta\underset{\vee}{k}}\Gamma^{\beta}_{\underset{\vee}{m}\alpha}+g_{\beta\underset{\vee}{m}}\Gamma^{\beta}_{\underset{\vee}{k}\alpha}\right), \tag{3}$$

$\gamma^{\underline{ik}}$ étant défini par l'équation $g_{\underline{ik}}\gamma^{\underline{im}}=\delta^m_k$. Dans le cas d'un espace E, l'équation (2), reliant les parties symétriques du tenseur métrique et de la connexion affine, est donc équivalente à l'équation

$$g_{\underset{\vee}{\alpha i}}\Gamma^{\alpha}_{\underset{\vee}{km}}+g_{\underset{\vee}{\alpha k}}\Gamma^{\alpha}_{\underset{\vee}{im}}=0; \tag{4}$$

reliant leurs parties antisymétriques. Ainsi, la dérivée absolue du vecteur dx^i/ds sera nulle le long de toutes les géodésiques d'un espace E si, dans cet espace, le tenseur $g_{\underset{\vee}{\alpha i}}\Gamma^{\alpha}_{\underset{\vee}{km}}$ est complètement antisymétrique.

La métrique d'un espace E, à moins d'être très particulière, détermine sa connexion affine [2]. L'équation (4) exprime donc, en général, une condition imposée au tenseur métrique. La forme des équations (1) montre que (4), après élimination de la connexion affine, constitue un système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre quasilinéaires. Comme ce système exprime l'antisymétrie complète d'un tenseur du troisième rang, antisymétrique par rapport à deux de ses indices grâce à sa structure même, il contient $n(n^2-1)/3$ équations, n étant le nombre de dimensions de l'espace.

Pour expliciter le système (4), il suffit d'exprimer la torsion en fonction du tenseur métrique dans le cas particulier où le système (4) est précisément vérifié. On obtient, en achevant la résolution de l'équation (1) dans ce cas

---

[2] M. A. Tonnelat, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 81 et 13, 1952, p. 177.

particulier,

$$(5)\qquad g_{\underline{\alpha i}}\Gamma^{\alpha}_{\underset{/}{km}} = \frac{1}{2}\left(g_{\underset{\vee}{km},i} + g_{\underset{/}{im},k} - g_{\underset{\vee}{ik},m}\right) + g_{\underset{/}{\alpha k}}\left\{ {\alpha \atop mi} \right\} - g_{\underset{\vee}{\alpha m}}\left\{ {\alpha \atop ki} \right\}.$$

Le système (4) admet deux solutions évidentes : $g_{ik} = \pm g_{ki}$. La solution $g_{ik} = g_{ki}$ est triviale, un espace E dont le tenseur métrique est symétrique est riemannien. Pour montrer que $g_{ik} = -g_{ki}$ est solution, il suffit de symétriser l'équation (1) par rapport aux indices i et k. Mais un espace dont le tenseur métrique est antisymétrique n'est pas un espace E; d'ailleurs, dans un tel espace, la notion même de géodésique s'évanouit.

L'expression $\Gamma^{i}_{km} = \Gamma^{i}_{\underline{km}} + \Gamma^{i}_{\underset{/}{km}}$, $\Gamma^{i}_{\underline{km}}$ et $\Gamma^{i}_{\underset{\vee}{km}}$ étant données par les équations (2) et (5), qui fournit la solution du système (1) dans le cas particulier d'un tenseur métrique satisfaisant à la condition (4), constitue aussi, si la partie antisymétrique du tenseur métrique est petite, une solution approchée du système (1) dans le cas général, c'est-à-dire valable sans que le tenseur métrique soit assujetti à la condition (4). Si $g_{\underset{\vee}{ik}}$ et $g_{\underset{\vee}{ik},m}$ sont des infiniment petits d'ordre un, g_{ik} et $g_{\underline{ik},m}$ finis, c'est la solution approchée d'ordre un.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur certaines solutions à singularités localisées des équations d'ondes des corpuscules en mouvement rectiligne et uniforme.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Solutions générales à singularités localisées mobiles pour les équations d'ondes de Gordon et de Dirac dans le cas d'un corpuscule en mouvement rectiligne et uniforme possédant dans son système propre la symétrie sphérique ou la symétrie de l'ellipsoïde allongé.

M. Louis de Broglie [1] a proposé de concilier les aspects corpusculaire et ondulatoire de la matière en représentant les corpuscules par des solutions complètes des équations d'ondes comportant des singularités localisées mobiles le long des trajectoires. Nous précisons ici dans certains cas la forme de ces solutions.

1. Nous considérons l'équation de Gordon en l'absence de champ extérieur

$$(1)\qquad [p_0^2 - \mathbf{p}^2 - m_0^2 c^2]\,\psi(x, y, z, t) = 0$$

et nous cherchons à déterminer une fonction d'ondes qui dans un référentiel propre caractérise un corpuscule localisé au point x_0, y_0, z_0. Ceci conduit à

---

[1] *J. Phys. Rad.*, série VI, 7, 1927, p. 225-241. Cours professé à l'Institut H. Poincaré, 1952-1953, 1953-1954.

chercher une solution qui, dans un référentiel propre, soit de la forme

$$\psi(x, y, z, t; x_0, y_0, z_0, t_0) = f(x - x_0, y - y_0, z - z_0)\, e^{\frac{i}{\hbar} m_0 c^2 (t - t_0)},$$

f étant indépendant de t. L'équation (1) donne alors la condition $\Delta f = 0$.

a. Si nous considérons un corpuscule possédant la symétrie sphérique dans le système propre, posant $x = x_0 + r\sin\theta\cos\varphi$, $y = y_0 + r\sin\theta\sin\varphi$, $z = z_0 + r\cos\theta$, $Y_l^m(\theta, \varphi) = P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$, la solution générale de (1), bornée à grande distance et à singularités localisées s'écrit

$$\psi(x, y, z, t) = \left[C_0 + \sum_{l,m} \frac{A^{(l,m)}}{r^{l+1}} Y_l^m(\theta, \varphi) \right] e^{\frac{i}{\hbar} m_0 c^2 (t - t_0)}.$$

Les $A^{(l,m)}$ forment une série de constantes de structure caractérisant la nature du corpuscule.

Par la transformation de Lorentz $m_0 c^2 t = W t' - p z'$, $m_0 c^2 z = W z' - p c^2 t'$,

$$(2)\quad r'^2 = (x' - x'_0)^2 + (y' - y'_0)^2 + \frac{[z' - z'_0 - v(t' - t'_0)]^2}{1 - \beta^2}; \quad \cos\theta' = \frac{z' - z'_0 - v(t' - t'_0)}{r'\sqrt{1 - \beta^2}}; \quad \varphi' = \varphi,$$

nous obtenons la solution générale

$$\psi(x', y', z', t'; x_0, y_0, z_0, t_0) = \left[C_0 + \sum_{l,m} \frac{A^{(l,m)}}{r'^{l+1}} Y_l^m(\theta', \varphi') \right] e^{\frac{i}{\hbar}[W(t' - t'_0) - p(z' - z'_0)]},$$

associant à l'onde plane classique une onde à singularités mobiles le long de la trajectoire.

b. Nous considérons un corpuscule possédant dans son système propre la symétrie de l'ellipsoïde allongé et nous prenons dans ce système un axe OZ parallèle à l'axe de symétrie du corpuscule localisé en x_0, y_0, z_0. Nous écrivons

$$x = x_0 + a\,\mathrm{sh}\,\eta \sin\theta\cos\varphi; \qquad y = y_0 + a\,\mathrm{sh}\,\eta\sin\theta\sin\varphi; \qquad z = z_0 + a\,\mathrm{ch}\,\eta\cos\theta.$$

L'équation $\Delta f = 0$ devient

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial\eta^2} + \coth\eta \frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \mathrm{cotg}\,\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \left(\frac{1}{\sin^2\theta} + \frac{1}{\mathrm{sh}^2\eta} \right) \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] f = 0,$$

et admet pour solution $f(\theta, \eta, \varphi) = T(\theta)\,H(\eta)\,e^{im\varphi}$ avec

$$T(\theta) = A_l^m P_l^m(\cos\theta) + B_l^m Q_l^m(\cos\theta); \qquad H(\eta) = C_l^m P_l^m(\mathrm{ch}\,\eta) + D_l^m Q_l^m(\mathrm{ch}\,\eta),$$

P_l^m et Q_l^m désignant les fonctions de Legendre de première et de seconde espèces.

La solution générale, bornée et à singularités localisées correspondante s'écrit dans le système propre

$$\psi(x, y, z, t) = \left[C_0 + \sum_{l,m} A^{(l,m)} P_l^m(\cos\theta)\, Q_l^m(\mathrm{ch}\,\eta)\, e^{im\varphi} \right] e^{\frac{i}{\hbar} m_0 c^2 (t - t_0)}.$$

Cette fonction d'ondes présente une singularité logarithmique le long du segment $(-a, +a)$ correspondant à la valeur $\eta = 0$.

On passe du système OXYZT au système de l'observateur par une rotation des axes d'espace qui ramène OZ parallèle à la direction du mouvement observé, puis par la transformation de Lorentz (2). Le segment singulier donnera un segment d'espace-temps caractérisé par la longueur invariante $2a$. La conception d'ondes à singularités localisées permet donc d'introduire une longueur fondamentale associée à la partie singulière de la fonction d'ondes.

2. Nous considérons l'équation de Dirac en l'absence de champ extérieur

$$(4) \qquad [p_0 + (\mathbf{p}.\boldsymbol{\alpha}) + m_0 c \alpha_4]\psi_j = 0 \qquad (j = 1, 2, 3, 4).$$

Nous chercherons dans le système propre une solution de la forme

$$\psi_j(x, y, z, t) = f_j(x - x_0, y - y_0, z - z_0)\, e^{\frac{i}{\hbar} m_0 c^2 (t - t_0)},$$

les f_j étant indépendants de t.

Si nous posons $f_1, f_2 = f_i^{(1)}$; $f_3, f_4 = f_i^{(2)}$ $(i = 1, 2)$, le système (4) donne

$$2 m_0 c f^{(1)} + (p.\sigma) f^{(2)} = 0, \qquad (p.\sigma) f^{(1)} = 0;$$

d'où l'on déduit $\Delta f^{(2)} = 0$, $f^{(1)} = -1/2m_0 c(p\sigma) f^{(1)}$.

Pour un corpuscule à symétrie sphérique, ces équations admettent la solution générale à singularités localisées

$$f_3 = \frac{a_1^{(lm)}}{r^{l+1}} Y_l^m(\theta, \varphi) + C_1; \qquad f_1 = \frac{i\hbar}{2 m_0 c} \frac{1}{r^{l+2}} Y_{l+1}^m (l - m + 1)[(l - m) a_2^{(lm)} - a_1^{(lm)}];$$

$$f_4 = \frac{a_2^{(lm)}}{r^{l+1}} Y_l^{m+1}(\theta, \varphi) + C_2; \qquad f_2 = \frac{i\hbar}{2 m_0 c} \frac{1}{r^{l+2}} Y_{l+1}^{m+1}[(l - m) a_2^{(lm)} - a_1^{(lm)}].$$

Si les constantes de structure $a_1^{(l,m)}$, $a_2^{(l,m)}$ sont liées par la relation

$$(l - m) a_2^{(lm)} - a_1^{(lm)} = 0,$$

on retrouve la solution indiquée dans son Cours par M. L. de Broglie ([1])

$$f_1 = f_2 = 0, \qquad f_3 = \frac{(l - m) a^{(lm)}}{r^{l+1}} Y_l^m + C_1, \qquad f_4 = \frac{a^{(lm)}}{r^{l+1}} Y_l^{m+1} + C_2.$$

La transformation de Lorentz (2) donne la solution générale dans le système de l'observateur

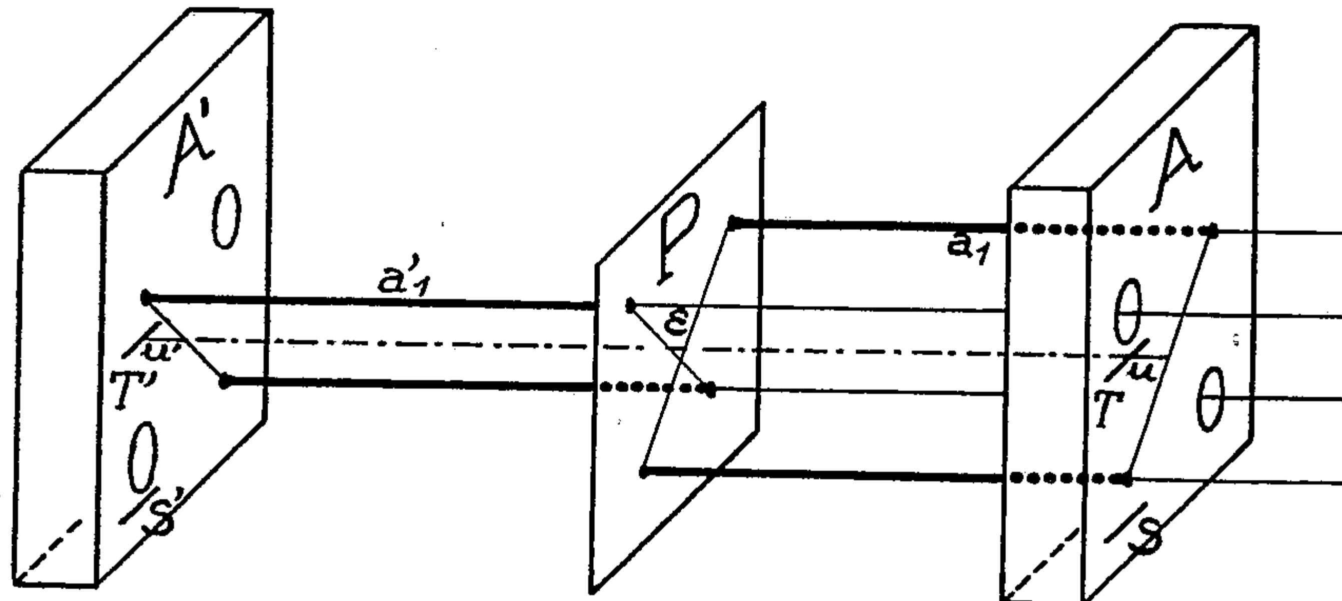
$$\psi_j(x', y', z', t'; x'_0, y'_0, z'_0, t'_0) = \frac{1}{\left[2 m_0 c \left(\frac{W}{c} + m_0 c\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \left[\left(\frac{W}{c} + m_0 c\right) f_j(r', \theta', \varphi') + p(\alpha_3)_{jk} f_k(r', \theta', \varphi')\right] e^{\frac{i}{\hbar}[W(t' - t'_0) - p(z' - z'_0)]},$$

qui associe l'onde plane ordinaire (termes en C_1, C_2) à une onde à singularités mobiles le long des trajectoires (termes en $a_1^{(lm)}$, $a_2^{(lm)}$).

Nous obtenons également avec l'équation de Dirac une solution singulière possédant la symétrie de l'ellipsoïde allongé, mais ici, si nous lions la valeur de m au moment total (orbital + spin) dans le référentiel propre avec OZ correspondant au segment singulier, on fait disparaître pour l'onde singulière l'arbitraire quantique sur l'axe privilégié par rapport auquel on mesure le spin.

MÉTROLOGIE. — *Méthode pour comparer une longueur à traits et une longueur d'onde lumineuse.* Note de M. **Jean Terrien**, présentée par M. André Danjon.

L'éventualité probable de l'abandon du Prototype international du Mètre au profit d'une longueur d'onde pour la définition de l'unité de longueur incite à rechercher des méthodes aussi directes que possible pour mesurer une longueur à traits en longueurs d'onde. Ch. Volet et N. Cabrera ont exposé (1) une méthode dans laquelle les déplacements d'une pièce comportant un miroir et un trait sont mesurés simultanément par les interférences et par comparaison à une règle à traits. Elle nécessite un appareil qui n'existe pas encore. A défaut, on peut recourir à un étalon mixte intermédiaire matérialisant une même longueur mesurable dans un comparateur, puis dans un interféromètre.



Constituons un étalon en fixant à un support deux abouts transparents tracés (2). Ce sont des blocs parallélépipédiques en verre; la face verticale de droite A (*fig.* 1) est un miroir opaque. Les deux miroirs sont parallèles et de *même sens*. La face inférieure est métallisée, et un trait S parallèle au miroir y est gravé par enlèvement du métal; l'image virtuelle T de ce trait, vue par réfraction à travers la face opposée, occupe une position fixe, aux aberrations

(1) *Revue d'optique*, 30, 1951, p. 169-173, chap. II, Mesure absolue d'une longueur d'onde.

(2) Des abouts analogues ont servi au passage d'un étalon à bouts à un étalon à traits. *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1288.

près. Ces abouts sont percés de deux trous qui laisseront passage à des faisceaux lumineux.

Soit L_1 la distance TT′ des deux traits virtuels mesurée au comparateur par rapport à une règle à traits et M_1 la distance optique des deux miroirs, mesurée en longueurs d'onde par interférences. Recommençons les deux mesures après permutation des abouts; on trouve L_2 et M_2. S'il est vrai que $L_1 + L_2 = M_1 + M_2$, on aura comparé la règle à traits à une longueur d'onde.

Soient A et A′ les miroirs de l'étalon dans l'un des bras d'un interféromètre de Michelson, et au milieu de A et A′, l'image P d'un miroir placé dans l'autre bras. Par les anneaux à l'infini entre ces miroirs réglés au parallélisme, on détermine les distances optiques $a_1 = AP$ et $a'_1 = A'P$, d'où $M_1 = a_1 + a'_1$. En réalité, a_1 et a'_1 sont les moyennes des distances, figurées en trait fort, entre deux régions des miroirs symétriques par rapport à l'alignement TT′. Soient u la distance de T à la droite qui joint les deux régions utilisées sur le miroir A, u' la distance homologue sur A′, ε le défaut de planéité du miroir virtuel P, défini par la distance entre les deux droites qui joignent les régions utilisées pour la mesure de a_1 et de a'_1, p l'enfoncement apparent du plan de réflexion par perte de phase sur A, et p' sur A′.

La distance des traits virtuels est

$$L_1 = a_1 + p - u + a'_1 - p' + u' + \varepsilon.$$

Permutons les deux abouts; la nouvelle distance des traits virtuels est

$$L_2 = a'_2 + p' - u' + a_2 - p + u - \varepsilon.$$

Donc

$$L_1 + L_2 = a_1 + a'_1 + a_2 + a'_2 = M_1 + M_2.$$

On constate que $L_1 + L_2$ ne dépend ni de l'épaisseur des abouts, ni de l'emplacement des traits et des distances u et u', ni des pertes de phase, ni des défauts de planéité des miroirs P, A et A′.

Avec les radiations les plus fines actuellement connues, on peut admettre un étalon de 50 cm. On passerait à 1 mètre par un procédé d'addition analogue à celui qu'a décrit A. Pérard [3]; les mêmes causes d'erreur s'éliminent.

Celle de Michelson exceptée, les méthodes anciennes pour mesurer une longueur à traits en longueurs d'onde étaient alourdies par les difficultés citées, et par le passage d'un étalon à bouts à un étalon à traits. Leur élimination s'explique par une remarque de Ch. Volet [4]; un étalon de longueur devrait comporter deux éléments identiques se déduisant l'un de l'autre par translation. Ainsi, une règle à traits peut être bonne si ses traits, même larges et irréguliers,

---

(3) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 497.

(4) *Journées internationales de Chronométrie et de Métrologie*, Paris, 1937, éditions de la *Revue d'Optique*, 1939, p. 66.

sont identiques et parallèles; mais il est difficile de définir une longueur rigoureusement avec un étalon interférentiel Perot-Fabry, parce que les surfaces réfléchissantes ne sont pas tournées dans le même sens.

La condition de Ch. Volet est satisfaite, parce que l'on constitue successivement deux étalons avec les mêmes abouts que l'on permute : la longueur définie est la moyenne des longueurs des deux translations en sens inverse qu'ont subies simultanément les traits et les miroirs. C'est l'observation de ce principe qui confère à cette méthode ses qualités. D'autres pièces pourraient être substituées aux abouts transparents tracés, mais ces derniers sont faciles à fabriquer.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Relation entre la structure et les propriétés mécaniques pendant le durcissement de l'alliage aluminium-argent.* Note (*) de Mme **Bella Belbeoch** et M. **André Guinier** présentée par M. Pierre Chevenard.

Nous avons pu faire l'étude aux rayons X de l'alliage même (Al-Ag à38 %) dont M. W. Köster, avait étudié les propriétés physiques (1). L'évolution de la structure est suivie par les diagrammes de diffusion aux petits angles qui, comme il avait été montré antérieurement (2), sont de deux types : le *diagramme à anneau*, caractéristique des zones formées par le rassemblement des atomes d'argent aux nœuds de la solution solide en un noyau sphérique entouré d'une auréole appauvrie, et le *diagramme à traînées*, dû à des petits précipités de Al_2Ag en forme de plaquettes minces parallèles aux plans (111).

Les courbes isochrones de dureté (1) en fonction de la température (*fig.* 1) montrent l'existence de deux stades du durcissement, dénommés durcissement « à froid » et « à chaud ». Nous avons toujours trouvé dans le premier stade des diagrammes à anneau, les diagrammes à traînées apparaissant aux temps et températures des minima des courbes de Köster, Il y a exacte correspondance entre les deux stades de la structure et du durcissement.

L'allure des courbes de dureté dans le second stade est facile à mettre en corrélation avec la structure. Il y a augmentation de la dureté quand les plaquettes de précipités se développent tout en restant minces et cohérentes avec la matrice; la dureté décroît quand les précipités, en grossissant. deviennent incohérents.

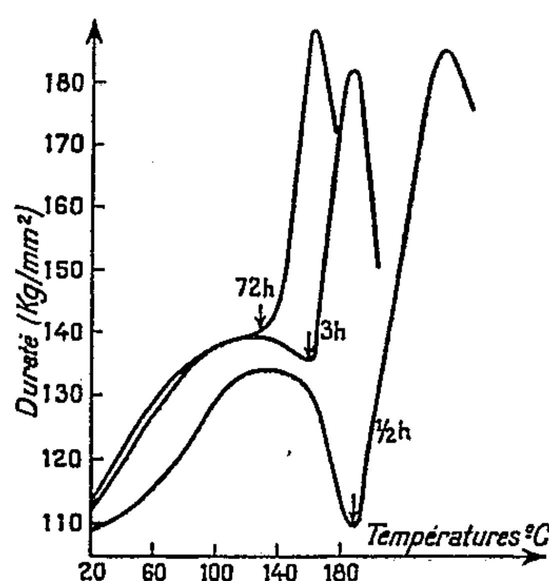
Dans le premier stade, la relation des propriétés et de la structure est plus complexe. En effet, le long d'une isochrone, c'est-à-dire pour des temps

(*) Séance du 22 février 1954.

(1) W. Köster et F. Braumann, *Z. Metallk.*, 43, 1952, p. 193.

(2) C. Walker et A. Guinier, *Acta Met.*, 1, septembre 1953.

de revenu égaux, à des températures croissantes, la dureté croît, passe par un maximum et retrouve la valeur initiale vers 185° C. Au contraire, le diagramme évolue toujours dans le même sens : l'anneau a un diamètre continuellement décroissant; les zones augmentent donc de dimensions. Les structures atomiques après trempe et après revenu à 185° ne sont pas identiques, bien que les courbes de dureté suggèrent cette identité.



Variation de la dureté de l'alliage Al—Ag à 38 % en poids d'Ag en fonction de la température pour des temps de revenu différents (30 mn, 3 h, 72 h). Les flèches indiquent l'apparition de diagrammes à traînées.

En comparant l'intensité diffusée à celle du faisceau direct et en admettant un modèle de structure pour la zone compatible avec les observations, on peut évaluer le nombre de zones par unité de volume. Nous avons trouvé qu'il devenait bien plus faible après le revenu à 185° et que même le nombre d'atomes d'argent ségrégés était notablement plus petit. Il y a donc, à partir de 130° environ, redissolution de la majorité des zones; un petit nombre seulement subsiste en grossissant. Mais ces zones étendues et rares ne contribuent pas au durcissement de l'alliage. Pour bloquer effectivement les dislocations, des zones nombreuses et petites sont bien plus efficaces. Ainsi, l'alliage revenu à 185° n'est pas, malgré la présence des quelques zones volumineuses, plus dur qu'après trempe. Les atomes d'argent libérés par la disparition partielle des zones, sont disponibles pour former les précipités du second stade quand le revenu se poursuit.

L'alliage Al-Ag subit la réversion : amené à l'état mou par un court traitement à 180-220°, un traitement à 130° lui redonne la dureté qu'il avait après un traitement direct à cette température. Ce processus, réversible, peut être répété plusieurs fois de suite ([3]). Pendant ces opérations, le diagramme de diffusion change peu et en tout cas de façon continue : l'anneau se rétrécit progressivement, les zones qui le provoquent grossissent

([3]) W. Köster, Communication personnelle.

et deviennent plus rares; elles ne peuvent donc pas être considérées comme la cause du nouveau durcissement. Il serait naturel de supposer que les atomes disponibles après le traitement de réversion reforment des zones de petite dimension, donc durcissantes, pour se redissoudre au cours d'une nouvelle réversion, mais rien sur les diagrammes n'en indique la présence.

Il faut remarquer qu'une zone produit une diffusion d'intensité proportionnelle au carré du nombre de ses atomes d'argent, c'est-à-dire à la sixième puissance de son rayon; par exemple, si en plus des zones d'un diamètre donné, un nombre égal de zones de dimension moitié se formait, ces petites zones ne produiraient qu'une diffusion de l'ordre de 1,5 % du total : elles seraient donc inobservables.

On peut donc admettre que le durcissement à froid est bien lié à la formation de zones, comme celle que nous révèlent les rayons X. La non-corrélation des mesures de dureté et des diagrammes vient de ce que les zones actives pour le durcissement sont les zones petites et nombreuses, alors que les zones apparentes sur le diagramme sont les plus volumineuses.

Dans l'alliage Al-Cu, les deux stades du durcissement correspondent aussi respectivement à des zones et des précipités. Mais, dans ce cas, les zones actives, même très petites, sont observables à cause de leur forme et, quand on élève la température, il ne se produit pas de zones volumineuses qui masquent les petites. Les diagrammes sont en corrélation directe avec les courbes de dureté : ainsi les traînées caractéristiques des zones disparaissent et reparaissent alternativement au cours du traitement de réversion.

OPTIQUE. — *Sur la notion de cohérence en optique*. Note (*) de MM. **André Blanc-Lapierre** et **Pierre Dumontet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les auteurs précisent, dans le cas général de sources non monochromatiques, les notions de cohérence, de cohérence partielle et d'incohérence pour un ensemble de sources lumineuses. Des définitions mathématiques précises sont données dans le cadre de la théorie des fonctions aléatoires.

1. *Introduction*. — L'effet de la diffraction sur la correspondance objet-image a été surtout étudié dans les cas d'un *objet cohérent* ou d'un *objet incohérent* (1). Récemment, certains auteurs (2) ont considéré le cas d'une *cohérence partielle*.

(*) Séance du 8 février 1954.

(1) P. M. Duffieux. *L'intégrale de Fourier et ses applications à l'Optique*, Rennes, 1946. A. Blanc-Lapierre et M. Perrot, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 539.

(2) P. H. Van Cittert, *Physica*, 1, 1934, p. 201; F. Zernicke, *Physica*, 5, 1938, p. 785; H. H. Hopkins, *Proc. Roy. Soc.*, série A, n° 208, 1951, n° 1093, p. 263, 217, 1953, n° 1130, p. 408; E. Wolf, *Nature*, 172, 1953, p. 535; P. M. Duffieux, *Revue d'optique*, 32, n° 3, p. 129.

L'étude de la cohérence n'étant qu'une application de la *théorie de la corrélation*, il nous a paru utile de la développer dans le cadre de la *théorie des fonctions aléatoires*.

2. *Notations.* — *a.* Soit, dans un plan $\Pi(\alpha\times\beta)$, une distribution de sources $M[\alpha, \beta]$, macroscopiquement constantes dans le temps t et $\Delta\mathcal{V}[M, t]$ la vibration élémentaire associée au petit élément $dM = d\alpha\, d\beta$; la fonction aléatoire réelle $\mathcal{V}[M, t]$ [définie par la somme de ses accroissements $\Delta\mathcal{V}[M', t]$ sur $(\alpha' < \alpha, \beta' < \beta)$] est une *fonction stationnaire de t*. Admettons *provisoirement* l'existence d'une dérivée aléatoire $z(M, t)$ telle que $\Delta\mathcal{V} \approx z\, dM$. Posons

$$(1)\qquad z[M, t] = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{2\pi i\nu t}\, d\Sigma_\nu[M, \nu]; \qquad Z[M, t] = \int_0^{+\infty} e^{2\pi i\nu t}\, d\Sigma_\nu[M, \nu],$$

Z représente z en « notation complexe ». $d\Sigma_\nu[M, \nu]$ est l'accroissement, sur l'élément $d\nu$, de $\Sigma[M, \nu]$. On a $E\{d\Sigma_\nu\} \equiv 0$ (E, espérance mathématique) et (stationnarité) $d\Phi[M_1, M_2, \nu_1, \nu_2] = E\{d\Sigma_\nu[M_1, \nu_1]\, d\Sigma_\nu^*[M_2, \nu_2]\} \equiv 0$ pour $\nu_1 \neq \nu_2$ (M_1 et M_2 quelconques). Les propriétés relatives à la cohérence dépendent de l'une ou l'autre des expressions

$$(2)\qquad d\Phi[M_1, M_2, \nu, \nu] \quad \text{ou} \quad \Gamma[M_1, M_2, \tau] = E\{Z[M_1, t]\, Z^*[M_2, t-\tau]\} = \int_0^{+\infty} e^{2\pi i\nu\tau}\, d\Phi[M_1, M_2, \nu, \nu].$$

b. Soient deux variables aléatoires a et b à valeurs complexes $[E\{a\} = E\{b\} = 0]$. *Pour qu'il existe un nombre positif, certain, k tel que l'on ait presque sûrement* $b = ak e^{-i\varphi}$ [φ *réel*], *il faut et il suffit que* $\mu[a, b] = e^{i\varphi}$ *où* $\mu(a, b)$ *est égal à* $E\{ab^*\}/\sqrt{E\{|a|^2\}\, E\{|b|^2\}}$ $(0 \leq |\mu| \leq 1)$.

3. *Problème.* — Soient deux sources élémentaires $Z[M_1, t]\, dM_1$ et $Z[M_2, t]\, dM_2$ ($dM_1 = dM_2$). Remplaçons $Z[M_1, t]$ par $Z'[M_1, t] = Z[M_1, t]/\sqrt{E\{|Z(M_3, t)|^2\}}$ et $Z[M_2, t]$ par l'expression analogue. Faisons interférer les sources ainsi normées. Soit l la *différence de marche* et τ le *retard* associé (nous opérons en milieu non dispersif). Le phénomène sera caractérisé par la valeur de l'intensité résultante $I[\tau]$. Faisons successivement interférer dM_1 avec lui-même $[I_{11}[\tau]]$, dM_1 avec dM_2 $[I_{12}[\tau]]$ puis dM_2 avec lui-même $[I_{22}[\tau]]$. *Ces trois phénomènes d'interférences peuvent-ils être identiques (c'est-à-dire existe-t-il une valeur* τ_0, *certaine, telle que* $I_{11}[\tau] = I_{22}[\tau] = I_{12}[\tau - \tau_0]$) *et cela quels que soient* M_1 *et* M_2 ? Il faut et il suffit, pour cela, qu'il existe deux fonctions réelles certaines $h[M]$ et $k[M]$ telles que, presque sûrement :

$$(3)\qquad k[M_2]\, Z[M_1, t - h(M_1)] = k[M_1]\, Z[M_2, t - h[M_2]]$$

ou, ce qui est équivalent :

$$(4)\qquad k[M_2]\, d\Sigma_\nu[M_1, \nu]\, e^{-2\pi i\nu h[M_1]} = k[M_1]\, d\Sigma_\nu[M_2, \nu]\, e^{-2\pi i\nu h[M_2]}.$$

De façon équivalente, on peut dire : il faut et il suffit que $Z'[M_1, t]$ et $Z'[M_2, t]$ aient le même spectre de puissance moyenne et que, de plus, on ait :

$$m = \mu[d\Sigma_\nu[M_1, \nu], d\Sigma_\nu[M_2, \nu]] = e^{2\pi i\nu\{h[M_1] - h[M_2]\}}. \tag{5}$$

Alors on dira qu'il y a *cohérence* pour l'ensemble des sources de π.

4. *Interprétation de la condition* $|m| = 1$. — Si $|m| = 1$ pour ν_0 (condition de Hopkins), il y a cohérence au sens précédent *si toutes les sources sont monochromatiques* et de fréquence ν_0. I_{12} correspond alors à des franges à minima nuls. Si $|m| = 1$ pour tout ν et si les sources ne sont pas monochromatiques, les fonctions $h[M]$ et $k[M]$ introduites peuvent varier avec ν et les systèmes de franges associés aux divers ν ne se superposent pas en général de la même façon dans I_{11}, I_{22}, I_{12}. Il n'y a pas cohérence au sens précédent. On dira qu'il y a *cohérence monochromatique*, la cohérence apparaissant si l'on se limite à une très petite bande $\Delta\nu$.

5. *Cohérence, cohérence partielle, incohérence.* — *a.* $|m| = 1$ il y a *cohérence monochromatique*, on peut alors poser

$$Z[M_8, t] = \int_0^\infty K[M\nu]\, dY_\nu[\nu, t], \quad \text{avec} \quad Y[\nu, t] = \int_0^\nu e^{2\pi i\nu t}\, dy(\nu) \tag{6}$$

[K, fonction certaine à valeur complexe; $y(\nu)$ en fonction aléatoire à accroissements non correlés]. Z n'est aléatoire qu'à travers $Y[+\infty, t]$ (source unique d'où dérivent toutes les sources dM). Il y a *cohérence*, s'il existe deux fonctions certaines réelles $k[M]$ et $h[M]$ telles que

$$K[M, \nu] = k[M]\, e^{2\pi i\nu h[M]}. \tag{7}$$

b, $m = 0$ pour $M_1 \neq M_2$. Il y a *incohérence*. La dérivée z n'existe d'ailleurs pas dans ce cas, mais le cas de l'incohérence peut être réintroduit dans nos calculs grace à la fonction impulsion δ de Dirac. On doit alors poser $\Gamma[M_1, M_2, \tau] = \Gamma[M_1, M_1, \tau] \times \delta[M_1 - M_2]$ et I_{12} ne dépend pas de τ.

c. Dans tous les autres cas, il y a *cohérence partielle*. I_{11}, I_{22}, I_{12} ne dépendent pas de τ de la même façon et, pour ν fixe (monochromatisme), I_{12} correspondra à des franges à minima non nuls.

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Relations entre les phénomènes magnéto-optiques du domaine visible et du domaine hertzien.* Note de M. **Alfred Kastler**, présentée par M. Jean Cabannes.

Un effet magnéto-optique transversal, non réciproque, du domaine hertzien a pour équivalent optique le phénomène de Kerr équatorial observé par Zeeman.

Les phénomènes de polarisation rotatoire magnétique et de biréfringence magnétique ont été récemment mis en évidence dans le domaine

des ondes hertziennes dans les guides d'onde ([1]). Ces phénomènes sont étroitement liés à la résonance paramagnétique ([2]) ou à la résonance ferromagétique ([3]). Cette liaison est une conséquence de la relation générale qui existe entre les phénomènes d'absorption et les phénomènes de dispersion et qui dans le domaine optique a permis de relier l'effet Faraday à l'effet Zeeman ([4]). Les effets longitudinaux dépendent du sens du champ magnétique alors que les effets transversaux n'en dépendent généralement pas. Cependant dans le domaine des ondes hertziennes un effet transversal présentant le caractère de non-réciprocité vient d'être mis en évidence ([5]). Cet effet dépend du sens du champ magnétique et du sens de propagation de l'onde électromagnétique dans un guide d'onde. Lorsque dans le guide, soumis à un champ magnétique transversal, on introduit une substance para- ou ferromagnétique qui occupe une partie seulement de la section du guide, on constate que les ondes qui se propagent en sens opposé subissent des déphasages et des atténuations différents. Cet effet est dû à la structure particulière des ondes électromagnétiques dans un guide d'onde, où de part et d'autre de l'axe central les vibrations de l'onde sont des vibrations elliptiques de sens opposé ([6]).

L'équivalent optique de ce phénomène de non-réciprocité est *l'effet Kerr équatorial* ([7]) prévu par C. H. Wind ([8]) et observé pour la première fois en 1896 par P. Zeeman ([9]). Les résultats obtenus par Zeeman ont été expérimentalement confirmés ([10]), étendus ([11]) et discutés ([12]). L'effet Kerr équatorial se produit lorsqu'un faisceau lumineux polarisé se réfléchit obliquement sur un métal ferromagnétique qui est aimanté parallè-

([1]) Références indiquées dans A. KASTLER, *Nuovo Cimento*, 9, 1952, Supplem. n° 3, p. 315; A. BATTAGLIA, A. GOZZINI et E. POLACCO, *Nuovo Cimento*, 10, 1953, p. 1205.

([2]) A. KASTLER, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1640 et 231, 1950, p. 1462.

([3]) D. POLDER, *Phil. Mag.*, 40, 1949, p. 99.

([4]) G. BRUHAT, *Cours d'Optique*, § 445-449.

([5]) M. L. KALES et al., *J. Appl. Phys.*, 24, 1953, p. 816; E. H. TURNER, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 41, 1953, p. 937; J. H. ROWEN, *Bull. Syst. Techn. J.*, 32, 1953, p. 1333.

([6]) A. KASTLER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 669.

([7]) W. VOIGT, *Magneto-und Elektro-optik*, Teubner, 1908, 6e chap., § 162, et 7e chap., § 194-197; GRAETZ, *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus*, IV, 1920, article W. VOIGT, *Magneto-optik*, p. 393, 4e chap., § 71, 76 et 77.

([8]) *Verhandl. Amsterdam Akad.*, 5, 1896, p. 91; *Archives néerland. Sc. ex. et nat.*, 1, 1896, p. 119.

([9]) *Commun. Phys. Lab. Leiden*, 1896, n° 29; *Arch. néerland. Sc. ex. et nat.*, 1, 1898, p. 221.

([10]) P. CAMMAN, *Comptes rendus*, 135, 1902, p. 286.

([11]) L. R. INGERSOLL, *Phys. Rev.*, 35, 1912, p. 312.

([12]) CH. SNOW, *Phys. Rev.*, 2, 1913, p. 29; W. DZIEWULSKI, *Phys. Z.*, 14, 1913, p. 485.

lement à la surface réfléchissante et perpendiculairement au plan d'incidence. Le pouvoir réflecteur et le changement de phase à la réflexion de la vibration située dans le plan d'incidence subissent des modifications lorsqu'on établit l'aimantation, modifications qui dépendent du sens de l'aimantation et du sens de propagation de la lumière. Cet effet de non-réciprocité, conforme au principe de symétrie, a son origine physique dans le fait que l'onde qui se réfléchit pénètre dans une mince couche du milieu réfléchissant où elle possède une structure analogue à celle de l'onde évanescente : Le vecteur situé dans le plan d'incidence y exécute des vibrations de forme elliptique ([13]). Le sens de ces vibrations elliptiques dépend du sens de la lumière.

Un effet Kerr équatorial intense et présentant les caractères de la dispersion anormale doit également se produire sur un réflecteur paramagnétique au voisinage de ses bandes d'absorption sélective. Cet effet peut servir de critère pour distinguer les bandes d'absorption dues aux transitions dipolaires électriques de celles dues aux transitions dipolaires magnétiques. Pour les premières, l'effet se produira lorsque le vecteur *électrique* de l'onde lumineuse est dans le plan d'incidence, pour les dernières, il se produira lorsque le vecteur *magnétique* est dans ce plan ([14]). L'effet observé dans le domaine hertzien correspond à ce dernier cas. Enfin, un effet de non-réciprocité doit se produire au voisinage des bandes d'absorption d'un réflecteur diamagnétique lorsque la finesse des raies d'absorption permet la séparation des composantes Zeeman.

Devant un miroir, où les vibrations incidentes et réfléchies se superposent pour donner lieu aux interférences de Wiener, le vecteur résultant situé dans le plan d'incidence forme des vibrations elliptiques dont le sens de rotation s'inverse alternativement dans des zones successives parallèles au plan du miroir et d'épaisseur optique $\lambda/4 \cos i$, λ étant la longueur d'onde et i l'angle d'incidence. En empilant sur un miroir métallique non magnétique des couches minces d'épaisseur optique $\lambda/4 \cos i$, alternativement diamagnétiques et paramagnétiques, on peut obtenir un système réflecteur présentant des effets cumulatifs de non-réciprocité dependant de la parité des couches paramagnétiques. La structure d'une onde électromagnétique de mode H_{10} dans un guide rectangulaire correspond à celle d'une double zone de Wiener, et ainsi s'explique la parenté entre les effets du domaine optique et l'effet constaté dans le domaine hertzien.

([13]) H. Arzelies, *Ann. Phys.*, 1, 1946, p. 5 et 2, 1947, p. 133.

([14]) G. Bruhat, *Cours d'Optique*, 4e édit., § 399 *quater*.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Les instabilités des orbites dues au couplage entre oscillations radiales et verticales dans le Cosmotron.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

On analyse les effets, sur la stabilité des trajectoires des particules accélérées dans un cosmotron à forte convergence, de deux causes de couplage entre oscillations betatroniques radiales et verticales. On montre qu'en certains cas, ces couplages peuvent donner lieu à des instabilités.

Un couplage linéaire entre oscillations betatroniques radiales et verticales peut dans certains cas conduire à des instabilités d'orbite dans le cosmotron à forte convergence. En effet, l'équation caractéristique de la matrice de transition relative à une révolution des particules doit être, d'après un théorème de Liapounoff concernant les systèmes différentiels linéaires à coefficients périodiques, de la forme

$$t^4 - at^3 + bt^2 - at + 1 = 0. \tag{1}$$

On voit facilement que des instabilités pourraient avoir lieu soit lorsque $t = \pm 1$, soit lorsque cette équation possède une racine double $t = e^{i\varphi}$. En ce cas qui seul nous préoccupera ici, la somme $Q_Z + Q_X$ ou la différence $Q_Z - Q_X$ entre le nombre Q_Z des oscillations verticales et le nombre Q_X des oscillations radiales par révolution est un entier k.

1. Les rotations aléatoires des aimants à partir de leur position idéale entraînent un couplage linéaire entre oscillations radiales et verticales. Pour les cosmotrons dont la construction est actuellement envisagée, ces rotations provoquent des instabilités d'orbite lorsque $Q_Z + Q_X = k$. Si

$$S_X = \begin{pmatrix} \cos\Psi_X & \alpha_X \sin\psi_X \\ -\frac{1}{\alpha_X}\sin\psi_X & \cos\psi_X \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad S_Z \begin{pmatrix} \cos\psi_Z & \alpha_Z \sin\psi_Z \\ -\frac{1}{\alpha_Z}\sin\Psi_Z & \cos\Psi_Z \end{pmatrix}$$

représentent les matrices de transition d'une période du cosmotron idéal correspondant à la suivante (S_X pour les oscillations radiales, S_Z pour les verticales), la largeur de la bande d'instabilité centrée sur $Q_Z + Q_X = k$ est donnée par :

$$|\overline{\delta Q_Z + \delta Q_X}| = \frac{\sqrt{N}}{\pi}\left|\sin\frac{k\pi}{N}\right|\sqrt{\frac{\alpha_X}{\alpha_Z} + \frac{\alpha_Z}{\alpha_X} - 2}\,\sqrt{\bar{\varepsilon}^2}. \tag{2}$$

Cette formule signifie que tous les points du diagramme de stabilité, pour lesquels on a l'inégalité $|Q_Z + Q_X - k| < |\overline{\delta Q_Z + \delta Q_X}|$ sont situés à l'intérieur de la bande d'instabilité. $\bar{\varepsilon}^2$ est le carré moyen de l'angle de rotation des aimants, N le nombre de périodes du cosmotron. Le calcul statistique a été fait en admettant que toutes les lentilles magnétiques composant une période sont tournées du même angle ε. Si l'on suppose réalisable $\sqrt{\bar{\varepsilon}^2} = 10^{-3}$ radians,

la largeur de la bande d'instabilité (2) est assez faible en comparaison de celle des bandes $t = \pm 1$ dues aux inhomogénéités azimutales de $n(\theta)$.

2. Les inhomogénéités azimutales du champ magnétique $\vec{H}$ provoquent également un couplage linéaire des oscillations. En effet, ces inhomogénéités entraînent l'existence d'une composante azimutale H_θ du champ magnétique. Les équations qui déterminent le mouvement des particules accélérées devront alors s'écrire :

$$(3) \qquad X'' - n(\theta)X = g(\theta)Z', \qquad Z'' + n(\theta)Z = -g(\theta)X'$$

$g(\theta) = H_0/H_z$. On peut rechercher les instabilités dues aux termes de couplage gZ', $-gX'$ par une méthode analogue à celle que donne Lüders pour traiter les rotations des aimants. Désignons par $e^{\pm i\varphi}$ les racines de l'équation (1) relative au cosmotron idéal et par $e^{\pm i(\varphi+\delta\varphi)}$ les racines de l'équation (1) relative au cosmotron perturbé par les termes de couplage gZ', $-gX'$. Il faut distinguer deux cas.

a. $Q_z - Q_x = k$. Le calcul montre qu'on a alors :

$$(4) \qquad \delta\varphi = \pm\sqrt{\frac{1}{W_X W_Z}\int_0^{2\pi} g(\theta)\,Z'_1(\theta)\,X_2(\theta)\int_0^{2\pi} g(\omega)\,X'_1(\omega)\,Z_2(\omega)\,d\theta\,d\omega}$$

W_X et W_Z représentent les Wronskiens construits sur les solutions de Floquet X_1, X_2, Z_1, Z_2 du système non perturbé $X'' - nX = 0$, $Z'' + nZ = 0$. Il y aura instabilité si $\delta\varphi$ est complexe. On peut faire l'analyse statistique de l'expression (4) en supposant $g(\theta)$ constante dans chacune des N périodes. Il vient alors

$$\overline{\delta\varphi} = \pm\sqrt{N}\,\frac{1}{\sqrt{W_X W_Z}}\sqrt{\iint_\Delta Z'_1(\theta)\,X_2(\theta)\,X'_1(\omega)\,Z_2(\omega)\,d\theta\,d\omega}\;\sqrt{\overline{g^2}}$$

$\overline{g^2}$ est le carré moyen de $g(\theta)$, Δ est le domaine : $0 < \theta < 2\pi/N$, $0 < \omega < 2\pi/N$. Le signe des expressions figurant dans cette formule se détermine par continuité : ayant déterminé les signes pour un choix particulier des paramètres du cosmotron, ces signes vaudront pour des paramètres voisins. Au voisinage de l'axe $Q_z = Q_x$ de la région de stabilité, $\delta\varphi$ est réel, il n'y aura pas d'instabilité. On aura intérêt à choisir des paramètres de fonctionnement pour lesquels $\delta\varphi$ est réel car alors, ni les rotations aléatoires des aimants, ni les inhomogénéités azimutales magnétiques n'exciteront la résonance $Q_z - Q_x = k$

b. $Q_z + Q_x = k$. En ce cas, on trouve :

$$\delta\varphi = \pm\sqrt{\frac{-1}{W_X W_Z}\int_0^{2\pi} g(\theta)X'_1(\theta)Z_1(\theta)\int_0^{2\pi} g(\omega)\,Z'_2(\omega)\,X_2(\omega)\,d\theta\,d\omega}.$$

On trouve qu'il y a instabilité des trajectoires lorsque $(Q_z + Q_x)/N$ est suffisamment proche d'un entier. La largeur de la bande d'instabilité, en ce cas,

serait donnée par :

$$|\overline{\delta Q_Z + \delta Q_X}| = \frac{\sqrt{N}}{\pi} \frac{1}{\sqrt{W_X W_Z}} \sqrt{\iint_A X_1'(\theta) Z_1(\theta) X_2(\omega) Z_2'(\omega)\, d\theta\, d\omega}\ \sqrt{\overline{g^2}}. \tag{5}$$

En supposant réalisable $\sqrt{\overline{g^2}} = 10^{-3}$, la largeur de la bande d'instabilité (5) demeure faible en comparaison de celle des bandes $t = \pm 1$, dues aux inhomogénéités de $n(\theta)$. Naturellement, $g(\theta)$ peut devenir assez grand au voisinage des extrémités des différents secteurs magnétiques, où le gradient du champ varie rapidemment en fonction de θ. Mais $g(\theta)$ étant supposée développée en série de Fourier, les termes de période $2\pi/N$ ne contribuent pas à la largeur de la bande d'instabilité.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Variation des fonctions d'onde de Dirac de l'électron à l'intérieur du noyau quand on tient compte de l'extension de la charge nucléaire. Expressions algébriques.* Note de M. **Roger Nataf**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la théorie de la désintégration β (émission ou capture électronique) les fonctions radiales de l'électron et du neutrino sont prises constantes dans le noyau. Nous étudions ici la variation à l'intérieur du noyau des fonctions radiales de l'électron.

Les fonctions d'onde d'une particule de Dirac placée dans un champ central dépendent du nombre quantique j de moment angulaire, du signe de $\varkappa = \pm(j + 1/2)$, correspondant aux deux solutions de parités différentes, et de l'énergie, remplacée par le nombre quantique total dans le cas du spectre discret (capture).

En prenant les unités relativistes habituelles où $\hbar = c = m_e = 1$, les fonctions radiales f des composantes ψ_1, ψ_2 et g de ψ_3, ψ_4 vérifient le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d}{dr}\begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\varkappa - 1}{r} & -(W - 1 - V(r)) \\ W + 1 - V(r) & -\frac{\varkappa + 1}{r} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} \tag{1}$$

pour l'électron d'énergie W (le deuxième membre considéré comme un produit de matrices) $V(r)$ potentiel coulombien $= -\alpha Z/r$ pour $r > R$ du noyau ($Z > 0$ pour e^-, $Z < 0$ pour e^+) — $R = r_0 A^{\frac{1}{3}}$ où l'on prend

$$r_0 = 3{,}7 \cdot 10^{-3} \frac{\hbar}{mc} = 1{,}43 \cdot 10^{-13}\ \text{cm} \quad \text{ou} \quad r_0 = 3{,}11 \cdot 10^{-3} \frac{\hbar}{mc} = 1{,}20 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}.$$

la deuxième valeur semble mieux représenter un rayon effectif de la charge si on la suppose uniformément répartie, comme le montre l'étude des « atomes mésiques ».

Pour $r < R$ nous supposons une densité constante de la charge nucléaire; écrivant que $V(r)$ et dV/dr (champ électrique) sont continus pour $r = R$, on obtient alors

$$(2) \qquad V(r) = -\frac{3}{2}\frac{\alpha Z}{R} + \frac{1}{2}\frac{\alpha Z}{R}\left(\frac{r}{R}\right)^2 \qquad \text{pour} \quad r < R.$$

On prend habituellement la solution de (1) pour $r > R$ qui est régulière (au sens de Dirac) pour $r = 0$ (*cf.* (1) soit (f_{II}, g_{II}) (3), qu'il faut normer par un facteur N.

Si l'on veut joindre par continuité la solution extérieure à la solution intérieure, il faut prendre en réalité pour $r > R$ une combinaison linéaire de (3) avec la solution non régulière (F_{II}, G_{II}) soit, $NS(f_{II} + kF_{II}, g_{II} + kG_{II})$, S normant la nouvelle fonction, k étant d'abord déterminé par la continuité en R avec la solution intérieure : $(f_I/g_I)_R = (f_{II} + kF_{II}/g_{II} + kG_{II})_R$.

On obtient ainsi les valeurs de f, g à la surface du noyau $r = R$. Ce calcul a été fait par Strachan et Malcolm (2), par Rose et Holmes (3) pour le spectre continu. *Nous voulons seulement étudier ici les variations de f, g à l'intérieur du noyau,* en supposant $f(R)$, $g(R)$ calculés.

Nous considérons seulement le cas $j = 1/2$, $\varkappa = \pm 1$; les fonctions radiales correspondantes, usuellement désignées par l'indice $-\varkappa - 1$, sont f_0, g_0 pour $\varkappa = -1$; f_{-2}, g_{-2} pour $\varkappa = +1$; g_0 et f_{-2} interviennent seules pour les transitions permises.

1° $\varkappa = -1$. — (1) s'écrit en posant $a = \alpha Z/2$, et $x = r/R$ avec $0 \leqq x \leqq 1$:

$$(4) \qquad \begin{cases} \dfrac{df_0}{dx} = -\dfrac{2}{x}f_0 - (WR - R + 3a - ax^2)g_0 \\[2mm] \dfrac{dg_0}{dx} = (WR + R + 3a - ax^2)f_0 \end{cases}$$

où $2a/R \gg 1$ pour les noyaux lourds comme le montre le tableau et $(2a/R)^2 \gg 1$ dans tous les cas. D'ailleurs $a < 1$ et, même pour un noyau lourd comme $^{210}_{84}Po$, $a = 0,3065 \to a^3 = 0,016 \ll 1$.

A.	Z.		$2a = \alpha Z$.	R en 10^{-2} (*).		$\frac{2a(*)}{R}$	
10	5 :	$^{10}_{5}B$..........	$3,65.10^{-2}$	0,796	0,669	4,58	5,45
27	13 :	$^{27}_{13}Al$..........	9,50 »	1,11	0,932	8,7	10,35
64	29 :	$^{64}_{29}Cu$..........	21,2 »	1,48	1,24	14,5	17,25
125	51 :	$^{125}_{51}Sb$..........	32,2 »	1,85	1,55	20,4	24,3
216	84 :	$^{216}_{84}Po$..........	61,4 »	2,22	1,86	28	33,3

(*) La première colonne correspond à $1,43.10^{-13}$ cm; la deuxième à $1,20.10^{-13}$ cm.

(1) M. E. Rose, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 484.
(2) I. Malcolm et C. Strachan, *Proc. Phil. Soc.*, 47, 1951, p. 610.
(3) M. E. Rose et D. K. Holmes, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 190.

Ceci conduit à substituer dans (4) les développements en série : $f_0 = \sum_{k=1}^{\infty} c_k x^k$, $g_0 = \sum_{k=0}^{\infty} d_k x^k$ donnant la solution régulière pour $x = 0$.

Pour $k \geq 5$, on trouve que les coefficients c_k, d_k sont $\leqq \sim a^3$. En négligeant a^3 ainsi que $(R/a)^2$ devant 1 :

$$(5) \quad \begin{cases} f_0 = \left\{ -\left(a + \dfrac{WR - R}{3}\right) x + \dfrac{1}{10}\left[2a + (WR + 3a)^2 \left(a + \dfrac{WR - R}{3}\right)\right] x^3 \right\} d_0 \\ g_0 = \left[1 - \dfrac{1}{6}(WR + 3a)^2 x^2 + \dfrac{2a}{15}(WR + R + 3a) x^4\right] d_0 \end{cases}$$

où d_0 est déterminé par la valeur $g_0(R)$.

2° $\chi = +1$. — On obtient de même :

$$(6) \quad \begin{cases} f_{-2} = \left[1 - \dfrac{1}{6}(WR + 3a)^2 x^2 + \dfrac{2a}{15}(WR - R + 3a) x^4\right] d_{-2} \\ g_{-2} = \left\{ \left(a + \dfrac{WR + R}{3}\right) x - \dfrac{1}{10}[2a + (WR + 3a)]^2 \left(a + \dfrac{WR + R}{3}\right) x^3 \right\} d_{-2} \end{cases}$$

d_{-2} étant le terme constant du développement de g_{-2}, déterminé par $g_{-2}(R)$.

Dans l'émission β, W varie de 1 à W_0 maximum ; dans la capture $W = 1 - E$, E énergie de liaison de l'électron $\ll 2a/R$ dans tous les cas. On fera donc $W = 1$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le domaine de dispersion, la vitesse et les pertes des ultrasons dans la glycérine liquide, vitreuse et cristalline.* Note de M. **Arno Schulz**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une étude générale de la variation des propriétés physiques d'une même substance en fonction de la température à l'état liquide, à l'état cristallin et à l'état vitreux, nous avons effectué des recherches ultrasoniques depuis +100° C jusqu'à —125° C. Dans ce domaine de température, les mesures sont très difficiles. Il peut arriver que le quartz soit détruit parce qu'il ne possède pas le même coefficient de dilatation que son entourage, ou que la substance solidifiée se sépare du quartz.

Dans notre méthode, le quartz reste à la température du laboratoire. Les impulsions ultrasoniques traversent un cylindre massif en verre, dont l'extrémité inférieure porte la chambre de mesure longue d'environ 2,5 cm.

Il est intéressant de constater que nous avons trouvé, pour la vitesse du son comme pour les grandeurs diélectriques, des domaines de dispersion produite par des phénomènes de relaxation (*fig.* 1 et 2).

En diminuant la température à partir de +100° C, la vitesse du son croît lentement, puis augmente rapidement dans le domaine de dispersion. Pour une fréquence donnée, la température correspondant au point d'inflexion de

la courbe qui représente la variation thermique de la vitesse ultrasonique, est la même que celle du maximum des pertes des ultrasons (pour 1 mHz $\sim$ — 30° C, pour 0,5 mHz $\sim$ — 35° C). Elle est située à peu près 10° C plus bas que celle du point d'inflexion de la courbe (ε', T) représentant la partie réelle de la constante diélectrique ou encore 10° C plus bas que le maximum des pertes diélectriques ε'' à cette fréquence. Il semble ressortir de nos mesures diélectriques des temps de relaxation (*fig.* 3), que ces temps se distinguent par un facteur d'environ 1/4 des temps de relaxation valables pour les ultrasons.

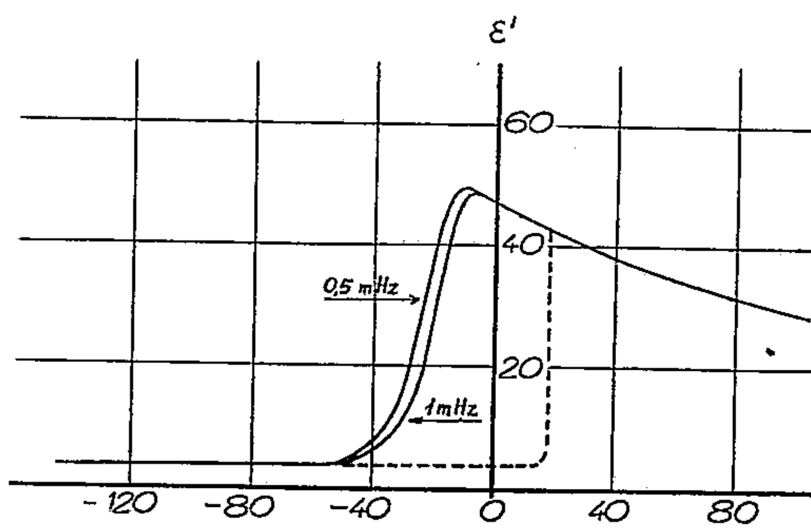


Fig. 1.

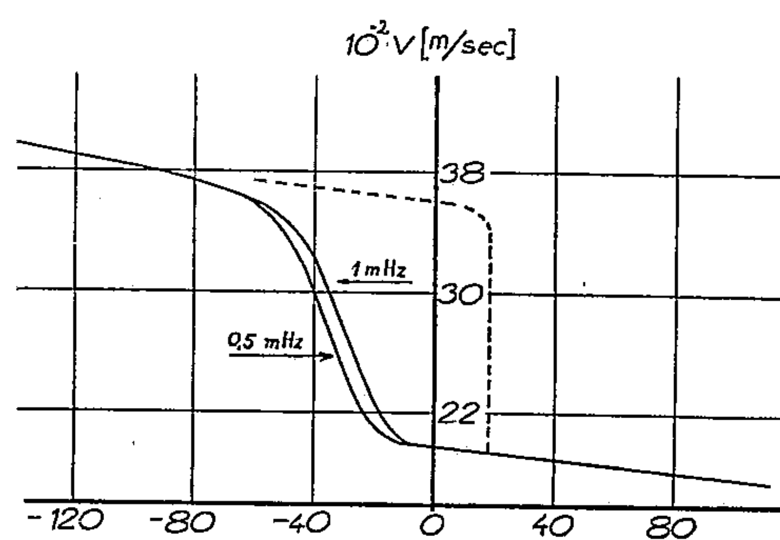


Fig. 2.

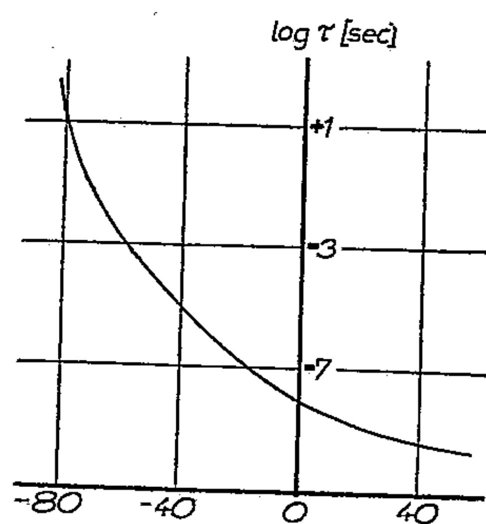


Fig. 3.

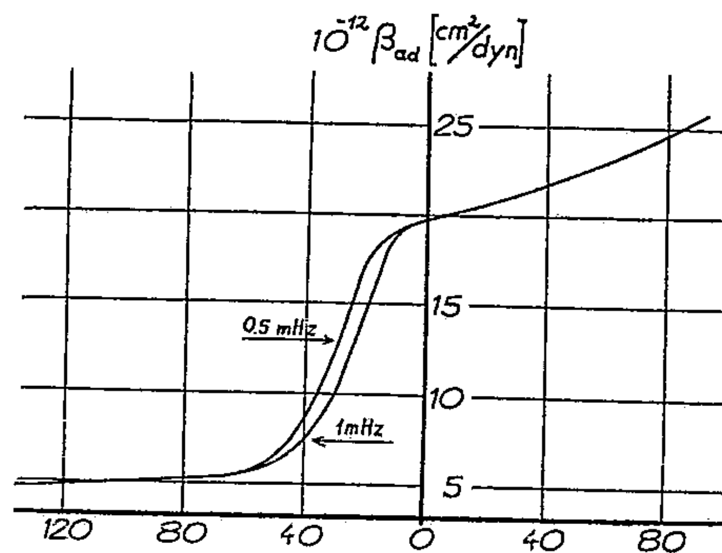


Fig. 4.

Fig. 1. — Constante diélectrique réelle ε' de la glycérine en fonction de la température.
Fig. 2. — Vitesse des ultrasons dans la glycérine en fonction de la température.
Fig. 3. — Temps de relaxation obtenus par des mesures diélectriques en fonction de la température
Fig. 4. — Compressibilité adiabatique en fonction de la température.

Nous avons ensuite calculé au moyen de nos mesures de densité, la compressibilité adiabatique :

$$\beta_{ad} = \frac{1}{\rho v^2},$$

ρ, masse spécifique; v, vitesse des ultrasons.

En utilisant la formule

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{T\alpha}{\rho c_p},$$

α, coefficient de dilatation; T, température absolue.

Nous avons obtenu le rapport des chaleurs spécifiques et la différence entre la compressibilité adiabatique et la compressibilité isothermique :

$$\beta_{is} - \beta_{ad} = \frac{T\alpha^2}{\rho c_p},$$

Température (°C).	$(\beta_{is} - \beta_{ad})$ (cm²/dyne).	$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$.
+60	2,66.10⁻¹	1,111
+40	2,39 »	1,109
+20	2,25 »	1,108
0	2,01 »	1,101
−20	2,01 »	1,101

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la relation entre la tension superficielle de certaines solutions et le temps de formation de la surface.* Note (*) de Mlle **Marguerite Quintin** et M. **Paul Biro**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Nous avons montré précédemment (¹) qu'il était possible d'utiliser la méthode du poids des gouttes pour étudier la variation de la tension superficielle σ en fonction de la vitesse d'écoulement, c'est-à-dire du temps θ de formation de la surface; la condition essentielle à réaliser étant d'opérer, pour chaque expérience, à pression d'écoulement constante.

La méthode a été appliquée à l'étude de différentes solutions. Lorsque l'équilibre d'adsorption n'est pas trop rapidement atteint les courbes, qu'il s'agisse de tension superficielle ou de tension interfaciale, ont même allure (*fig.* 1) et sont représentées par l'équation

$$\sigma = A + (A - B)\, e^{-\frac{\theta}{k}}, \qquad (1)$$

où pour une température et un solvant donnés A, B et k sont des constantes qui dépendent de la molécule dissoute et de sa concentration (²).

A et B, valeurs de la tension respectivement au temps infini et au temps zéro, représentent la tension statique σ_s et la tension dynamique σ_d et ne peuvent, en général, pas être obtenues directement. En effet, d'une part, la courbe est souvent assez loin de son asymptote, d'autre part, les valeurs pour les débits très rapides doivent être éliminées, la similitude des gouttes n'étant plus respectée.

Cependant, on peut déterminer $A = \sigma_s$ à partir de valeurs expérimentales relatives à des temps assez courts, par extrapolation à $1/\theta = 0$ de la courbe $\sigma = f(1/\theta)$

(*) Séance du 15 février 1954.

(¹) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 431.

(²) A. Boutaric (*Comptes rendus*, 220, 1945, p. 730) et A. Dognon (*J. Chim. phys.*, 40, 1943, p. 127) ont donné une équation un peu différente reliant θ à σ mesuré par la méthode de l'arrachement d'une lame.

qui dans un très large domaine θ (60 s $< \theta < \infty$) est une droite (*fig.* 2). La valeur de $B = \sigma_d$ s'obtient alors aisément en construisant la courbe $\log(\sigma - \sigma_s) = f(\theta)$ qui est une droite dont l'ordonnée à l'origine est $\log(\sigma_d - \sigma_s)$ et dont la pente donne k (*fig.* 2). La relation (1) prend donc la forme

$$\frac{\sigma - \sigma_s}{\sigma_d - \sigma_s} = e^{-\frac{\theta}{k}},$$

où k a les dimensions d'un temps et doit être proportionnel à un temps de relaxation : temps au bout duquel l'écart entre la tension superficielle et la tension d'équilibre est tombé à $1/e$ de sa valeur initiale (e étant la base des logarithmes népériens).

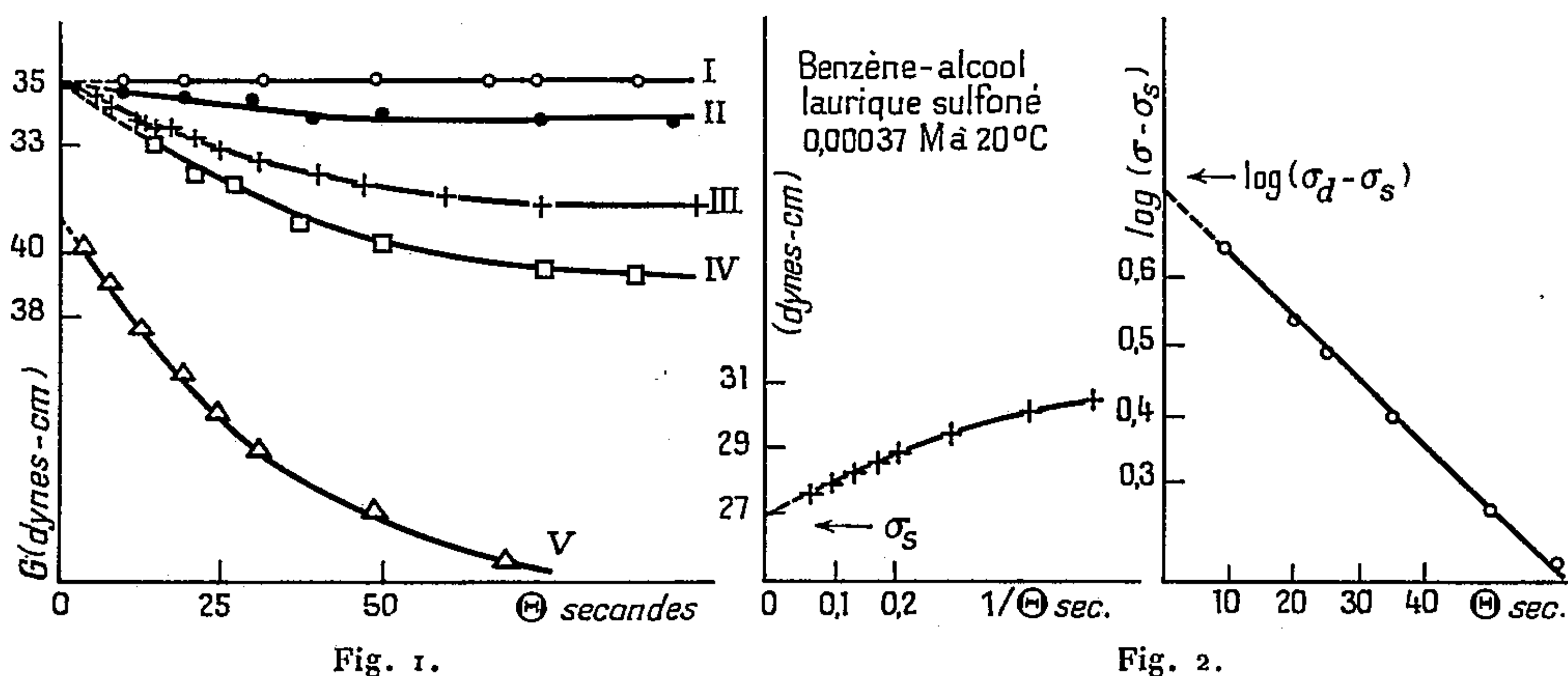


Fig. 1. Fig. 2.

Tension interfaciale σ-Benzène. Solutions aqueuses à 20° C.
I : eau, butylnaphtalène sulfonate de Na 0,00003 M. — II : sulforicinate de Na 0,00003 M. — III : alcool laurique sulfoné 0,00003 M. — IV : glucose 0,11 M. — V : Na Cl 3 M

On voit que, même lorsque les mesures sont faites assez loin de l'équilibre, la méthode permet d'atteindre, avec une assez bonne précision, la tension statique. La formule de Gibbs peut alors être appliquée pour déterminer la quantité fixée par unité de surface. Tandis que des mesures faites par la méthode habituelle du poids des gouttes conduisent, en général, à des quantités fixées trop faibles ([3]). D'autre part, il doit être possible de mettre en évidence le groupement moléculaire qui s'oriente dans la couche superficielle (la figure 1 montre que le sulforicinate et l'alcool laurique sulfoné ont pour des concentrations identiques même tension interfaciale dynamique) et de calculer l'énergie d'adsorption.

Enfin, dans le cas des électrolytes, l'augmentation de la tension interfaciale

([3]) J. W. Mac Bain, T. F. Ford et C. F. Mills, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1319.

dynamique du solvant est due aux forces de Coulomb, c'est-à dire à l'existence de l'atmosphère ionique, et doit pouvoir être confrontée avec les valeurs calculées à partir de la théorie d'Onsager ([4]).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de l'action de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle, influence des sels ammoniacaux.* Note (*) de M. **Robert Sauterey**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de l'action de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle, en solution aqueuse, est poursuivie en tamponnant la solution par du chlorure d'ammonium. Dans ces conditions la réaction semble être du second ordre, mais la constante de vitesse dépend de la concentration en ions ammonium. Pour expliquer les résultats en l'absence de sels ammoniacaux, une formule est proposée pour la constante de vitesse.

Dans une Note précédente ([1]) nous donnions les premiers résultats de l'étude de l'action de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle en solution aqueuse. Pour établir le mécanisme de cette réaction nous en avons poursuivi l'étude dans des solutions tamponnées par des sels ammoniacaux.

La méthode expérimentale a été définie précédemment. Nos solutions sont conservées dans un thermostat à la température de 25°, température constante à $\pm 1/20^e$ de degré. Le pH de la solution a été suivi à l'aide d'un appareil commercial permettant d'apprécier le $1/20^e$ d'unité pH. Dans toutes les mesures, les concentrations en acétate d'éthyle et en ammoniaque sont restées constantes et égales à $1/5^e$ de molécule-gramme par litre. Nous avons effectué des mesures en présence de chlorure, de nitrate ou de sulfate d'ammonium. Dans tous les cas nous nous trouvons en présence de solutions tampons, et le pH reste effectivement sensiblement constant. La présence de ces sels ne gène pas le dosage de l'ammoniaque par l'acide sulfurique avec le rouge de méthyle comme indicateur.

Nous donnons ci-après les résultats relatifs à quelques concentrations en chlorure d'ammonium.

On constate que, pour un pH constant, la réaction peut être considérée comme du deuxième ordre, mais que la constante de vitesse varie avec le pH.

Le pH restant constant au cours d'une expérience, la concentration en ions NH_4^+ reste sensiblement constante, et nous avons essayé de relier la variation de la constante de vitesse à la variation de concentration de ces ions. On constate aisément que K_2 est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en ions NH_4^+.

([4]) *J. Chem. phys.*, 2, 1934, p. 528.

(*) Séance du 8 février 1954.

([1]) R. Sauterey, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 990.

a. $[\mathrm{ClNH_4}] = 1/20$ mol/l :

Temps (h).......	1	2	4	6	72
pH............	9,87	9,85	9,8	9,8	9,45
% d'amide......	3,1	6,15	10,8	14,95	57,3
$10^3.K_2$..........	159	163	152	150	93

b. $[\mathrm{ClNH_4}] = 1/10$ mol/l :

Temps (h).......	1	2	4	6	48
pH............	9,55	9,55	9,5	9,5	9,35
% d'amide......	2,04	4,35	7,65	10,7	43,2
10^3K_2...........	104	112	104	102	79

c. $[\mathrm{ClNH_4}] = 1/5$ mol/l :

Temps (h).......	1	2	4	6	24
pH............	9,3	9,25	9,25	9,2	9,15
% d'amide......	1,53	2,82	5,61	8,16	22,5
$10^3.K_2$..........	78	75,5	74,5	74	62

d. $[\mathrm{ClNH_4}] = 2/5$ mol/l :

Temps (h).......	1	2	4	6	48
pH............	8,95	8,97	8,92	8,9	8,8
% d'amide......	0,85	1,83	4	5,6	29,6
$10^3.K_2$..........	43	46	52	49	44

e. $[\mathrm{ClNH_4}] = 1$ mol/l :

Temps (h).......	2	4	6	9	24
pH............	8,55	8,57	8,55	8,52	8,5
% d'amide......	1,4	2,36	3,18	5,64	12,1
$10,^3.K_2$.........	35	30	28	34	28

Dans le cas où la solution ne contient pas de sels ammoniacaux, la concentration de ces ions est sensiblement proportionnelle à la racine carrée de la concentration en ammoniaque. L'équation définissant la vitesse de réaction s'écrit alors

$$-\frac{dx}{dt} = K'(a-x)^{\frac{1}{4}}(a-x)^2 = K'(a-x)^{\frac{9}{4}}.$$

Cette équation s'intègre facilement et donne

$$K't = \frac{4}{5}\left[(a-x)^{-\frac{5}{4}} - a^{-\frac{5}{4}}\right].$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de cette constante, et de la constante K_2, pour une mesure à 25°, aux mêmes concentrations que ci-dessus, sans sel d'ammonium ajouté.

Temps (h).......	1	2	4	6	24
% d'amide.......	8,6	12,43	18,65	23,83	43,5
$10^3.K_2$..........	471	355	287	261	161
$10^3.K'$..........	717	538	441	404	259

On voit qu'il n'est pas possible de faire intervenir la concentration des ions ammonium de cette façon, la constante K' ayant des variations du même ordre que K_2.

Nous avons rapproché l'action du pH sur la constante de vitesse de l'action classique de la température.

Nous proposons pour expression de la constante de vitesse de la réaction du deuxième ordre :

$$K_2 = A e^{-\frac{E-E_i}{RT}}$$

avec pour valeur de E_i : $E_i = -(\varepsilon F)/2$, F étant un faraday, et ε le potentiel d'acidité, grandeur proportionnelle au pH, négative en milieu basique.

Les ions ammonium interviendraient, non pas directement par leur concentration, mais, en modifiant le pH du milieu, par une modification de l'énergie d'activation de la réaction.

Nous continuons actuellement l'étude de cette réaction, afin de préciser cette hypothèse, et d'établir le mécanisme de la réaction.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mécanisme thermocinétique de la pyrolyse isotherme des corps solides à décomposition endothermique, donnant un résidu solide.* Note (*) de MM. **Pierre Vallet** et **Albert Richer**, présentée par M. Paul Pascal.

On a souvent calqué la cinétique de ces réactions sur celle des réactions homogènes. L'un de nous admettait en 1935 [1] l'ordre 1 et proposait ensuite [2] un mécanisme simple pour le justifier. De nombreux auteurs ont admis l'ordre 2/3, fondé sur des considérations théoriques assez simples.

En effectuant la pyrolyse de CO_3Ca précipité (pureté, 99,9 %) ou de la calcite (pureté, 99,5 %, pulvérisée ou en cristal unique) dans un courant d'azote sec, à température constante, à l'aide d'une thermobalance Chevenard, nous avons trouvé qu'aucun des mécanismes cinétiques antérieurement proposés n'est satisfaisant. En particulier, *cette réaction n'a pas d'ordre déterminé :* celui-ci varie généralement pendant la pyrolyse, entre de larges limites de 0,20 à 0,53, par exemple. Nous n'avons jamais observé ni l'ordre 1 ni l'ordre 2/3 mais parfois des ordres négatifs.

Une masse donnée de CO_3Ca dégage par pyrolyse à 800° C un volume de CO_2 (sous 1 atm) égal à 1 800 fois celui de CaO produit; il paraît difficile d'admettre que CO_2 s'accumule dans l'oxyde et diffuse lentement à travers lui. Par contre, la chaleur absorbée par la décomposition est considérable, 400 cal environ par gramme, alors que la chaleur spécifique de CO_3Ca ou CaO

(*) Séance du 22 février 1954.

(1) P. Vallet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 315.

(2) P. Vallet, *Thèse*, Paris 1936.

est voisine de 0,2 cal/°C; la pyrolyse tend donc à refroidir localement le produit et à abaisser sa tension de dissociation. Nous pensons que le *passage de la chaleur à travers le creuset et le produit jusqu'aux endroits où celui-ci se décompose en absorbant de la chaleur, est le phénomène le plus lent, imposant sa vitesse au processus global;* il joue en tout cas un rôle plus important que la diffusion de CO_2 à travers CaO produit.

De nombreux faits le montrent.

1° Si le produit est *pulvérulent* et contenu dans un creuset de Pt, la décomposition, à un instant donné, affecte *tous* les grains mais elle est plus poussée pour ceux qui sont *dans les couches supérieures* ou *près des parois* (fond du creuset compris) où la chaleur parvient plus facilement. Avec un creuset de porcelaine, on observe une décomposition plus poussée seulement dans les couches supérieures mais non près des parois, isolantes et plus épaisses. Les essais suivants ont été exécutés avec un creuset de Pb.

2° En introduisant CO_3Ca *froid* dans un four porté à 800°C et parcouru par un courant de N_2, la vitesse de décomposition, d'abord nulle ou faible (période d'échauffement) commence par croître, passe par un maximum, puis décroît et s'annule après une durée variable; la période initiale d'échauffement, très importante surtout avec un cristal unique de calcite, a fait admettre à tort que le processus est autocatalytique. Si, en effet, on chauffe CO_3Ca à 800° C dans un courant de CO_2 et si l'on substitue rapidement N_2 à CO_2, la décomposition est *immédiate*; la vitesse initiale U_0, plus élevée que pendant tout le cours de la décomposition, est caractéristique du processus étudié, de même que sa durée totale τ. Cette méthode, très supérieure à la première (enfournement) car elle donne U_0 et τ, a été seule utilisée dans les essais décrits ci-dessous.

3° En mélangeant CO_3Ca pulvérulent avec du sable sec (conducteur médiocre), U_0 diminue et τ augmente. On observe le contraire en remplaçant le sable par de la fine limaille de Cu (excellent conducteur).

4° Si l'on recouvre CO_3Ca pulvérulent d'une couche de sable, U_0 diminue et τ augmente. L'effet est plus marqué si le produit est enfoui dans le sable.

5° U_0 et τ sont des fonctions linéaires de la masse m de CO_3 Ca pulvérulent employée si $m > 75$ mg environ. Il en résulte que les accroissements $\Delta\tau$, Δm et ΔU_0 correspondants sont proportionnels. A 777° C, nous avons trouvé, pour $m > 75$ mg :

$$\Delta\tau(s) = 3,35\,\Delta m(\text{mg}) = 1,016.10^5\,\Delta U_0(\text{mg/s}).$$

Si le produit reçoit à chaque instant la même quantité de chaleur par toute sa surface extérieure, la proportionnalité de $\Delta\tau$ et de Δm indiquerait qu'il faut fournir à la matière une quantité de chaleur supplémentaire proportionnelle à la masse ajoutée, ce qui serait conforme à notre hypothèse.

En fait, U_0 croît légèrement avec m. Nous pensons que cela provient de l'augmentation de la surface latérale du tas de poudre dont l'épaisseur est

proportionnelle à m (creuset cylindrique) et par laquelle une quantité de chaleur supplémentaire peut parvenir au produit. Toutefois, le coefficient de proportionnalité entre ΔU_0 et Δm est tel que U_0 varie très peu et l'on conçoit que $\Delta\tau$ et Δm puissent être proportionnels malgré la légère augmentation de U_0 ; celle-ci doit d'ailleurs être compensée par la difficulté qu'éprouve sans doute la chaleur à pénétrer jusqu'au cœur du produit lorsque m augmente.

Quand m varie entre 75 et 10 mg les grains se touchent de moins en moins sur le fond du creuset: τ paraît tendre vers zéro avec m tandis que U_0 semble tendre vers une valeur finie, 0,07 mg/s environ.

6° Dans le cas d'un cristal de calcite régulier (arêtes fondamentales sensiblement égales) la décomposition suivait sensiblement la loi : $1-\sqrt[3]{x}=kt$, x désignant la fraction non altérée, k, une constante et t, la durée de décomposition. Cette loi signifierait que l'épaisseur décomposée est proportionnelle au temps c'est-à-dire, sans doute, à la quantité de chaleur reçue.

7° Notre mécanisme permettrait de comprendre que même dans le vide *entretenu* où le produit ne peut recevoir de chaleur que par rayonnement, à 752°C, la pyrolyse de 500 mg de CO_3Ca soit *lente* puisque inachevée en 90 minutes ([3]).

ÉTATS DE SURFACE. — *Condensation de la vapeur d'eau sur la paraffine solide. I. Méthode d'observation.* Note de M. **André Brin**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'observation au microscope d'une condensation de vapeur d'eau doit s'effectuer sans que l'objectif soit en contact avec la vapeur saturante. Cette condition de bonne visibilité est obtenue ici en plongeant l'objectif dans un courant d'eau (*fig.* 1) et en observant la surface de la paraffine à travers la paraffine elle-même. Celle-ci est coulée en mince couche, de 0,1 mm environ, sur un couvre-objet de microscope. Le couvre-objet est retourné de manière à servir de fond à une première chambre remplie d'eau courante à la température θ_2 et dans laquelle plonge l'objectif; le couvre-objet est fixé sur son support au moyen de picéine.

La surface de paraffine à étudier se trouve au plafond d'une deuxième chambre, au-dessus d'un plan d'eau, maintenue à la température θ_1. La distance entre la surface de paraffine et le plan d'eau est de 1 cm; c'est cet intervalle qui joue le rôle de chambre de condensation et l'on admet que la vapeur d'eau y est saturante à la température θ_1. Deux thermostats permettent de fixer les températures θ_1 et θ_2 et une étude de la conduction de la chaleur à travers le couvre-objet et la couche de paraffine permet d'affirmer que la température

([3]) H. T. S. Britton, S. J. Gregg et G. W. Winsor, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 63.

de la surface de paraffine observée est très voisine de la température θ_2 du courant d'eau qui circule dans la chambre supérieure; à travers les couches minces, en effet, la conduction l'emporte toujours sur la convection et le rayonnement; et pour une différence $\theta_1 - \theta_2 = 15°$ C, on peut prendre θ_2 comme

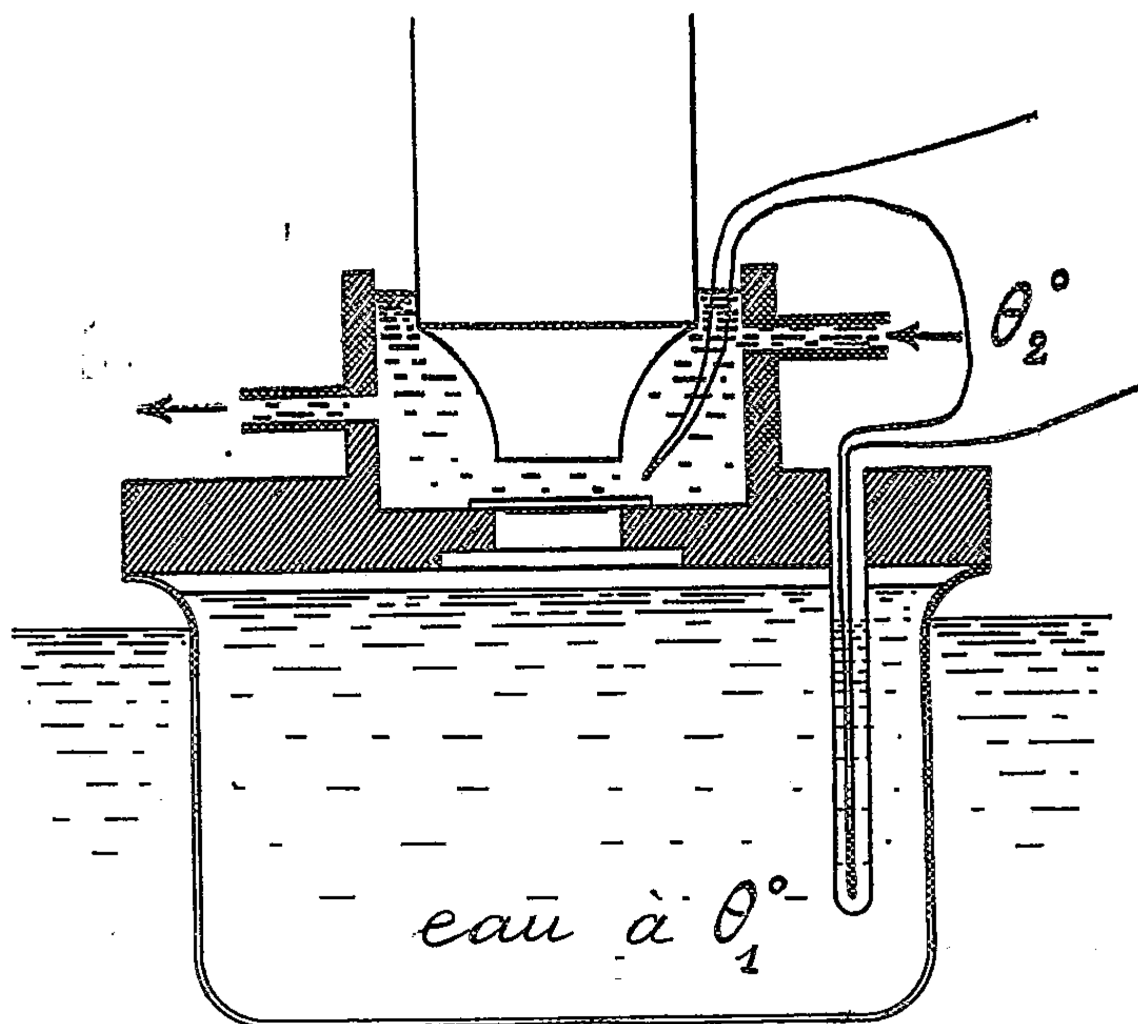


Fig. 1.

température de la surface de paraffine avec une erreur moindre que 0,2° C, l'erreur étant négligeable pour des écarts $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$ de l'ordre de quelques degrés. Un thermocouple mesure la différence $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$ est un thermomètre la température θ_1.

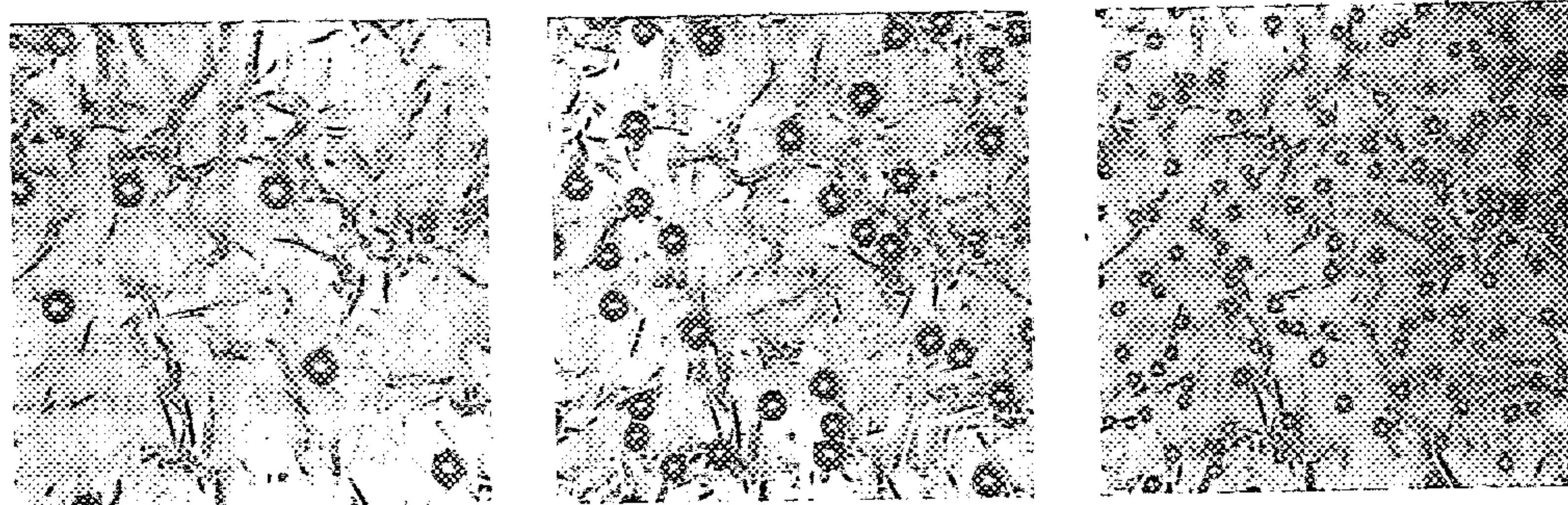


Fig. 2.

Au début de chaque expérience, la paraffine et son support sont mis en place, la surface de la paraffine étant entre chaque expérience, desséchée par simple contact avec l'air ambiant.

La buée obtenue dans ces conditions est formée de gouttelettes isolées, de forme régulière. La figure 2($\times$ 86) est relative à la même région et correspond à $\theta_1 = 35°$ C et à des $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$ de 2,6, 5,3 et 11.2. Le nombre de ces gouttelettes par unité de surface, très faible et même souvent nul lorsque $\Delta\theta$ est inférieur à 1°C, augmente plus ou moins régulièrement avec $\Delta\theta$. Les gouttelettes sont en général de même taille et grossissent simultanément.

Les résultats de l'étude statistique de ce phénomène seront donnés dans un prochain Mémoire.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de certaines propriétés mécaniques des alliages au voisinage du point de fusion.* Note (*) de M. **Christian Boulanger**, transmise par M. Albert Portevin.

Emploi d'un hystérésimètre pour l'étude du frottement intérieur et du module des alliages tout près de leur point de fusion. Application à l'aluminium et ses alliages. Essai d'application des notions ainsi dégagées aux aciers, pour expliquer les phénomènes de surchauffe et de brûlure.

De nombreuses études ont déjà été publiées sur le frottement intérieur et le module d'élasticité à haute température. Les premiers travaux, dus à Guye, Chevenard et bien d'autres, firent appel à un simple pendule de torsion. Mais, pour faire les mesures à très haute température, il faut à la fois imposer des cycles de déformation de très faible amplitude et annuler tous les efforts parasites sur l'éprouvette. Notre hystérésimètre pendulaire [1] dont le principe est un dispositif à double organe élastique — idée empruntée aux ouvrages de Bouasse — résout au mieux le problème et permet de mesurer les variations du module et de l'amortissement jusqu'à l'approche de la fusion. D'une telle étude, on pouvait espérer tirer des renseignements intéressants sur la fusion partielle aux joints des grains, phénomène souvent appelé brûlure.

Les alliages à base d'aluminium sur lesquels ont porté nos essais sont ceux-là même qui ont été utilisés par Crussard et Aubertin [2] pour des études thermoélectriques. Sur le graphique on a reporté quelques-uns des résultats obtenus en fonction de la température. Sur les courbes inférieures, les ordonnées représentent le rapport entre le module à la température de mesure et celui à l'ambiante (E/E_{20}). Sur les courbes supérieures, on a porté en ordonnée (échelle logarithmique) le décrément (δ). Au-dessus des courbes sont indiquées les températures du solidus et du liquidus. Les valeurs du module et de l'amortissement sur les parties horizontales

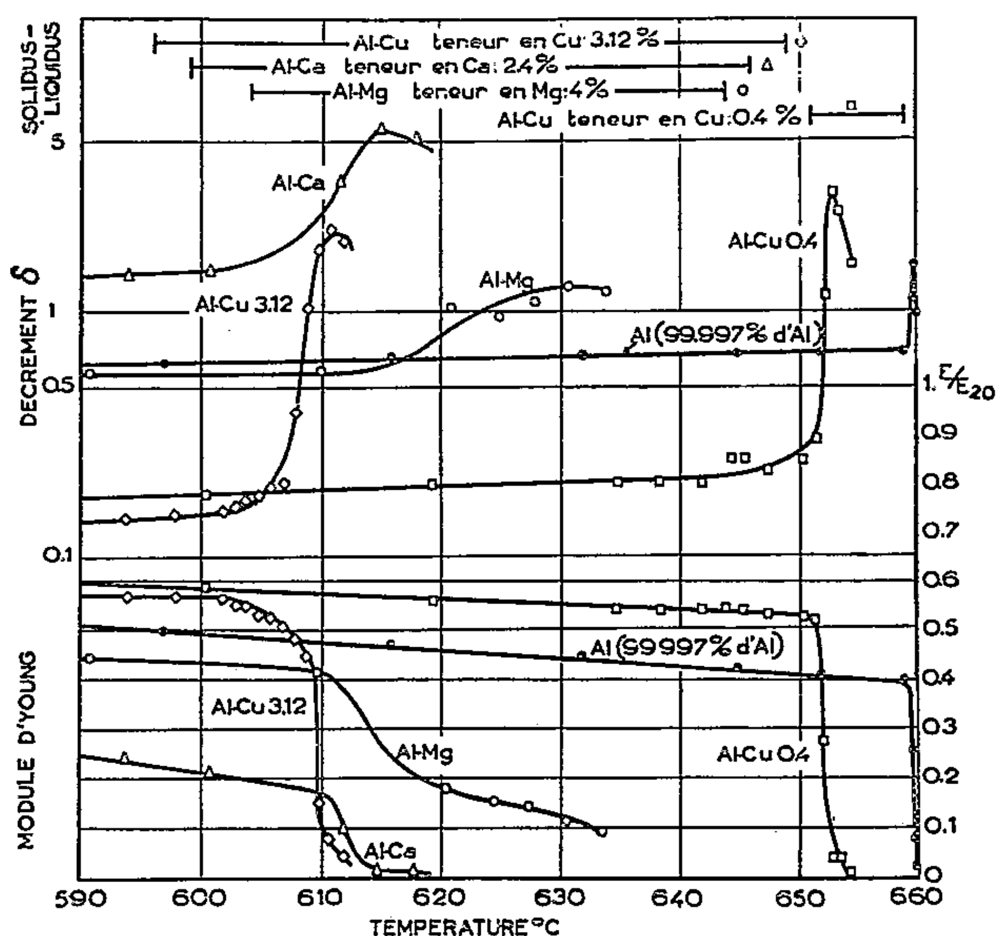
(*) Séance du 22 février 1954.

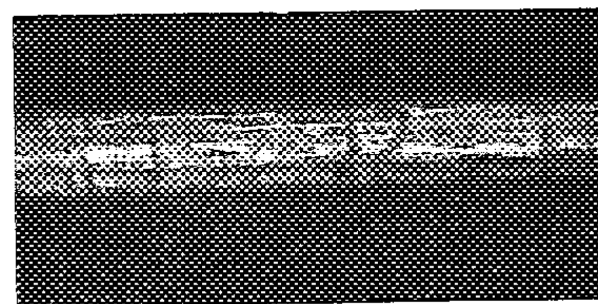
(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 732.

(2) *Rev. Mét.*, 45, n° 10, 1948, p. 402.

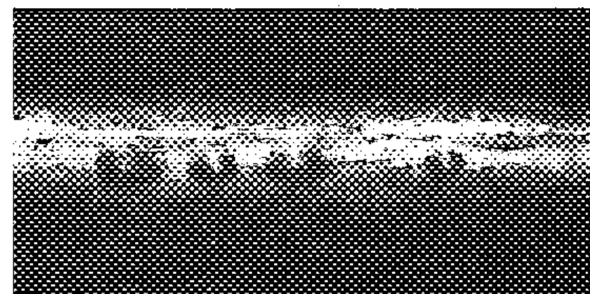
des courbes dépendent principalement de la polygonisation et feront l'objet d'une publication ultérieure.

Dans le cas des alliages à faible teneur, la phase liquide est très riche en aluminium, l'énergie interfaciale solide-liquide est donc faible et le liquide a tendance à mouiller le grain en s'étendant en couche mince dans les joints (photographie supérieure). Lorsqu'on atteint le solidus, l'amortis-





Alliage Al-Cu 0.4 chauffé à 657°C



Alliage Al-Ca chauffé à 608°C

sement commence à croître rapidement pendant que le module baisse des 9/10e de sa valeur en quelques degrés. Si la température continue à monter, le module tend lentement vers zéro, et parallèlement l'amortissement prend des valeurs plus faibles. Si l'on fait alors décroître la température, on constate qu'à la précision des mesures près les phénomènes sont parfaitement réversibles. Dans le cas des alliages à plus forte teneur, le liquide qui commence à se former lorsqu'on atteint le solidus a une teneur très différente de celle de l'alliage; l'énergie interfaciale solide-liquide est grande, le liquide ne mouille pas les joints et donne des gouttelettes sphériques (photographie inférieure), généralement dans des zones de relaxation où elles influent peu sur le comportement élastique. La croissance du frottement intérieur et la baisse du module débutent pour des températures de 5 à 10 degrés supérieures au solidus. Si la température continue de croître, la teneur du liquide en élément d'alliage s'abaisse, ce qui abaisse la tension interfaciale, et à partir d'une certaine température il y a mouillage; on se retrouve alors dans le cas des alliages à faible teneur.

L'explication mécanique des phénomènes est assez simple; lorsque la phase liquide mouille progressivement les joints, les efforts sont reportés

sur un petit nombre de points, ce qui diminue le module apparent. L'amortissement croît par suite des déformations irréversibles en ces points et des fusions locales alternées sous l'effet des contraintes. A température un peu plus élevée, le film liquide prend de l'épaisseur, l'éprouvette offre moins de résistance à la déformation, d'où un module qui tombe à des valeurs presque nulles et un amortissement qui finit par décroître.

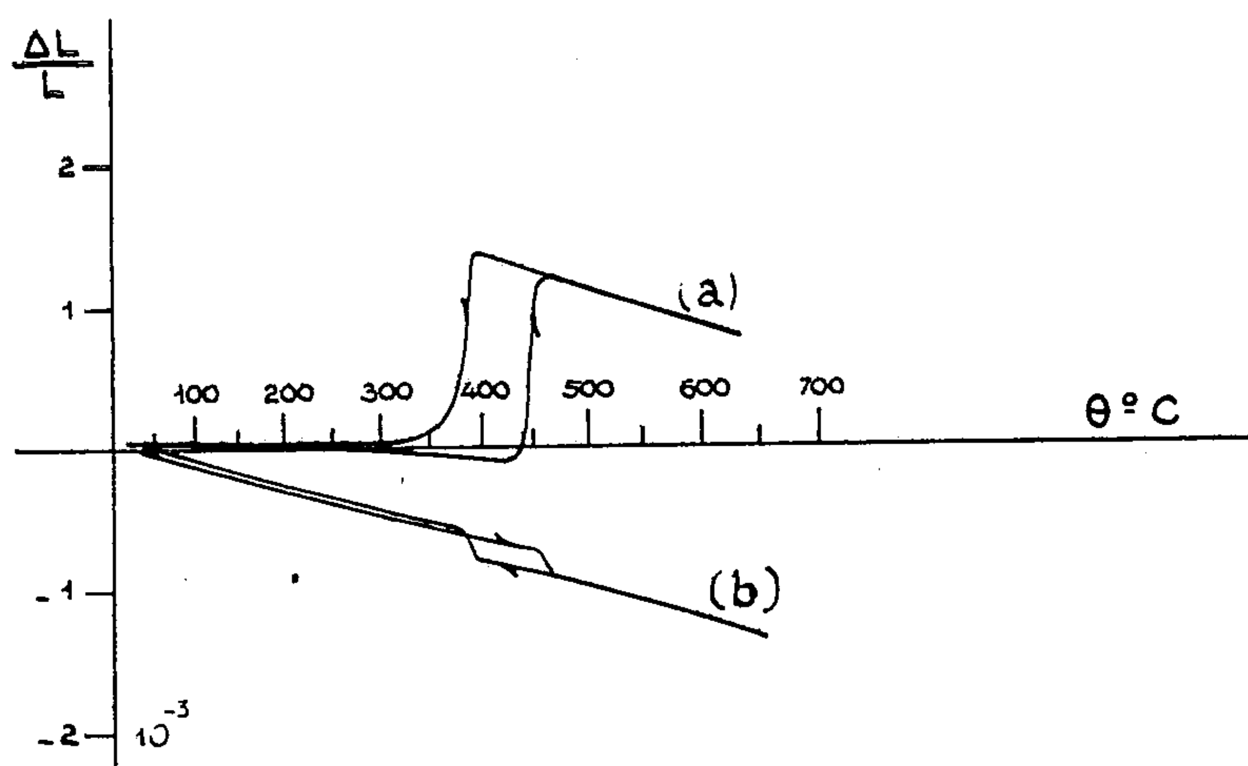
Ces résultats semblent généraux et permettent peut-être une interprétation de la surchauffe et de la brûlure. Dans les aciers, à des températures de l'ordre de 1300-1400° C, de fins globules de sulfure de fer apparaissent aux joints γ en donnant toutes les manifestations classiques de la ***surchauffe***. Puis, au-dessus d'une certaine température, variant d'un acier à l'autre, apparaît la ***brûlure***, avec fusion véritable aux joints, et formation d'un eutectique Fe-FeS dans les joints. Ces phénomènes s'interprètent aisément à la lueur de ce que nous avons dit sur les alliages concentrés, et qu'il faut traduire de la façon suivante : à température supérieure à 988° C (eutectique Fe-FeS) mais pas trop élevée, du liquide peut apparaître aux joints par diffusion du soufre, mais il ne mouille pas les joints, d'où les globules. C'est seulement au-dessus d'une certaine température, ou température de brûlure, que la composition du liquide devient moins différente de celle de la matrice, ce qui abaisse la tension métal-liquide et permet le mouillage du joint et la brûlure. On pourrait objecter que le soufre ne figure qu'à des teneurs faibles, même dans les aciers sensibles à la surchauffe, mais, par suite du rapport extrêmement élevé entre les solubilités aux états solide et liquide du soufre dans le fer, ces faibles teneurs sont l'équivalent de concentrations beaucoup plus élevées pour un alliage normal.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Recherches sur la texture d'orientation et la transformation allotropique du cobalt.* Note de MM. **Hervé Bibring** et **François Sebilleau**, présentée par M. Pierre Chevenard.

L'étude du phénomène de durcissement par transformation allotropique dans les alliages à base de cobalt nous a amenés à préciser quelques aspects de cette transformation. On sait en effet que, dans le cobalt pur, la transformation de la phase cubique faces centrées α stable à chaud en phase hexagonale compacte β stable à froid dépend non seulement de la température mais également de la déformation plastique. Ainsi le cobalt écroui, transformé par chauffage en forme α ne revient plus complètement à l'état β au refroidissement (Wassermann 1932, Edwards et Lipson 1941-1943, Troiano et Tokich 1948). Le dosage correct de la proportion relative des deux phases est délicat car, comme le montrent nos expériences, conduites parallèlement par analyse dilatométrique différentielle et par diffraction des rayons X, la détermination des

phases en présence dépend, non seulement de la structure cristalline, mais aussi de la texture d'orientation.

Le métal utilisé dans nos expériences était du Co électrolytique d'une pureté supérieure à 99,5 % avec, comme impuretés principales : Ni = 0,10 %, Fe = 0,10 %, Cu = 0,02 %, et dégazé à 1200° C pendant cinq jours, préalablement à tout traitement mécanique ou thermique. Après usinage des éprouvettes, la couche superficielle écrouie a été enlevée par décapage électrolytique.



Dans cet état, la courbe dilatométrique différentielle du Co recuit (*fig. a*) permet de calculer le coefficient de dilatation linéaire moyen entre 10 et $400° = 13{,}8 . 10^{-6}$ et accuse une transformation au chauffage à 430° C avec une anomalie linéaire positive $\Delta L/L = 1{,}26 . 10^{-3}$. L'analyse aux rayons X du même échantillon montre que le métal est complètement hexagonal à froid. Les coefficients moyens de dilatation de la maille, mesurés entre 10 et 400° C parallèlement et perpendiculairement à l'axe sénaire, sont respectivement : 18 et $12 . 10^{-6}$. Ces valeurs permettent de calculer, dans le cas d'un métal à cristallisation statistiquement isotrope, un coefficient de dilatation linéaire de $14 . 10^{-6}$, voisin du résultat dilatométrique. Lors de la transformation, la dilatation relative mesurée dans la direction [0002]-[111] est de $3{,}6 . 10^{-3}$, également en bon accord avec l'expansion dilatométrique ($1{,}26 \times 3 = 3{,}78$).

Ce même échantillon a ensuite subi un écrouissage intense par laminage à froid $(l - l_0)/(l_0 \times 100) = 40$. Dans cet état, le métal, toujours de forme β, présente une forte texture avec l'orientation moyenne des plans (0002) parallèle à la direction de laminage.

Si l'on soumet ensuite l'échantillon écroui à un traitement thermique, l'on peut observer, selon la nature de celui-ci, trois mécanismes différents :

1° Chauffage suivant une loi quelconque en dépassant la température de

transformation (430°) ou maintien prolongé à une température légèrement inférieure : recristallisation et disparition de la texture de laminage;

2° Maintien prolongé à une température $\leq$ 300° C : restauration du métal sans recristallisation, se caractérisant par une contraction au cours de la dilatométrie isotherme et par une diminution de la largeur des raies de diffraction.

3° Traitement de recristallisation (1) précédé du traitement de restauration (2) : la texture de laminage se conserve.

La figure (*b*) montre la dilatométrie de l'échantillon après un traitement (3) (écrouissage et chauffage 60 h à 300° suivi de 24 h à 380°). La transformation allotropique se fait toujours à 430° C mais cette fois avec une anomalie négative : $\Delta L/L = -3.10^{-4}$.

Ceci montre que la transformation allotropique du cobalt au chauffage, s'accompagne (*a*) d'une expansion suivant l'axe sénaire et (*b*) d'une contraction perpendiculaire à cet axe.

Sur la dilatométrie (*b*), on ne décèle que la contraction, étant donné que les plans d'empilement compact des cristallites sont parallèles à l'axe de l'échantillon (texture de laminage).

Le coefficient de dilatation moyen observé au dilatomètre ($12,6.10^{-6}$) correspond au coefficient déterminé aux rayons X dans les directions $[11\bar{2}0]-[220]$. La contraction, mesurée par la même voie dans les mêmes directions au cours de la transformation, est de l'ordre de 3.10^{-4}. La transformation est encore parfaitement renversable; l'identité des pentes des deux courbes (*a*) et (*b*) après transformation indique que, dans les deux cas, le métal est à l'état cubique. L'examen aux rayons X le confirme.

Cette texture de recristallisation est stable, même après passages répétés par la température de transformation ou après maintien prolongé à 1 200° C. Le mécanisme observé de la restauration et de la recristallisation du Co après écrouissage est conforme au schéma général indiqué par P. A. Beck (1) dans une note récente.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Caractères cinétiques de la désydratation thermique de l'hydrargillite.* Note (*) de MM. **Charles Eyraud, Roland Goton** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Au cours de travaux antérieurs concernant les divers aspects statiques du phénomène, Blanchin, Imélik et l'un de nous (1) ont montré que la

(1) *Acta Mét.*, 1, (4), 1953.

(*) Séance du 15 février 1954.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1029.

décomposition de l'hydrargillite se produit en deux étapes distinctes quand le traitement thermique nécessaire est convenablement défini. Durant la première étape, le trihydrate d'alumine perd sensiblement les 5/6e de son eau de constitution dans un très faible intervalle de température (évolution quasi univariante). Le produit final est un solide microporeux dont le diagramme de diffraction X ne présente que les raies de la boehmite et seule la diffraction électronique y décèle la présence d'une alumine anhydre. Avant d'avancer une interprétation de ces faits, il était indispensable de procéder à une étude cinétique de l'évolution engendrant un solide aussi anormal, puisque les résultats cinétiques suffisent à écarter certains mécanismes demeurant plausibles en leur absence.

L'analyse cinétique des transformations du solide est toujours délicate, surtout quand elle concerne des solides poreux doués de propriétés adsorbantes énergiques. L'élimination des phénomènes perturbateurs, adsorptions, diffusion dans les pores, dont les conséquences avaient pu être annulées dans les études statiques par un choix convenable du protocole opératoire (thermogravimétrie à vitesse infiniment lente de montée de température), doit être parfaite pour l'étude cinétique, tout phénomène perturbateur pouvant devenir le plus lent, c'est-à-dire celui à vitesse déterminante et masquer le phénomène chimique à étudier.

Pour être à l'abri de tout risque, les seules conditions acceptables sont des traitements isothermes sous vide élevé. Encore ne faut-il pas perdre de vue qu'une adsorption chimique dans des pores très étroits peut, dans une certaine mesure, s'opposer aux moyens les plus puissants de pompage des gaz et de condensation des vapeurs. La méthode thermogravimétrique étant toujours la plus commode et la plus précise pour suivre toute évolution de solide se traduisant par une variation de poids, la thermobalance à compensation automatique et enregistrement continu par dispositif électronique réalisée par l'un de nous et I. Eyraud ([2]) répond aux exigences qui viennent d'être définies, puisqu'elle permet de suivre une évolution sous vide comme sous pression réduite. Elle s'est en effet montrée susceptible de mettre aisément en évidence aussi bien les caractères fondamentaux de la dissociation étudiée que le principal processus capable de la perturber. Les caractères cinétiques de la première étape de cette déshydratation de l'hydrargillite sont les suivants :

Sous vide élevé, la réaction acquiert une vitesse mesurable vers 175-180°, étant pratiquement achevée en deux ou trois jours. L'allure générale de l'évolution est celle de presque toute transformation du solide. Après une période initiale durant laquelle la vitesse augmente (période de formation des germes), la réaction atteint un ordre constant auquel elle satisfait

([2]) Ch. Eyraud et I. Eyraud, *Cat. Exp. Soc. Fr. Phys.*, 1953, p. 163.

presque jusqu'à son terme, puis cet ordre augmente durant les phases ultimes de la décomposition. Mais alors que théoriciens et expérimentateurs ([3]) sont d'accord pour que le mécanisme habituel corresponde à un ordre positif sensiblement constant et presque toujours inférieur à l'unité durant la majeure partie de l'évolution, il n'en est pas du tout ainsi dans le cas présent. Entre 180 et 245° environ, la période initiale à vitesse croissante est relativement longue et concerne souvent plus de 10 % de l'évolution totale. Au terme de cette période, l'ordre devient constant, mais *cet ordre est nul* (vitesse indépendante du taux de déshydratation). Lorsque la réaction est près de s'achever, l'ordre augmente mais demeure encore longtemps inférieur à l'unité. A cet ordre zéro correspond une énergie apparente d'activation de 31 kcal environ.

Quand la température est supérieure à 245°, l'ordre constant n'est plus nul mais faiblement positif, ce qui révèle un changement de mécanisme réactionnel. Du reste, dès 250 à 260°, la déshydratation sous vide poussé conduit à un solide de composition chimique, de structure et de texture différentes de celles du produit obtenu au terme de l'évolution étudiée ici.

Cette réaction d'ordre zéro, principal responsable de la formation du solide microporeux titrant environ 0,5 H_2O/Al_2O_3, est fortement ralentie par la vapeur d'eau, mais sans changement de l'ordre. Le tableau ci-après permet d'apprécier cet effet par les valeurs de la vitesse spécifique ($mg.min^{-1}$ pour 1 g d'hydrargillite) à différentes températures T (°C) et pressions *p* (mm Hg) de vapeur d'eau :

	p.		
T.	10^{-3}.	4,5.	15.
188	0,133	–	–
206	0,410	–	–
215	0,900	0,126	–
226	1,612	0,463	0,150
235	2,800	1,260	0,463
242	–	2,340	–
243	4,160	–	1,187

Il s'agit d'une inhibition puisque la vitesse tend vers une valeur limite quand la pression augmente et que l'on enregistre une élévation de l'énergie apparente d'activation (56 à 63 kcal) dont est responsable l'adsorption chimique de l'eau à la surface du solide non encore transformé.

L'ordre nul ne peut s'expliquer qu'en admettant que, durant la période initiale, se forme une interface réactionnelle qui demeure ensuite pratiquement constante au cours de la majeure partie de l'évolution. Cette

([3]) *Voir* par exemple : MAMPEL, *Z. phys. Ch.*, 187 A, 1940, p. 43 et 235; GREGG et RAZOUK, *J. Ch. Soc.*, 1949, p. 36.

hypothèse a l'avantage d'être seule en accord avec les anomalies antérieurement signalées ([4]) de composition chimique et de structure du solide engendrées dans des conditions très proches de celles strictement nécessaires à cette étude cinétique.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des courbes tension-courant de quelques ions divalents, obtenues avec une cathode de mercure, renouvelée, de surface constante.* Note (*) de Mme **Marie-Paule Simonnin**, transmise par M. Pierre Jolibois.

Grâce à une cathode de mercure, renouvelée, de surface constante ([1]) j'ai étudié précédemment les courbes tension-courant de l'ion Tl^+ en milieu KCl N/10 ([2]) et montré les analogies et les différences qu'elles présentent avec celles obtenues en polarographie classique.

Pour déterminer les lois régissant cette nouvelle électrode, l'un des principaux facteurs à étudier est l'influence de la valence et de la nature de l'ion. J'ai donc examiné le comportement de quelques ions divalents : Cd^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, en milieu KCl N/10, pour des concentrations de 10^{-4} N à $3,2.10^{-3}$ N.

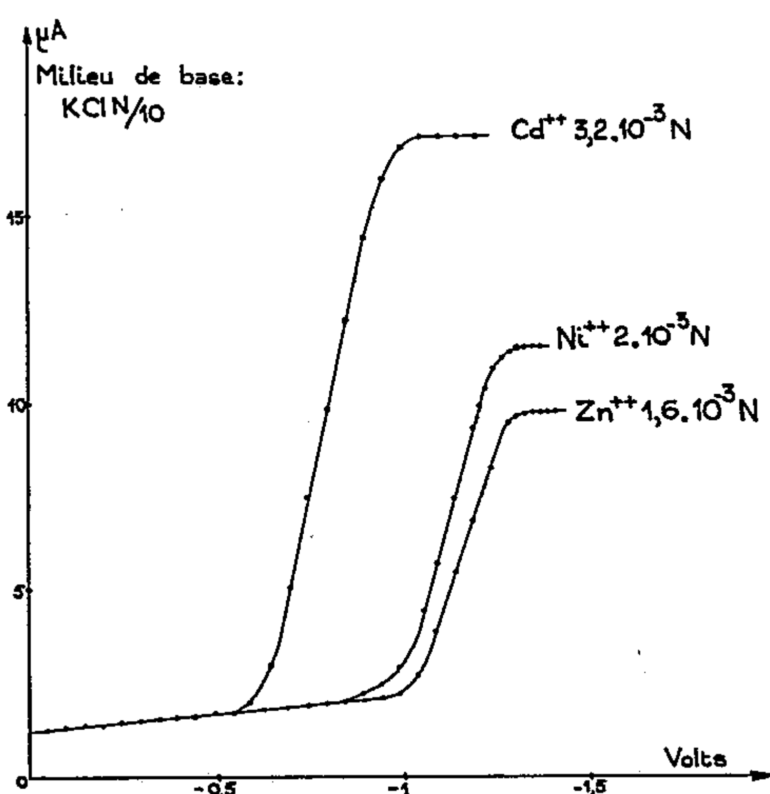


Fig. I.

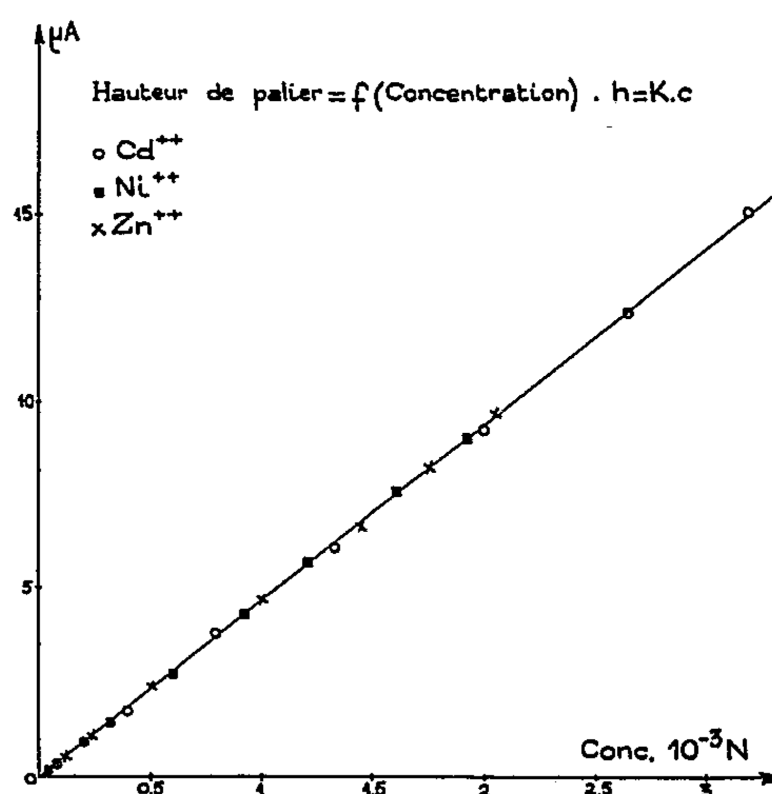


Fig. II.

Les courbes tension-courant (*fig.* I), qui présentent la même allure que celles obtenues avec l'ion Tl^+, ont donné les résultats suivants :

([4]) Blanchin, Imélik et Prettre, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1025; Prettre, Imélik, Blanchin et Petitjean *Z. angew. Ch.*, 65, 1953, p. 549.

(*) Séance du 22 février 1954.

([1]) M. P. Simonnin et M. Quintin, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1409.

([2]) M. P. Simonnin et M. Quintin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 892.

1° De même que pour l'ion Tl^+, le potentiel de début de vague E_1 est constant pour un ion donné, quelle que soit sa concentration, et la hauteur de palier est proportionnelle à la concentration de l'ion électroréductible : $h = Kc$ (*fig* II); résultats semblables à ceux obtenus avec une électrode à gouttes.

Mais en polarographie classique, la constante K dépend de la nature de l'ion étudié, celui-ci intervenant par son coefficient de diffusion. Avec une cathode de surface constante, au contraire, la valeur de K est, ainsi que le montre la figure II, indépendante de l'ion étudié. Si on exprime les concentrations en normalités, la constante K pour les ions Cd^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, a même valeur numérique que celle déjà trouvée pour Tl^+. Ce résultat semble donc indiquer que dans ce cas, la hauteur de palier est indépendante du coefficient de diffusion de l'ion électroréductible, et ne dépend que de sa concentration, et des caractéristiques géométriques de la cellule utilisée.

2° Le carré de la pente de la vague : $P = h/(E_2 - E_1)$ est, comme pour l'ion Tl^+, proportionnel à la concentration de l'ion électroréductible : $P^2 = K_1 c$ (*fig.* III). Mais la constante K_1 varie d'un ion à l'autre.

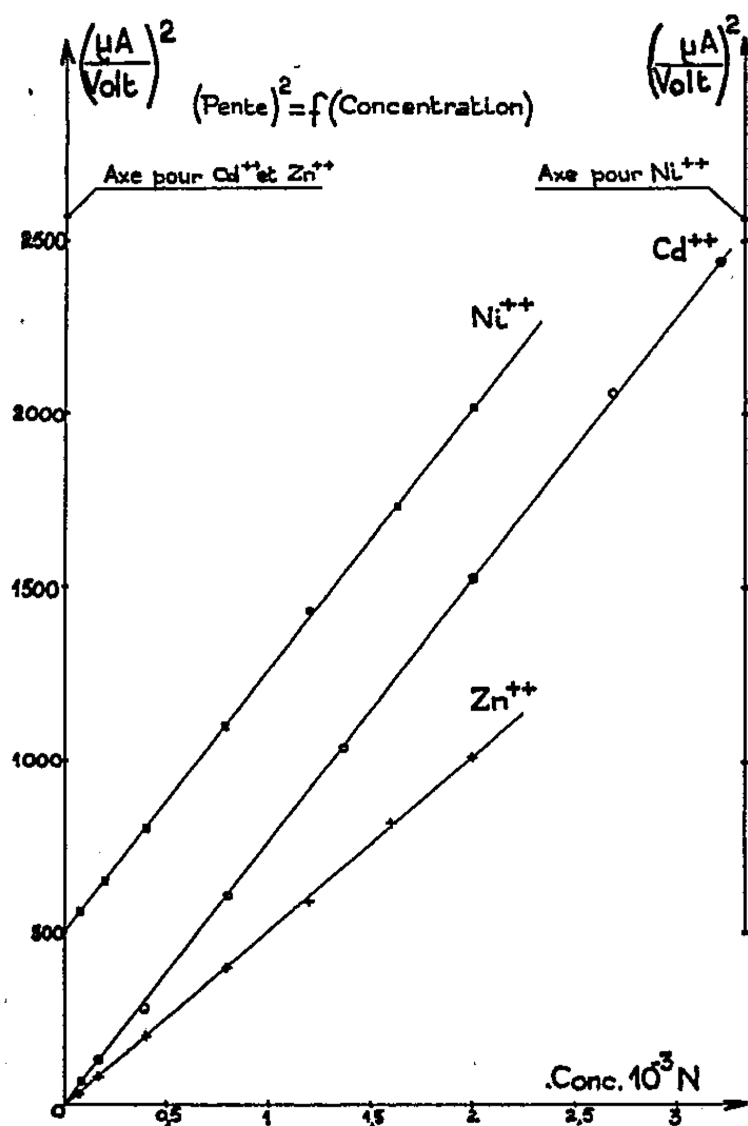


Fig. III.

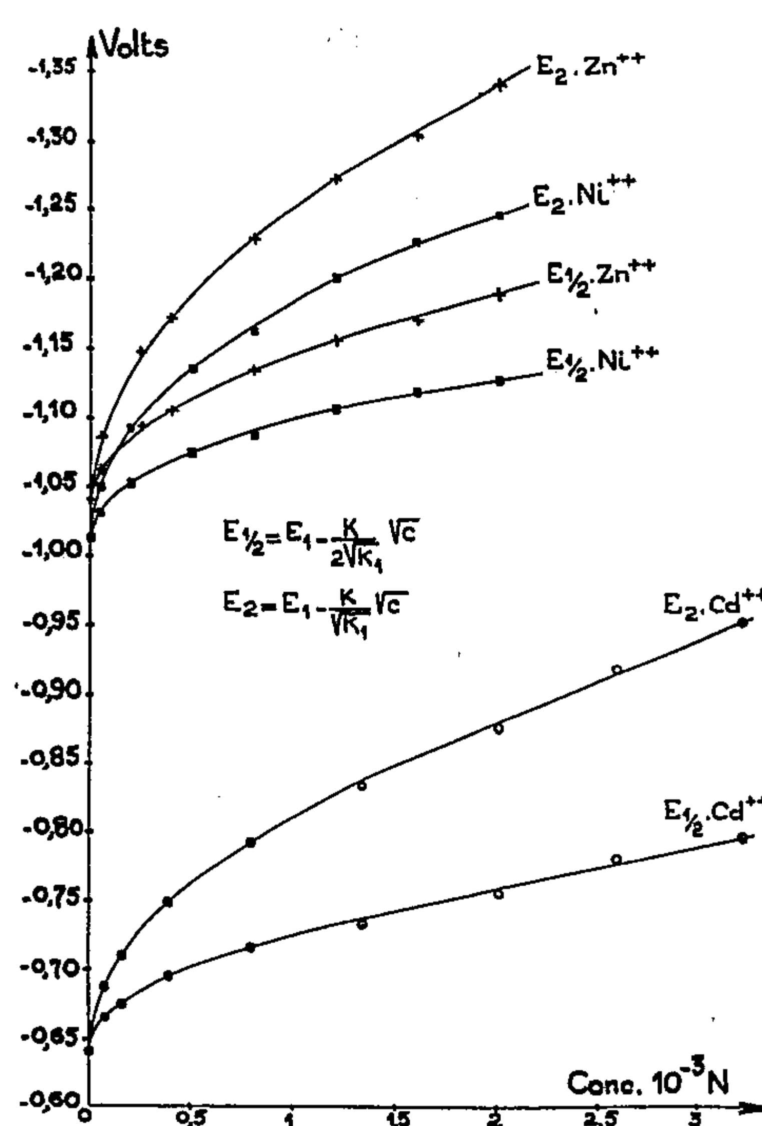


Fig. IV.

3° Si l'on désigne par $E_{1/2}$ et E_2 les potentiels de demi-palier et de fin de vague, on peut déduire des relations précédentes que, comme dans le cas de Tl^+, $E_{1/2}$ et E_2 sont des fonctions linéaires de $\sqrt{c}$:

$$E_{\frac{1}{2}} = E_1 - \frac{K}{2\sqrt{K_1}}\sqrt{c} \qquad \text{et} \qquad E_2 = E_1 - \frac{K}{\sqrt{K_1}}\sqrt{c}.$$

Les courbes tracées sur la figure IV sont les courbes calculées à partir des équations ci-dessus; les points y figurant sont les points expérimentaux.

En résumé, on voit d'après les expériences réalisées que l'électrode étudiée se différencie nettemeut d'une électrode à gouttes de mercure : la pente, les potentiels de demi-palier et de fin de vague étant des fonctions linéaires de la racine carrée de la concentration de l'ion électroréductible, et la hauteur de palier étant proportionnelle à cette concentration, mais indépendante de la nature de l'ion.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Représentation de l'erreur par un potentiel et solution itérative de l'équation de Schrödinger.* Note de M. **Alexandre Laforgue**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une solution approchée d'un problème peut être dite solution rigoureuse d'un autre. La différence des deux problèmes est exprimable par une fonction potentielle. Ce potentiel d'erreur est lié à plusieurs importantes théories.

1. *Expression du potentiel d'erreur.* — Soit $\mathcal{H}$ un Hamiltonien, Γ et H une onde et une énergie approchées

$$H = \int \Gamma^* \mathcal{H} \Gamma \, d\tau.$$

Est-il un problème dont (Γ, H) soit solution exacte?

Ajoutons à l'Hamiltonien un multiplicateur pur $\mathcal{V}$ tel que :

$$(\mathcal{H} + \mathcal{V})\Gamma = H\Gamma.$$

On peut satisfaire cette équation à la seule condition de poser

$$\mathcal{V} = \frac{(H - \mathcal{H})\Gamma}{\Gamma}.$$

Si Γ est une fonction antisymétrique ou symétrique des électrons, V est une fonction symétrique. Il peut être considéré comme un potentiel fictif qui ajouté au potentiel vrai donne naissance à la solution (Γ, H). Nous appellerons $\mathcal{V}$: *potentiel d'erreur*.

Remarques. — 1° Pour les solutions (Γ_j, H_j) décrivant les divers états, les $\mathcal{V}_j$ ne sont généralement pas égaux. Ils le sont par construction dans la méthode du *modèle métallique*.

2° Supprimant la restriction « multiplicateur pur » on trouve des opérateurs détruisant la signification mécanique de l'équation.

3° Appliquons le *théorème du viriel*: la contribution J de $\mathcal{V}$ diffère de $I = 0$, elle exprime l'erreur commise en appliquant ce théorème à Γ

$$J = \int \Gamma^* \sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \Gamma \, d\tau \qquad I = \int \Gamma^* \mathcal{V} \Gamma \, d\tau = 0.$$

4° On exprime ([1]) le potentiel d'erreur d'une somme, d'un produit (ou produit antisymétrisé) qu'il y ait ou non une erreur sur les fonctions de base, donc de toute fonction usuellement construite sur les orbitales atomiques.

2. *Calcul d'erreur* ([2]). *Détermination d'une fonction d'essai.* — L'expression suivante ([3]) prend la forme d'une observable liée au carré scalaire du potentiel d'erreur

$$A = -H^2 + \int (H\Gamma)^* \mathcal{H}\Gamma \, d\tau = \int \Gamma^* \mathcal{A} \Gamma \, d\tau, \qquad \mathcal{A} = \mathcal{V}^* \mathcal{V}.$$

Par exemple si le potentiel d'erreur est borné en module il en résulte une borne sur l'énergie

$$|\mathcal{V}| < \varepsilon, \qquad \delta H < \sqrt{A} < \varepsilon.$$

On peut décomposer l'espace de configuration en domaines pour trouver une borne plus stricte.

L'erreur abstraite sur Γ en découle (2)

Soit une fonction d'essai $\Gamma(\mu_1, \mu_2, \ldots)$ on sait que A donne lieu à une méthode des variations parallèle à celle de H. Mais il suffit de trouver non le minimum de A mais une valeur inférieure à l'incertitude tolérée. On peut donc remplacer la minimisation par une diminution systématique : on formera $\mathcal{V}(\mu_1, \mu_2, \ldots)$ et on le bornera en certains domaines, l'annulera en certains points, etc.

En particulier il y a intérêt à annuler $\mathcal{V}(\mu_1, \mu_2, \ldots)$ puis ses dérivées successives pour la plus grande valeur de Γ, c'est-à-dire pour la *configuration la plus probable*. On aura selon la suggestion de Cl. Vroelont une fonction construite « autour » de la configuration la plus probable.

3. *Perturbation par le potentiel d'erreur.* — Soit un ensemble de fonctions orthonormées Γ_j approchant les divers états, nous pouvons appliquer la théorie des perturbations à l'une d'entre elles Γ_k avec un potentiel perturbateur $-\lambda\mathcal{V}_k$ opposé au potentiel d'erreur.

On trouve au premier ordre une énergie H_k inchangée et la famille de fonctions

$$\Psi_k = \Gamma_k + \lambda \sum_j \frac{H_{jk}}{H_j - H_k} \Gamma_j, \qquad H_{jk} = \int \Gamma_j^* \mathcal{H} \Gamma_k \, d\tau.$$

Au deuxième ordre on trouve, par ex. pour $\lambda = 1$, la correction sur l'énergie

$$\delta H_k = \sum_j \frac{H_{jk}^2}{H_k - H_j}.$$

([1]) A paraître.

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 202 et 1356.

([3]) Weinstein, *Proc. nat. Acad. Sc.*, 20, 1934, p. 529.

Donc, le simple fait de connaître un ensemble d'états permet l'espoir de les améliorer.

Si l'on est parti d'un nombre fini d'états on a une méthode d'interaction de configuration sans calcul variationnel.

Si l'on est parti d'une suite infinie de fonctions formant une base complète, peut-on atteindre par cette voie les fonctions exactes? Il faudra repartir d'un système orthonormé Γ_k^1 construit sur ψ_k et refaire une perturbation analogue en écrivant les intégrales H^1 attachées aux Γ_k^1 et poursuivre le processus indéfiniment. Si $|\mathcal{V}_k| \to 0$ on a bien à la limite la solution correspondante de l'équation de Schrödinger. (L'effet de la perturbation s'annule alors, avec les H_{jk}.) On dispose de la suite des λ pour modérer les trop grandes oscillations qui prendraient naissance. Les fonctions du modèle métallique semblent une base de départ intéressante.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation des sucres en solution dans un glycol. Formation de trois monoanhydrides du fructose.* Note (*) de MM. **Jean Dubourg** et **Pierre Devillers**, présentée par M. Eugène Darmois.

La formation d'anhydrides du fructose a fait l'objet de diverses études dans lesquelles les produits de transformation étaient obtenus, soit par chauffage à reflux d'un sirop concentré [1], soit par traitement à température ordinaire du sucre par de l'acide fluorhydrique ou chlorhydrique sec [2], [3].

Ces recherches ont permis d'isoler et de caractériser par cristallisation fractionnée et à l'aide d'analyses chromatographiques deux dihétérolévulosanes dianhydrides, obtenus également par les deux méthodes indiquées précédemment. Ces deux corps n'avaient pas de pouvoir réducteur, ce qui conduit à penser que la déshydratation s'est faite aux dépens des deux fonctions cétoniques de deux molécules soudées.

A défaut d'un solvant du sucre, anhydre et susceptible de résister à des températures élevées, aucune expérience de préparation d'anhydride n'a été effectuée par chauffage d'un sucre en solution anhydre.

Or, les glycols, éthylène, diéthylène et triéthylène sont des solvants des sucres qui se prêtent bien à ces essais, ils nous ont permis d'étudier l'action de la chaleur sur une solution de fructose et de mettre en évidence la formation de monoanhydrides qui n'ont encore jamais été signalés dans la littérature.

(*) Séance du 15 février 1954.

(1) Sattler et Zerban, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 1942, p. 1180.

(2) Sattler et Zerban, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 1127.

(3) Pictet et Chavan, *Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 809.

1° Par chauffage à 150° d'une solution à 20 % de fructose dans l'éthylène, le diéthylène ou le triéthylène glycol, il y a disparition rapide du pouvoir réducteur et du pouvoir rotatoire. La chromatographie de partage sur papier a permis de mettre en évidence la formation de trois corps de R_f 0,29, 0,36 et 0,44 avec le mélange solvant de Partridge : Butanol-acide acétique-eau (4-1-5). Ces R_f sont plus élevés que celui du fructose ($R_f = 0,23$) alors que ceux des dihétérolévulosanes sont notablement plus faibles que celui du fructose (de 0,10 à 0,20).

L'absence de pouvoir réducteur montre que dans ce cas également, la fonction cétonique participe à la déshydratation.

Ces anhydrides redonnent facilement, par hydratation, le fructose de départ :

a. S'ils sont chauffés à 100° avec de l'eau, la transformation est partielle.

b. S'ils sont chauffés à 100° avec de l'eau en présence d'acide, la transformation est plus complète.

c. S'ils sont chauffés à 100° avec de l'acide trichloracétique à sec directement sur le papier, il se forme, en plus du fructose, une grosse quantité d'ω-hydroxyméthylfurfural de $R_f = 0,83$.

2° La formation d'anhydrides peut être également obtenue à 100° en présence d'acide trichloracétique sur une solution anhydre de fructose dans l'éthylène, le diéthylène ou le triéthylène glycol. Les trois anhydrides sont obtenus comme à 150° dans le diéthylène glycol seul. Les monoalcools et la glycérine ne conduisent pas à ces trois anhydrides. Dans tous ces essais, les dihétérolévulosanes sont obtenus en petite quantité ainsi que l'ω-hydroxyméthylfurfural de $R_f = 0,83$.

3° Enfin, même en présence d'eau, à la condition qu'il y ait un glycol en proportion suffisante (50 %) et en présence d'acide chlorhydrique (1 %), le fructose dissous donne à 100° C les trois anhydrides précédents, mais avec une vitesse sensiblement plus lente qu'en milieu anhydre.

Ainsi, la formation des trois monoanhydrides révélés comme il vient d'être précisé, est surbordonnée à la présence, d'ailleurs non exclusive, d'un glycol.

Le chauffage à 150° d'une solution à 20 % de glucose dans le diéthylène glycol a aussi été étudié. Du fructose et les trois anhydrides précédents sont trouvés, en sorte que la dégradation du glucose passe au moins partiellement par le stade fructose.

Le même essai, réalisé avec du saccharose, montre la formation de glucose, de fructose et des trois anhydrides du fructose.

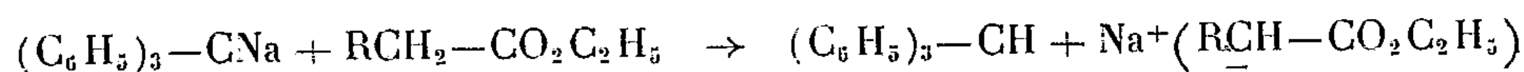
Il importe de souligner les nombreuses possibilités qu'offrent, pour certaines études des sucres en particulier en milieu anhydre, les solvants utilisés dans la présente recherche.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à la préparation des acides α-cétoniques aliphatiques*. Note (*) de M. **Jean Schreiber**, présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation des acides α-cétoheptadécylique et α-cétononadécylique par dégradation des esters oxalacétiques correspondants, obtenus par synthèse de Claisen, en utilisant le triphénylméthylsodium à la place de l'éthylate de sodium comme agent de condensation.

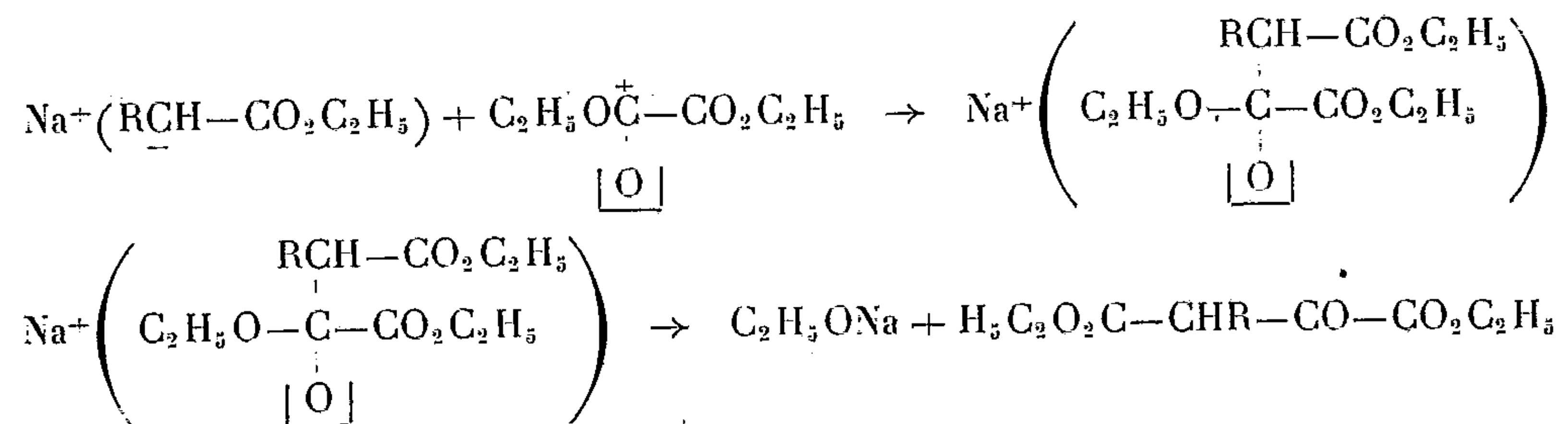
Nous avons poursuivi les études entreprises sur les acides homopyruviques et essayé de généraliser la méthode décrite (¹) dans un travail précédent. Le procédé de synthèse que nous utilisons est basé sur les réactions suivantes :

1° Activation de l'hydrogène situé en α de la fonction ester aliphatique par le triphénylméthylsodium.



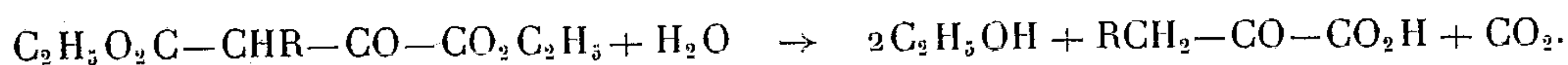
$$(C_6H_5)_3-CNa + RCH_2-CO_2C_2H_5 \rightarrow (C_6H_5)_3-CH + Na^+(R\underline{C}H-CO_2C_2H_5)$$

2° Condensation avec l'oxalate d'éthyle, donnant l'ester oxalacétique.



Nous avons opéré avec 0,2 molécule d'ester aliphatique en solution éthérée dans les conditions précédemment décrites (¹). Les esters palmiques et stéariques nécessaires ont été préparés à partir des acides correspondants par estérification selon la méthode azéotropique; ils ont été soigneusement rectifiés sous pression réduite : $É_2 = 156\text{-}158°$ et $É_2 = 180\text{-}183°$.

Après condensation avec l'oxalate d'éthyle, on en élimine l'excès par distillation sous pression réduite en évitant de chauffer le mélange réactionnel au delà de 130° afin de ne pas décomposer les esters oxalacétiques, puis on traite le résidu à plusieurs reprises par l'alcool absolu pour éliminer le triphénylméthane insoluble. L'alcool étant distillé on soumet le résidu contenant l'ester oxalacétique mélangé avec l'ester aliphatique en excès, à la dégradation acétobromhydrique



$$C_2H_5O_2C-CHR-CO-CO_2C_2H_5 + H_2O \rightarrow 2C_2H_5OH + RCH_2-CO-CO_2H + CO_2.$$

(*) Séance du 22 février 1954.

(¹) J. Schreiber, *Bull. Soc. Chim. de Fr.*, 19, 1952, p. 61; *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1039.

Les conditions opératoires ont déjà été précisées dans une Note antérieure ([2]). L'acide α cétonique mélangé à l'acide aliphatique ayant servi à sa préparation, cristallise par refroidissement de la solution acétique. On filtre et dans le filtrat on peut récupérer un peu de produit après évaporation de l'excès d'acide acétique.

Nous avons utilisé pour la séparation de ces acides α cétoniques leur propriété de donner avec le bisulfite de sodium des combinaisons peu solubles, isolables et à partir desquelles l'acide peut être facilement régénéré. La purification des acides α cétoniques est donc effectuée par dissolution dans l'éther et agitation avec une solution de bisulfite de sodium. La combinaison bisulfitique précipite et il suffit de la séparer par filtration et de la laver à l'éther et à l'eau. L'action à chaud d'un acide minéral fort régénère l'acide α cétonique. Ce dernier cristallise à froid, on le recueille en filtrant et on le recristallise dans le benzène.

Dans ces conditions opératoires nous avons isolé les acides α cétoheptadécylique et α cétononadécylique $R = C_{14}H_{29}$ et $R = C_{16}H_{33}$ avec des rendements d'environ 20 % par rapport à l'ester aliphatique de départ.

Ces acides α cétoniques sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, moins solubles dans le benzène.

En solution alcoolique ils donnent avec une goutte de solution de perchlorure de fer une coloration verte caractéristique de tous ces acides α cétoniques.

Ils se dégradent quantitativement par oxydation à l'aide de l'eau oxygénée avec perte de CO_2, en acides aliphatiques correspondants, ce qui permet de confirmer leur identité.

Acides à la phénolphtaleine, en milieu alcoolique, ils sont directement titrables par les solutions alcalines.

Leurs oximes ont un point de fusion net. Leurs phénylhydrazones sont colorées en orangé-jaune, comme les semicarbazones leurs points de fusion sont peu précis. Ces dérivés sont également titrables acidimétriquement.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

	F.	P. M. théor.	P. M. acidimétrique.	Dégradation par H_2O_2.	Oxime F.	Phénylhydrazone.	Semicarbazone.
$R = C_{14}H_{29}$....	72°	284	285	Ac. palmitique F 61°	89-90°	F env. 80°	F env. 167°
$R = C_{16}H_{33}$....	77°	312	315	Ac. stéarique F 68°	92°	F env. 87°	F env. 167°

A notre connaissance, ces acides n'avaient pas encore été décrits. Leur obtention avec des rendements satisfaisants, montre que la méthode proposée

([2]) J. Schreiber, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1039.

dès 1887 par Wislicenus (3) est d'une grande généralité à condition de remplacer l'éthylate de sodium par un agent de condensation plus énergique. Le triphénylméthylsodium assez facilement accessible au laboratoire (4) répond à cette condition et son emploi permet par l'intermédiaire des esters oxalacétiques la préparation d'acides α cétoniques de poids moléculaire élevé.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction de l'oxyde de mésityle. Isomérie* cis-trans *du pentaméthyl-*1.3.3.4.4 *acétyl-*2 *cyclopentanol-*1. Note (*) de MM. **Marian Kolobielski** et **Joseph Wiemann**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le passage de la forme *trans* à la forme *cis* du produit décrit a été obtenu par une série de réactions qui ont permis de fixer de façon définitive la structure du composé *cis*.

Étude physique et spectrographique.

Le corps solide ($C_{12}H_{22}O_2$; F 46°, $É_{14}$ 115-116°) isolé dans la réduction de l'oxyde de mésityle, à côté de produits dihydrofuranniques (1), par différentes méthodes, a déjà été l'objet de plusieurs publications et différentes formules lui ont été attribuées. Vogel (2) a considéré ce corps comme un pentaméthyl-1.3.3.4.4 acétyl-2 cyclopentanol-1. Wiemann et Glacet (3) d'après d'autres mesures et le spectre Raman, qui donne une raie à 1686 cm^{-1} et en l'attribuant à une liaison éthylénique, ont proposé la structure d'un α-hydroxytétrahydrofuranne substitué, possédant une liaison éthylénique dans la chaîne latérale. Nous avons essayé de mettre en évidence l'existence de cette double liaison [ozone, OsO_4, $C(NO_2)_4$], mais tous les essais ont donné des résultats négatifs. Ce corps donne les dérivés suivants : phényluréthane ($C_{19}H_{27}O_3N$; F 177-178°); oxime (4); semicarbazone ($C_{13}H_{25}O_2N_3$; F 170-171°); 2,4 dinitrophénylhydrazone ($C_{18}H_{26}O_5N_4$; F 135-136°; cristaux jaunes). Nous avons établi sa structure par le cycle de réactions ci-après :

Le produit (I), pentaméthyl-1.3.3.4.4 acétyl-2 cyclopentanol-1, dont la structure a été indiquée dans une Note antérieure (5), donne lentement, par action de l'acide cyanhydrique et hydrolyse ménagée (potasse alcoolique ou eau), une lactame (II) [$C_{13}H_{23}O_2N$; F 203°; chlorhydrate ($C_{13}H_{23}O_2N.HCl$;

(3) *Ber. d. Chem. Gesellsch.*, 20 (3), 1887, p. 3392.

(4) *Synthèses Organiques*, II, p. 526, Masson, Éd. 1949.

(*) Séance du 22 février 1954.

(1) M. Kolobielski, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1717.

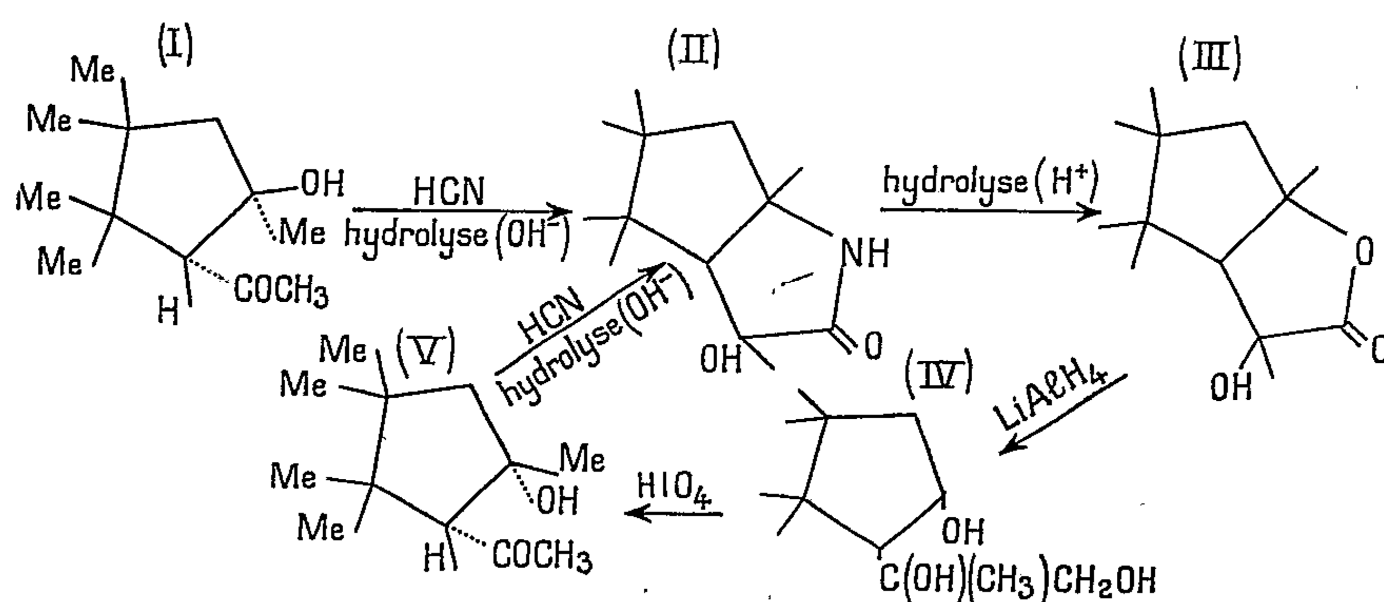
(2) *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 598.

(3) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 923.

(4) M. Kolobielski et J. Wiemann, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 691.

(5) M. Kolobielski et J. Wiemann, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 909.

F 152°)]. Le spectre infrarouge (6) de cette dernière présente les bandes d'absorption suivantes : 1 689 cm^{-1} (CO), 3 100 cm^{-1} (OH) et 3 300 cm^{-1} (NH). Par action d'un acide dilué chaud, cette lactame donne une lactone (III) ($C_{13}H_{22}O_3$; F 172-173°) dont le spectre Raman (en solution à 10 % dans le dioxanne) présente une raie à 1 775 cm^{-1} en accord avec la structure proposée.



Le cycle lactonique est ouvert par la soude chaude et donne le sel de sodium de l'acide attendu ($C_{13}H_{23}O_4Na$), qui acidifié, redonne la lactone de départ. La réduction de la lactone (III) par $LiAlH_4$ donne le triol (IV) ($C_{13}H_{26}O_3$; F 121-122°). Celui-ci, oxydé par l'acide periodique, fournit du formaldéhyde en quantité stœchiométrique (identifié par son dérivé avec la dimedone) et un produit solide (V) isomère de (I) et identique au produit dont on cherchait la structure. Le produit (V), dans les mêmes conditions que (I), donne plus rapidement la lactame (II). Cet ensemble de réactions permet d'attribuer au produit (V) la formule d'un pentaméthyl-1.3.3.4.4 acétyl-2 cyclopentanol-1 dont les groupes hydroxyle et acétyle sont en position *cis* l'un par rapport à l'autre et au produit (I) forme *trans* correspondante.

De cette manière, on a pu réaliser le passage de la forme *trans* à la forme *cis*. Ces deux forment des dérivés caractéristiques différents (5); leurs caractères physiques et spectrographiques sont les suivants :

Corps.	Moment dipolaire. En solution dans CCl_4 à 15°.	Ultraviolet, en solution dans éthanol.	Ultraviolet, en solution dans dioxanne.	Spectre Raman en solution dans dioxanne (cm^{-1}).	Infrarouge (6) Fréquences de bandes caractéristiques (cm^{-1}).
Cis.					
F 46°; $É_{14}$ 115-116°...	3,9 D	λ_{max} 285 mμ, ε 35	λ_{max} 291 mμ, ε 28	1679 (CO)	1682 (CO), 3416 (OH)
Trans.					
F 52°; $É_{15}$ 130-132°...	3,1 D	λ_{max} 289 mμ, ε 30,7	–	1700 (CO)	1692 (CO), 3522 (OH)

(6) Les spectres infrarouges ont été enregistrés et étudiés par Mlle Cheutin.

Le moment dipolaire plus élevé de la forme *cis* est en accord avec la structure. L'abaissement de la fréquence (Raman et infrarouge) caractéristique du carbonyle dans la forme *cis* est dû probablement à l'existence d'une liaison hydrogène entre hydroxyle et l'atome d'oxygène du carbonyle. En effet, la fréquence de vibration d'oxhydrile est aussi plus basse ([7]). Par déshydratation, les deux isomères (I) et (V) donnent le même pentaméthyl-1.3.3.4.4 acétyl-2 cyclopentène ([4]), ([5]), qui se forme par réaction normale et non à la suite d'un réarrangement, comme nous l'avions admis auparavent ([5]). Ceci confirme, en la précisant, la structure (V) qui avait déjà été proposée par Vogel ([2]).

La réduction par $LiAlH_4$ ou l'hydrogénation catalytique de la forme *cis* donne le glycol correspondant [$C_{12}H_{24}O_2$; F 63-64°; hydrate ($C_{12}H_{24}O_2$ 1/2H_2O; F 58°]. La forme *trans* donne un autre glycol ($C_{12}H_{24}O_2$; F 89-90°).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'ambréinolide et d'une lactone isomère à partir de la dihydro-α-ionone* ([1]). Note de M. **Robert E. Wolff**, transmise par M. Jacques Duclaux.

La synthèse de l'ambréinolide (I) à partir de la dihydro-α-ionone permet d'isoler également une γ-lactone isomère ayant peut-être la structure (XII). Une méthode de séparation des acides α et β-bicyclofarnésiques est décrite.

L'ambréinolide, $C_{17}H_{28}O_2$ (I), est un produit de dégradation du triterpène tricyclique ambréine ([2]). La synthèse totale de l'ambréinolide racémique a déjà été effectuée par cyclisation de l'acide farnésylacétique (II) obtenu à partir du nérolidol ([3]).

Dans la présente Note, nous décrivons une nouvelle synthèse totale de l'ambréinolide racémique (I), au cours de laquelle les trois cycles de ce corps sont fermés successivement, et non plus simultanément, comme c'était le cas dans la première synthèse.

L'acide dihydro-α-ionylidène acétique (III), synthétisé à partir de la dihydro-α-ionone donne, après cyclisation ([4]), à côté de 40 % d'acide allo-bicyclofarnésique (IV), 60 % du mélange des acides α- et β-bicyclofarnésiques (V). Le mélange des acides α- et β-bicyclofarnésiques est réduit par un excès de $LiAlH_4$: on obtient, avec un rendement de 65 % l'α-bicyclofarnésol (VI), déjà décrit ([4]), et caractérisé par son allophanate (F 190-193°,5).

([7]) Buswell, Dietz et Rodebush, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 84 et 501.

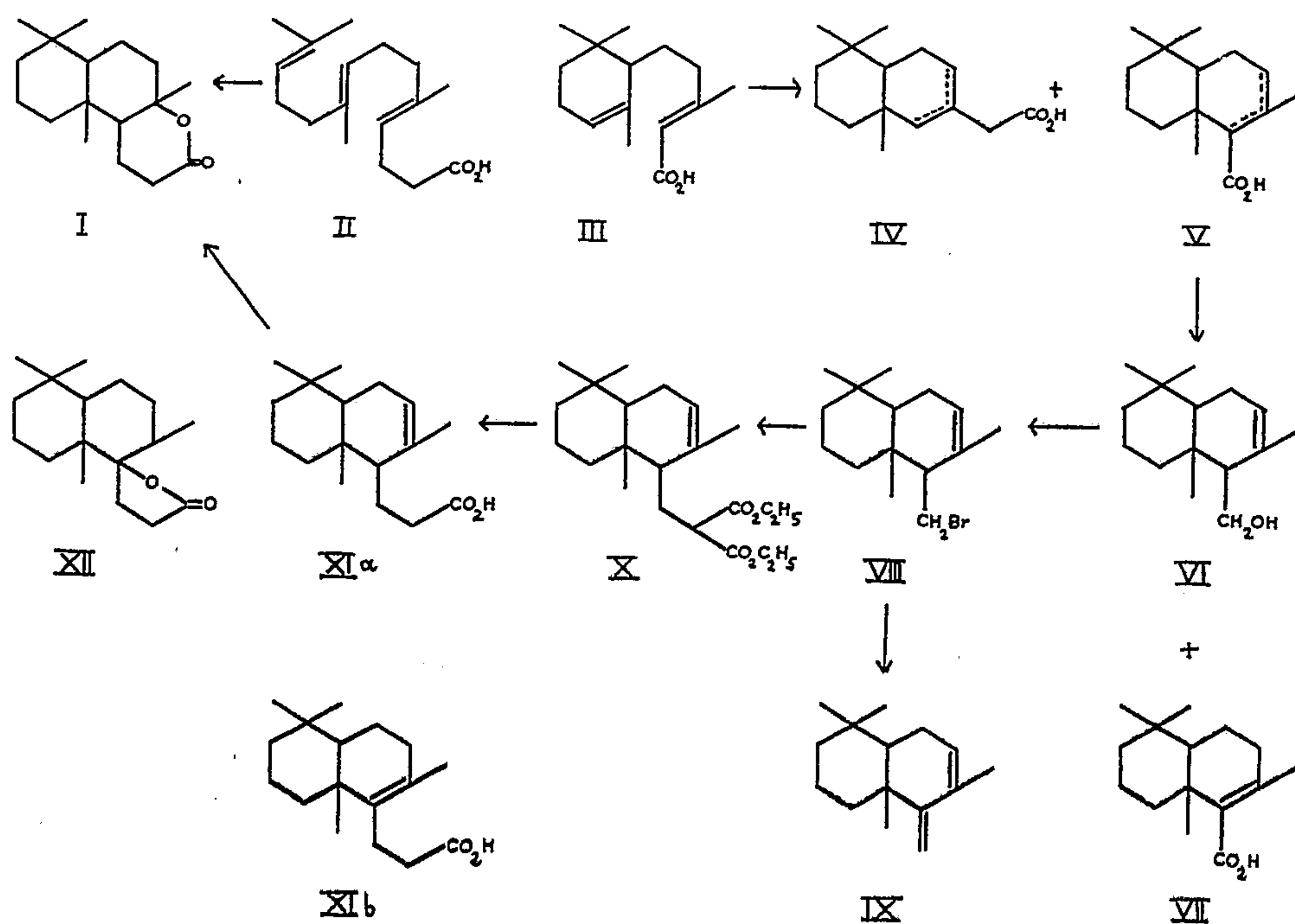
([1]) 17e communication sur les constituants de l'ambre gris; 16e communication : C. Collin-Asselineau, *Comptes rendus*, 237, 1954, p. 1535.

([2]) L. Ruzicka et F. Lardon, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 912; E. Lederer, F. Marx, D. Mercier et G. Pérot, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 1354.

([3]) P. Dietrich et E. Lederer, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 1148.

([4]) A. Caliezi et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 1637.

On isole, d'autre part, 35 % de produit acide qui n'est pas réduit par un nouveau traitement avec $LiAlH_4$: il s'agit de l'acide β-bicyclofarnésique (VII) (F 153,5-155°), qui a été identifié par point de fusion du mélange avec un échantillon authentique dû à M. H. Schinz, et obtenu par lui au cours de la cyclisation de l'ester de l'acide dihydro-α-ionylidène acétique, par transestérification sélective avec l'acide formique ([4]). On a ici un des rares exemples d'acides non réduits par $LiAlH_4$ ([5]). Les esters des acides bicyclofarnésiques sont, par contre, complètement réduits dans les mêmes conditions.



L'α-bicyclofarnésol (VI) est bromé ([6]); le bromure (VIII) brut ainsi obtenu est immédiatement condensé avec le malonate d'éthyle sodé. Le produit de réaction se sépare par distillation fractionnée en :

1° 60 % d'un hydrocarbure, $É_{0,05} = 70°$; n_D^{20} 1,5180; $\lambda_{max} = 235$ mμ. ε = 14300. $C_{15}H_{24}$, calculé %, C 88,16; H 11,84; trouvé %, C 88,02; H 11,91; il s'agit vraisemblablement du corps (IX) qui se formerait par déshydrohalogénation du bromure (VIII).

2° 40 % du diester (X), $É_{0,05}$ 145°; $C_{22}H_{36}O_4$, calculé %, C 72,49; H 9,96; trouvé %, C 72,68; H 10,09.

([5]) H. H. Zeiss, C. E. Slimowicz et V. Z. Pasternak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1981; H. Diener, O. Jeger et L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 896.

([6]) L. Ruzicka et R. Firmenich, *Helv. Chim. Acta*, 22, 1939, p. 392.

La saponification du diester (X), et la décarboxylation du diacide obtenu, fournit un produit qui, à la distillation, se sépare en une partie acide liquide, et une partie neutre qui cristallise spontanément dans la mélange huileux :

La partie acide représente la majeure partie du produit distillé : $É_{0,03}$ 125-130°; $C_{17}H_{28}O_2$, calculé %, C 77,22; H 10,67; trouvé %, C 77,41 ; H 10,73. Le spectre infrarouge de cette substance confirme la présence d'une double liaison trisubstituée; l'absorption ultraviolette ($\varepsilon_{220\,m\mu} = 788$; $\varepsilon_{240\,m\mu} = 234$) nous fait penser que le produit, composé en majeure partie du corps (XI *a*), pourrait contenir une faible proportion d'un isomère γ, δ — insaturé (XI *b*) (7).

La partie neutre cristallisée (F 135-136°) est une lactone saturée, $C_{17}H_{28}O_2$, calculé %, C 77,22; H 10,67; trouvé %, C 77,05; H 10,57. Le spectre infrarouge (bande à 1778 cm^{-1}) indique une γ-lactone. La formation de cette lactone, qui pourrait avoir la formule (XII), est peut-être due à la lactonisation thermique au cours de la distillation d'un acide insaturé isomère tel que (XI *b*).

La lactonisation de l'acide (XI *a*) s'est effectuée par chauffage dans l'acide formique (3). Le produit cristallisé obtenu (F 136-138°), $C_{17}H_{28}O_2$, calculé %, C 77,22; H 10,67; trouvé %, C 77,14; H 10,69, a été identifié à l'ambréinolide (I) par point de fusion du mélange avec l'ambréinolide racémique (3), et comparaison de son spectre infrarouge dans le sulfure de carbone avec celui de l'ambréinolide optiquement actif.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude comparative de la basicité de quelques amines saturées substituées par un groupement phényle en α ou en β.* Note de M. **Fernand Kieffer**, présentée par M. Louis Hackspill.

Mesure des pK_H des amino-1 et 2-indanes, au moyen de l'électrode de verre; rectification d'une valeur erronée indiquée dans la littérature. Les différences de basicité observées entre ces composés, les aminotétralines correspondantes et des dérivés phénylés analogues de la méthylamine, de l'éthylamine et de l'isopropylamine peuvent s'expliquer par des interactions du type de l'effet inductif.

Dans le but de compléter un travail antérieur (1), j'ai déterminé les constantes d'ionisation des amino-1 et amino-2 indanes, par titrage électrométrique à l'aide d'une électrode de verre, à ± 0,05 unité de pK_H près. Les bases ont été titrées en solution aqueuse M/100 par HCl 0,2 N.

---

(7) Nous nous sommes rapportés aux résultats de T. G. Halsall, *Chemistry and Industry*, 1951, p. 867, et avons comparé l'absorption ultraviolette de notre produit avec celle d'un isomère γ,δ-insaturé (XI *b*) obtenu à partir de l'ambréinolide par P. Dietrich, E. Lederer et D. Mercier, *Helv. Chim. Acta*, 37, (1954) (sous-presse) : $\varepsilon_{220\,m\mu} = 3175$; $\varepsilon_{240\,m\mu} = 770$.

(1) F. Kieffer et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2302.

Les pK_H trouvés sont, pour l'amino-1 indane, 9,24 à 22°,5, soit 9,19 à 25°, et pour l'amino-2 indane, 9,60 à 21°,5, soit 9,52 à 25° (en admettant que $\Delta pK_H/\Delta t^0 = -0{,}022$ [2]). Le pK_H de l'amino-1 indane a déjà été déterminé par d'autres auteurs [3], mais la valeur indiquée (7,76 à 25°), invraisemblablement basse, doit être considérée comme erronée.

Le tableau suivant montre l'effet d'un groupement phényle en α ou en β par rapport à la fonction amine (les flèches indiquent des déplacements électroniques par rapport à des molécules non phénylées) :

Amines α-phénylées	pK_H à 25°	Amines β-phénylées	pK_H à 25°	ΔpK_H(β-α)
Benzylamine	9,34 [2]	β-Phenyl-éthylamine	9,83 [4]	0,49
α-Phényl-éthylamine	9,45 [1]	β-Phenyl-isopropylamine	9,91 [1]	0,46
Amino-1 tétraline	9,55 [1]	Amino-2 tétraline	9,80 [1]	0,25
Amino-1 indane	9,19	Amino-2 indane	9,52	0,33

Ces valeurs des pK_H peuvent s'interpréter sur la base d'interactions analogues à l'effet inductif, s'exerçant entre le noyau benzénique et la fonction amine. On sait que l'effet du phényle diminue assez rapidement et régulièrement avec l'allongement de la chaîne aliphatique interposée [pK_H à 25° [2], [4] : méthylamine 10,64, benzylamine 9,34 ; éthylamine 10,67, β-phényléthylamine 9,83 ; *n*-propylamine 10,58, γ-phényl *n*-propylamine 10,20 ; *n*-butylamine 10,61, δ-phényl *n*-butylamine 10,40]. Il n'est donc pas surprenant que toutes les amines β-phénylées du tableau soient plus basiques que les amines α-phénylées correspondantes.

On peut expliquer les basicités relatives de toutes les amines citées, en formulant les deux hypothèses suivantes, compatibles avec les idées généralement admises sur l'effet inductif :

A. Un groupement alcoyle fixé sur l'atome de carbone α diminue l'interaction entre le phényle et la fonction amine [5]. En effet, un tel groupement,

(2) N. F. Hall et M. R. Sprinkle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3469-3485.

(3) M. Bourgeaud et A. Dondelinger, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (4), 37, 1925, p. 283.

(4) Carothers, Bickford et Hurwitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 2908.

(5) B. Tchoubar a exprimé une idée plus générale sur l'amortissement de l'effet inductif :

pouvant se comporter comme donneur d'électrons [6], [7], doit satisfaire partiellement l'effet attracteur du phényle. Il en résulte que l'atome d'azote doit être moins positif que dans le composé non alcoylé, et la basicité plus grande.

B. Dans les composés à cycle saturé accolé, l'influence du noyau benzénique se transmet à la fois à partir des deux sommets communs.

1. L'hypothèse A rend compte du fait que le remplacement d'un atome d'hydrogène α-méthylénique de la benzylamine et de la β-phényléthylamine par CH_3 augmente le pK_H. La validité du raisonnement est confirmée par le fait que l'introduction d'un second méthyle en α augmente encore plus la basicité. Les pK_H, à 25°, sont en effet : 10,28 pour l'α, α-diméthylbenzylamine, 10,04 pour l'α, α-diméthyl β-phényléthylamine [8].

2. L'hypothèse B permet de comprendre pourquoi la différence $\Delta pK_H(\beta - \alpha)$ est moindre pour les dérivés cyclisés : l'effet du noyau benzénique transmis à partir de $C_{(10)}$ pour la tétraline et de $C_{(9)}$ pour l'indane, agit davantage pour l'amino-2 tétraline et l'amino-2 indane où le chaînon transmetteur comporte un CH_2 de moins que dans les composés aminés en 1.

3. L'hypothèse B explique de même pourquoi les deux aminoindanes sont moins basiques que les aminotétralines correspondantes : dans les amino-indanes, l'effet transmis à partir de $C_{(9)}$ agit à travers une chaîne plus courte d'un CH_2 que dans les aminotétralines à partir de $C_{(10)}$. La plus grande polarisabilité des liaisons C — C dans le cycle à cinq atomes de C [7] joue d'ailleurs dans le même sens en facilitant la transmission.

4. Il faut se garder de comparer d'une manière simpliste des amines cyclisées et non cyclisées. Cependant, si l'on admet avec Remick [7], qu'en l'absence d'hyperconjugaison, le caractère donneur d'électrons des groupements alcoyles augmente dans le sens $Me < Et < i\text{-}Pr < t\text{-}Bu$, la forte basicité de l'amino-1 tétraline peut s'expliquer par l'influence de la chaîne $C_{(2)} — C_{(3)} — C_{(4)}$ qui diminue fortement l'interaction entre $C_{(9)}$ et NH_2 ; la transmission à partir de $C_{(10)}$ qui diminuerait la basicité est nécessairement faible, à cause des quatre atomes de C interposés. Les basicités de l'amino-2 tétraline et de la β-phényl-éthylamine sont sensiblement égales : la transmission à partir de $C_{(10)}$ à travers trois atomes de C équilibre la diminution due à la chaîne.

---

cet amortissement serait dû, non seulement à l'allongement de la chaîne, mais aussi à la polarisabilité des liaisons latérales C—H (Conférence à l'Institut des Hautes Études de Belgique, Bruxelles, février 1953).

(6) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* (Cornell, 1953, p. 70-71).

(7) A. E. Remick, *Electronic Interpretations of Organic Chemistry* (Chapman, 1953, p. 307-314).

(8) G. Vexlearschi et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 939.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Organisation latérale des chaînes de cellulose dans la ramie sèche*. Note de MM. **Michel Oberlin** et **Jacques Mering**, présentée par M. Charles Mauguin.

La photométrie précise, limitée à la tranche équatoriale du diagramme de diffraction de la ramie sèche, a permis de calculer la fonction de répartition latérale des chaînes. Cette fonction montre que la cellulose possède une organisation feuilletée parallèlement au plan (001) de la maille : perpendiculairement à ce plan l'épaisseur moyenne des cristallites est faible (8 Å).

L'organisation d'une substance fibreuse peut être décrite par une fonction $P(r, y)$ de répartition, où y et r sont les projections verticale et horizontale du vecteur distance $\vec{R}$. Un vecteur $\vec{R}$ issu du centre d'un atome de numéro atomique Z_i engendre un cône de hauteur y parallèle à l'axe de fibre ; soit n_j le nombre d'atomes de numéro atomique Z_j situés à l'intérieur de l'espace annulaire $2\pi r\,dr\,dy$ reposant sur la génératrice du cône. La fonction $P(\vec{R})$ est définie par la relation

$$2\pi r P(r, y)\,dr = \frac{1}{N}\sum\sum Z_i Z_j n_j,$$

où N est le nombre d'unités monomères dans le volume irradié. L'organisation latérale peut être décrite par la tranche équatoriale $P'(r)$ de $P(r, y)$, définie par

$$P'(r) = \int_{-\frac{b}{2}}^{+\frac{b}{2}} P(r, y)\,dy,$$

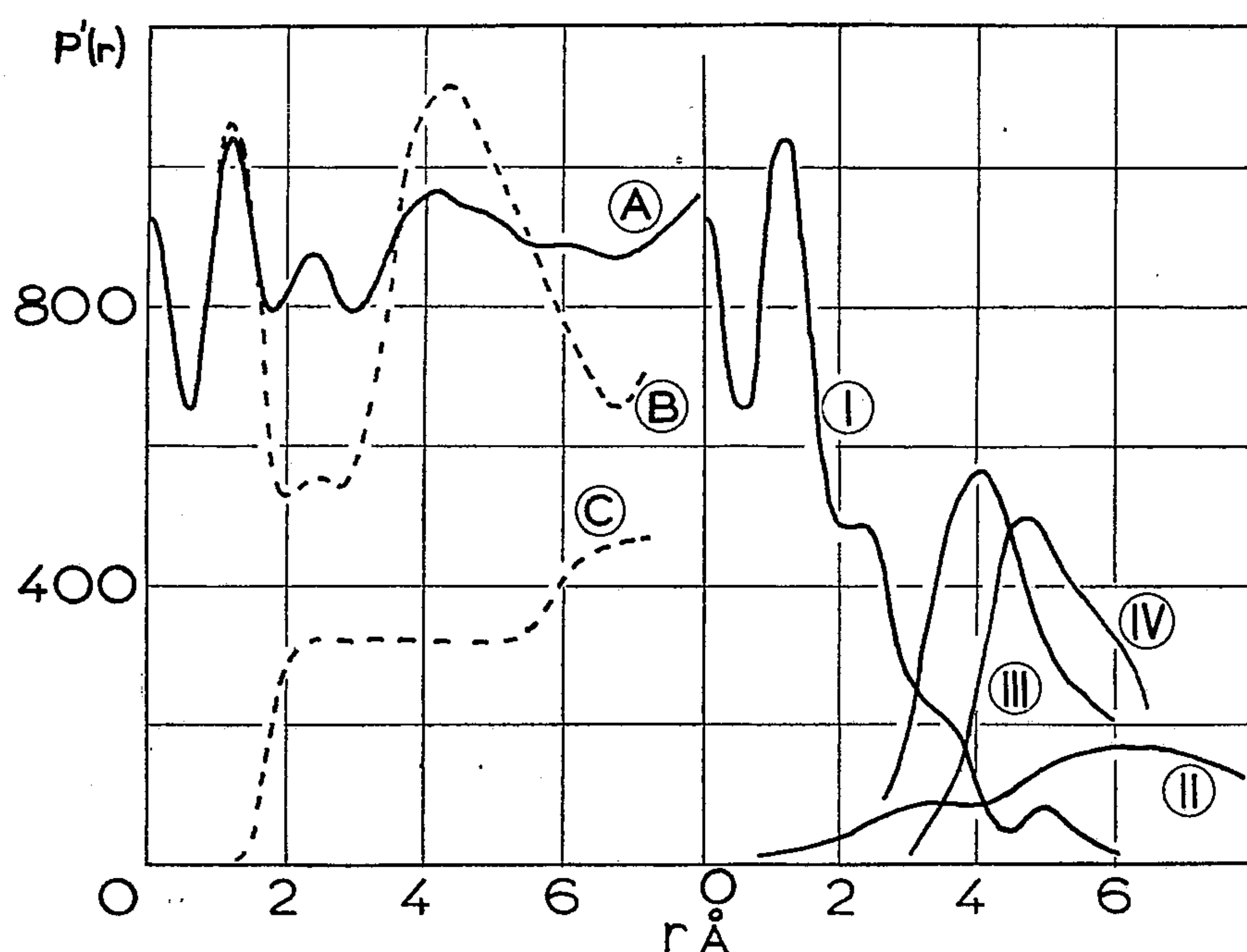
où b est la période suivant l'axe de fibre. $P'(r)$ se réduit directement de la tranche équatoriale du diagramme réciproque construit d'après les données de photométrie des rayons X [1]. La courbe A représente le tracé, entre 0 et 8 Å, de la fonction $P'(r)$ que nous avons déterminée sur la ramie séchée à 60° dans le vide. Nous allons confronter cette courbe aux éléments de la fonction $P'(r)$ synthétique construite d'après le modèle structural idéal de Kurt H. Meyer et Lore Misch [2].

Pour construire celle-ci on porte sur le plan xz de la maille, les projections des distances interatomiques d'une chaîne moléculaire unique, ainsi que celles entre les atomes appartenant à deux chaînes voisines. Comme il existe trois directions de voisinage (directions [100], [101], [10$\bar{1}$]), on obtient quatre

(1) La relation de réciprocité entre deux tranches équatoriales n'est pas une identité, mais une bonne approximation dans le cas d'une structure périodique le long de l'axe de fibre.

(2) *Helv. Chim. Acta*, 20, 1937, p. 232.

ensembles de points de masse $Z_i Z_j$. Ces ensembles ne subissent qu'une seule manipulation : une opération de convolution par une fonction de Gauss, destinée à tenir compte des distorsions de la structure idéale. Cette opération est équivalente à l'introduction des facteurs « d'agitation thermique » dans l'analyse classique des structures monocristallines. Les paramètres de la



fonction de Gauss sont déterminés par la condition d'identité entre la fonction $P'(r)$ synthétique et la fonction expérimentale, dans le domaine $r < 2$ Å (où n'interviennent que les distances intramoléculaires). L'opération substitue aux ensembles de pics discrets, une fonction « densité de pics » $\rho(x, z)$. Les courbes $P'(r)$ synthétiques s'obtiennent en portant en ordonnées le rapport $\rho'(r)/2\pi r$, où ρ' désigne la sommation des valeurs de $\rho(x, z)$ interceptées par les cercles de rayons r. On obtient ainsi les courbes I (chaîne unique), II (voisinage [100]), III (voisinage [101]) et IV (voisinage $[10\bar{1}]$). La somme des quatre courbes partielles donne la courbe synthétique B. L'écart observé s'explique : la simple addition des quatre contributions suppose infinie la taille des cristallites. Pour tenir compte des dimensions limitées des domaines organisés, on doit multiplier les trois contributions partielles II, III et IV par les coefficients de fréquence respectifs α, β, γ. Ces trois coefficients peuvent être déterminés par la condition

$$P'(r)_{\text{expérimental}} = (\text{I}) + \alpha(\text{II}) + \beta(\text{III}) + \gamma(\text{IV}) + \Delta,$$

où Δ est un résidu *constant* dans le domaine commun aux contributions (II), (III), (IV). En effet, Δ correspond aux distances entre les atomes situés dans

deux domaines cristallins différents : une faible fluctuation d'orientation suffit à rendre constante la contribution à $P'(r)$. L'analyse de toutes les possibilités nous a conduits à une solution unique : $\alpha \approx 1$; $\beta = \gamma = 0{,}5$. Le résidu Δ est représenté par la courbe *c* dont la remontée à droite correspond à la nouvelle décroissance des coefficients de fréquence à l'endroit des deuxièmes voisins.

Conclusion : 1° Les valeurs trouvées pour α, β, γ montrent que la cellulose est caractérisée par une organisation feuilletée. Les chaînes sont groupées en feuillets [plans (001)] assez étendus ($\alpha \approx 1$).

2° Le nombre de feuillets parallèles, associés dans un domaine cristallin, est en moyenne faible. La moyenne *numérique* des épaisseurs de ces domaines est égale à $2d_{002}/(\beta + \gamma) \approx 8$ Å.

3° Ce chiffre est très inférieur aux « dimensions des cristallites » généralement déduites du profil de la réflexion (002). Ce désaccord ne doit pas surprendre : lorsqu'une substance présente une grande dispersion des dimensions cristallines, il n'est pas possible de fixer les limites d'une réflexion de Bragg. Toute tentative dans ce sens équivaut à une exclusion arbitraire des plus petits domaines.

GÉOLOGIE. — *Nouvelle contribution à la connaissance du Crétacé moyen dans la Fosse vocontienne.* Note de MM. **Jacques Fromaget** et **Paul Varcin**, présentée par M. Charles Jacob.

Dans deux Notes antérieures, l'un de nous (¹) a exposé les principaux résultats de ses recherches sur le Crétacé moyen du Sud-Est de la Fosse vocontienne. La présente coupe rend compte de nouvelles observations sur la partie de cette Fosse située dans la région de Vergons qui avait fait l'objet des travaux d'E. Fallot et de M. Ch. Jacob (²). Toutefois, les observations dont il est question ici sont presque toutes originales (Bedoulien à faune de Géorgie, horizon de Clansayes, Albien inférieur et supérieur). Les faciès observés sont les mêmes que plus au Sud mais plus vaseux et les poudingues y font défaut.

Le Bedoulien, toujours calcaire, montre, comme à Séranon, un horizon inférieur à Hétérocératidés, encore mal connu, mais sur lequel les recherches de V. Paquier et de W. Killian sur la Fosse vocontienne et la Montagne de Lure laissent de grands espoirs. Cette série succède en continuité de sédimentation au Barrémien supérieur, de teinte plus claire, et contenant : *Phylloceras infundibulum* var. *plana*, *Pulchellia galeata*, *Silesites seranis*

(¹) J. Fromaget, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 453 et 237, 1953, p. 917.

(²) E. Fallot, *Et. géol. sur les étages moy. et sup. du Terr. crét. dans le S-E. de la France. Paris, thèse*, 1885 ; Ch. Jacob, *Et. paléo. et strat. sur la part. moy. des terr. crét. dans les Alpes, etc.*, *Paris, thèse*, 1907.

var. *plana*, *Pseudothurmannia angulicostata*. Sa faune assez abondante comprend surtout des Ammonites dont les formes les plus caractéristiques appartiennent au Bedoulien inférieur : *Phylloceras infundibulum* var. *crassa*, *Costidiscus recticostatus* var. *crassa*, *Deshayesites weissi*, *Puzosia matheroni*, *P. liptoviensis*, *Ancyloceras hammatoptychum*, *Cheloniceras albrechtiaustriæ* et *Belemnites fallauxi*, et, dans l'intercalation à fossiles géorgiens (3) : *Colchidites* cf. *kakhadzei*, *Cicatrites abichi*. A leur partie supérieure, ces calcaires ont donné *Deshayesites deshayesi* avant de disparaître sous la base gargasienne d'un complexe marno-calcaire noirâtre qui monte jusque dans le Cénomanien inférieur.

Les marnes gargasiennes affleurent largement de chaque côté du torrent de Vergons, affluent du Verdon, qu'elles traversent dans la région de Saint-André-les-Alpes. Partout, elles reposent sur des calcaires bedouliens et passent à leur sommet à un élément plus calcaire correspondant à l'horizon de Clansayes.

La faune des marnes bleu noir du Gargasien est du type oriental de M. Ch. Jacob; ses gisements sont situés à Pra-Belon au Nord de Vergons, dans le vallon des Loubières au Sud de Vergons, dans les environs d'Angles et de Saint-André-les-Alpes. Les plus intéressants sont les deux premiers que caractérisent surtout des formes lisses telles que *Phylloceras rouyanum*, *Lytoceras strangulatum*, *Gaudryceras numidum*, *Tetragonites depressus*, *Uhligella seguenzæ*, *U. zurcheri*, *Puzosia angladei*, *P. liptoviensis*, *Aconeceras nisus*, de plus rares formes ornées surtout abondantes aux Loubières : *Acanthohoplites bigoureti*, *A. tobleri*, *Cheloniceras martini orientalis*, *C. subnodosocostatum*, *C. tschernyschewi*, *C. cornuelianum* avec *Belemnites semicanaliculatus* et *Glossothyris stombecki*.

Les marnes noirâtres sont interrompues sur un peu plus de 10 m par une série marno-calcaire constituée par une alternance de lits de calcaires ou de schistes durs de 20 à 50 cm d'épaisseur séparés par des marnes tendres généralement plus épaisses qui appartiennent au niveau de Clansayes, mais qui, contrairement à ce qui a lieu dans cette localité classique, ne contiennent guère que des Ammonites paraissant se répartir en deux horizons caractérisés ensemble par *Hypacanthoplites nolani* et contenant, en outre, l'inférieur : un *Douvilleiceras* comparable à *D. mammillatum*, *Diadochoceras nodosocostatum*, *Sanmartinoceras trautscholdi*, *Cheloniceras prætiosum*, le supérieur : *Acanthohoplites aschiltænsis*, *Tetragonites duvalianum*.

Quelques marnes à Aucellines séparent les couches à *Hypacanthoplites*

(3) Des Hétérocératidés ont été recueillis dans le Bedoulien de Séranon et comparés avec ceux de Géorgie décrits par Rouchadzé et indiqués par erreur comme provenant de Crimée dans une Note aux *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 918.

nolani de l'Albien inférieur à *Leymeriella tardefurcata*. Ce niveau qui contient principalement *Aucellina* cf. *causasica* et *A.* cf. *aptiensis* et qui a donné *Hypacanthoplites jacobi*, *H. hanovrensis* et *Neohibolites* cf. *ewaldi* paraît constituer le sommet du « Vergonsien » (*nov. n.*) équivalent latéral plus marin du Clansayesien de M. Breistroffer.

Les marnes qui viennent au-dessus appartiennent au Leymeriellien. Elles sont fossilifères à Pra-Belon et aux Loubières et contiennent un peu de lignite. Leur faune comprend : *Kosmatella agassiziana*, *Puzosia mayoriana*, *Leymeriella tardefurcata*, *L. regularis*, *Proleymeriella schrammeni*, *Neohibolites minimus*. En continuant à s'élever, cette série marneuse passe au Douvilleiceratien dont la faune renferme avec *Douvilleiceras albense*, *Kosmatella chabaudi*, *Hamites attenuatus*, *Puzosia mayoriana*, de nombreux *Inoceramus* et des *Pecten*. Plus haut, la série, s'enrichissant en glauconie avec *Puzosia* du groupe de *mayoriana*, *Hamites rotundus*, *H. attenuatus*, *Inoceramus concentricus* représente encore l'horizon à *Hoplites dentatus*.

Au-dessus, viennent des calcaires glauconieux vert foncé bien développés sur la rive droite du torrent; ils contiennent : *Phylloceras* cf. *velledæ*, *Pervinquieria inflata*, *Hamites annulatus*, des Inocerames, etc. Ils supportent des marnes noires riches en *Hysteroceras varicosum*, *Paraturrilites bergeri*, *Mamites armatus*, *H. saussurei* avec, à leur partie supérieure, *Mortoniceras* (*Durnovarites*) cf. *subquadratum*, *Stoliczkaia dispar*, *Ostlingoceras puzosianum*, *Stomohamites virgulatus* et, tout à fait au sommet, *Plicatula radiola*. Ce Vraconien passe à des calcaires marneux gris clair, très laminés, du Cénomanien inférieur. Parmi ses fossiles très écrasés on distingue : *Mantelliceras mantelli*, *Schlœnbachia subvarians*, *Turrilites* sp. et de grands Oursins. La masse des calcaires qui viennent au-dessus appartient au Cénomanien plus élevé et monte jusqu'au Nummulitique. Le Cénomanien de la Fosse vocontiennen ne contient ni Orbitolines, ni Exogyres.

GÉOLOGIE. — *Résultats d'une étude morphoscopique de galets d'origine variée recueillis dans la région lyonnaise*. Note de MM. **Marcel Thoral** et **Jean Combier**, présentée par M. Charles Jacob.

Dans la région lyonnaise les glaciers quaternaires se sont avancés au moins à deux reprises, laissant comme témoins deux arcs morainiques emboîtés, synchronisés en première approximation avec le Rissien, *cf.* Moraines externes, et le Würmien, *cf.* Moraines internes. A l'extérieur de ces vallums et entre eux sont d'autres formations caillouteuses d'âge et d'origine souvent incertains. Nous avons pensé qu'il serait opportun

de leur appliquer les méthodes morphoscopiques que A. Cailleux et J. Tricart ont popularisées chez nous.

Notre premier objectif fut de rechercher les modifications éventuelles subies par les galets suivant une zone orientée ONO-ESE, d'une trentaine de kilomètres de longueur, depuis Villefontaine (Isère), dans l'angle Sud-Est de la Feuille géologique de Lyon, jusqu'à Francheville (Rhône), dans la vallée de l'Yzeron, et qui traverse successivement le Pontien, le glaciaire de fond, le vallum et la nappe d'épandage würmiens, les alluvions préglaciaires, la moraine de fond, le vallum et les alluvions périglaciaires rissiens. Nous avons complété cette série par des récoltes dans les alluvions jaunes du Pliocène supérieur de Francheville qui ne seront pas en cause ici et dans les alluvions rhodaniennes récentes en amont de Lyon. Ainsi, après avoir replacé les dépôts dans leur ordre chronologique, pouvions-nous espérer déceler toutes les retouches apportées aux éléments des cailloutis postérieurs à la dernière grande phase orogénique alpine.

Les prélèvements furent opérés sur parois largement rafraîchies : la totalité du sédiment était recueillie dans une solide caisse; tous les galets étaient triés et comptés sur une toile pour éviter un choix involontaire; ceux au-dessous de 35 mm et ceux au-dessus de 150 mm n'étaient pas mesurés. Après quelques tâtonnements initiaux, nous considérons que cet essai fut conduit avec le maximum de précautions réalisables sur le terrain. Au total, suivant le diamètre Villefontaine-Francheville, plus de 6 000 galets furent mesurés au pied à coulisse et au micromètre-cible, soit cinq mesures par caillou. Les indices habituels d'aplatissement, de dissymétrie et d'émoussé furent évalués à l'aide d'une hélice à calcul. Un Mémoire en préparation donnera des précisions complémentaires; notre propos actuel est de souligner les conclusions majeures de ce long travail, souvent fastidieux.

Pétrographie des galets. — La très grande majorité est constituée par des roches incontestablement alpines : quartzites du Trias, calcaires noirs un peu siliceux du Jurassique, jaspes rouges du Briançonnais, chailles noires, quartz filoniens; les autres matériaux ne jouent qu'un rôle mineur. On passe progressivement des formations détritiques pontiennes à *Nassa michaudi* Thiol. et *Planorbis heriacensis* Font. du Bas-Dauphiné aux autres accumulations caillouteuses par élimination des roches feldspathiques toujours fortement altérées et qui ne résistent pas à un remaniement si faible soit-il. Corrélativement à cette disparition, on note une diminution du nombre et de la taille des jaspes dont les gros galets rouges ne reparaissent que dans les alluvions récentes. On retiendra également les variations du pourcentage des calcaires : au moins à égalité avec l'ensemble

des siliceux dans le Pontien et dans les alluvions préglaciaires, ils diminuent relativement en nombre dans les moraines et dans les cônes de transition malgré l'élimination des siliceux-feldspathiques.

En conclusion, au point de vue pétrographique, blocs erratiques mis à part, on peut croire que le Pontien, les glaciaires et leurs cortèges fluviatiles ont une même origine alpine directe, mais il n'est pas exclu que les galets des formations glaciaires et périglaciaires ne soient au moins partiellement passés par le relais pontien.

Morphoscopie. — En chaque point de prélèvement nous avons mesuré 100 galets de quartzite et 100 de calcaire. Pour tous nous avons calculé les indices d'aplatissement, de dissymétrie, d'émoussé, tracé les histogrammes, évalué les médianes, les quartiles, tracé les courbes cumulatives, celles de fréquence, celles des modules d'allongement et d'aplatissement, établi les diagrammes de dispersion, ainsi sollicité les mesures de toutes les manières utilisées à notre connaissance en morphoscopie pour tenter de faire apparaître des caractéristiques d'un emploi pratique.

Ici, nous nous bornerons à signaler que, dès le Pontien, sauf façonnement glaciaire ultérieur, la forme était acquise; les actions plus tardives n'ont produit qu'une usure conduisant à des galets qu'on peut dire géométriquement semblables.

Le phénomène glaciaire intervient brutalement par concassage d'un nombre important d'éléments : l'indice d'émoussé diminue brusquement et d'une quantité notable.

Dans le matériel fluvio-glaciaire et périglaciaire, on trouve des indices intermédiaires entre ceux de la moraine de départ et le fluviatile franc; nos statistiques sont encore insuffisantes pour nous permettre de tirer une relation entre la longueur du parcours et le rétablissement de la caractéristique fluviatile moyenne.

Un faible fléchissement de l'indice d'émoussé s'observe en amont des vallums probablement par suite de dépôt dans un lac installé dans la dépression centrale : le concassage par la pression morainique y a été faible, voire inexistant si la fraction fine était abondante.

En résumé, la précision des chiffres apparaît comme un garant des interprétations finales, mais, après quelques années de maniement des galets, nous croyons que dans la région envisagée ici, un œil exercé peut, en quelques minutes sur le terrain, arriver à la même conclusion d'ensemble qu'après des dizaines de milliers de mesures, des calculs fastidieux et des constructions mathématiques variées.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence d'Éocène moyen et supérieur dans la région de Lafayette et d'Aïn-Roua, au Nord de Sétif (Algérie).* Note de Mme **Georgette Glaçon** et M. **Jules Glaçon**, présentée par M. Charles Jacob.

Nos levers au N.W. de Sétif ont révélé la présence de marnes reposant normalement sur les calcaires de l'Éocène inférieur. Ces marnes n'ont pas de macrofaune, mais leurs microfaunes montrent qu'il s'agit d'Éocène moyen et supérieur (Lutétien à Bartonien). ce qui modifie l'histoire paléogéographique de la région, admise jusqu'à présent.

Les faits suivants ont été observés au cours du lever des Feuilles au 1/50 000e Aïn-Roua et Kerrata et de la partie Nord de la Carte Le Bou Sellam, dans la région située entre les Babors d'une part et la bordure Nord des massifs du Guergour-Djebel Anini d'autre part.

Depuis les travaux de J. Savornin, la série stratigraphique de cette zone se limitait, vers le haut, aux calcaires à Globigérines de l'Éocène inférieur. Mais D. Dussert (1) signalait, au Sud de la chaîne des Babors, la présence de marnes superposées à ces calcaires, sans donner de détails. Par la suite, J. Flandrin (2) admet l'absence du Lutétien dans cette région, occupée par un seuil. Les marnes affleurant, sur une large étendue, entre le Crétacé moyen surélevé de l'axe des Biban et de pseudo-synclinaux pincés de l'Éocène inférieur étaient donc considérées comme sénoniennes. L'examen des relations entre les calcaires éocènes et une partie des marnes dites sénoniennes, l'impossibilité de les expliquer de façon satisfaisante par la tectonique et, enfin, l'étude des microfaunes, montrent que ces marnes appartiennent à l'Éocène moyen et à la base de l'Éocène supérieur; nous les avons observées depuis le confluent de l'Oued Bou Sellam-O. Sbaa (Koudiat el Beida) jusqu'au delà de Tizi N'Bécheur et du Djebel Mégriss, soit sur une distance Est-Ouest de plus de 50 km. De bonnes coupes peuvent être relevées au Nord-Ouest du village d'Aïn-Roua (flanc Sud-Est du Djebel Rous), entre Aïn-Roua et Lafayette (au Nord du Teniet Meksem), et à l'Ouest de Lafayette (Bou Ariba). On a schématiquement de bas en haut, au-dessus des calcaires gris à patine blanche, antérieurement connus (Yprésien et Lutétien inférieur), deux ensembles stratigraphiques :

Ensemble A : calcaires marneux et marnes grises, puis argiles noirâtres avec intercalations de marnes grises et de quelques *bancs* de calcaire gris à patine rosée ou ocre; environ 200 m (puissance très variable).

---

(1) *Les gisements algériens de phosphate de chaux*, Paris, Dunod, 1924, p. 72.

(2) *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, no 19, 1948, p. 109.

Ensemble B : argiles brunes, marnes grises, avec fréquentes *lentilles* marno-gréseuses jaunes; plus de 200 m.

Dans la région Lafayette-Aïn-Roua les coupes sont toujours interrompues, vers le Sud, par des failles longitudinales (E.-W.). Le sommet de la série éocène et le passage à la série nummulitique supérieure (Priabonien *pro parte* + Oligocène = Numidien *auct.*) ne sont visibles que sur la Feuille Kerrata, au-delà de l'Oued Attebaben Zerig (alentours du Djebel Mégriss), mais nos observations encore incomplètes feront l'objet d'une publication ultérieure.

Parmi les Foraminifères observés ne citons que les espèces de valeur stratigraphique reconnue ([3]). Au Sud-Est du Djebel Rous (point de coordonnées Lambert, $x = 724\,550$, $y = 341\,600$), l'ensemble A renferme une microfaune pauvre et en mauvais état : *Globorotalia crassata* (Cushm.), *Globigerina* cf. *yeguaensis* Weinz. et Appl. Au Bou Ariba ($x = 710\,250$, $y = 341\,050$), elle est en meilleur état, avec : *Hantkenina* (*Applinella*) *longispina* Cushm. Ces espèces nous permettent d'attribuer l'ensemble A à l'Éocène moyen.

L'ensemble B est riche en Foraminifères; au Nord du Téniet Meksem ($x = 718\,250$, $y = 338\,800$), nous avons : *Hantkenina* (*Applinella*) *dumble*, Weinz. et Appl., *H.* (*H.*) *thalmanni* Bronn., *H.* (*Cribrohantkenina*) cf *bermudezi* Thalm., *Globoratalia* (*Turborotalia*) *centralis* Cushm. et Berm. *Globigerina dissimilis* Cushm. et Berm., *Globigerinoides index* Finl. Près de Lafayette (Kef Tirkab, $x = 716$, $y = 338\,850$), nous avons aussi : *Hantkenina* (*H.*) *alabamensis* Cushm. Ces espèces montrent que l'ensemble B appartient au sommet de l'Éocène moyen et à l'Éocène supérieur (Bartonien inférieur probable).

Un fait intéressant à noter est, en certains points, l'indépendance relative des marnes A et B par rapport aux calcaires inférieurs, s'opposant à leur concordance en d'autres points; d'autre part les ensembles A et B n'ont été séparés que pour la la commodité de l'exposé, leur limite n'est pas nette sur le terrain.

Conclusion. — Loin de se présenter comme un « synclinorium » sénonien avec lambeaux d'Éocène inférieur calcaire, la zone située au Nord des massifs Guergour-Anini montre des particularités stratigraphiques intéressantes. Lorsqu'elles existent encore, les marnes de l'Éocène moyen et supérieur (Lutétien, Bartonien inférieur) sont relativement puissantes; après le dépôt des calcaires à Globigérines la région étudiée n'a pas joué le rôle de « seuil ». Bien au contraire, s'y sont déposés des sédiments néritiques assez profonds : outre les espèces pélagiques déjà citées, les Foraminifères comprennent des *Lagenidæ* et *Buliminidæ*. Nous avons là des

([3]) D'après les travaux récents de P. Bronniman, G. Colom, T. F. Grimstale, E. di Napoli Alliata, Z. Reiss, M. Rey, H. Thalmann et M. Vacjsek, en Amérique centrale, aux Antilles, en Espagne, au Maroc, en Italie, Europe centrale et au Moyen-Orient.

faciès dépourvus de macrofaune, sans doute semblables à ceux déjà signalés dans les unités allochtones de la zone de Bordj bou Arréridj (4), et assez différents de ceux observés dans la partie méridionale de la même zone. Quant à l'âge exact de la discordance du Nummulitique supérieur sur le Lutétien supérieur en Algérie, plusieurs solutions s'offrent à nous : rajeunir cette discordance en la situant au Bartonien moyen; imaginer qu'elle ne se place pas tout à fait à la même époque dans toute l'Algérie; ou vieillir légèrement l'échelle micropaléontologique adoptée, mais ceci mettrait en cause les résultats de nombreuses études sérieuses. Pour le moment, nous nous bornons à affirmer que des marnes considérées comme sénoniennes appartiennent en réalité à des niveaux éocènes postérieurs au Lutétien inférieur.

GÉOLOGIE. — *Existence du Trias à l'extrémité orientale de la chaîne numidique (Algérie, feuille de Jemmapes au 1/50 000).* Note de M. **Paul Deleau**, présentée par M. Paul Fallot.

Le Trias (Muschelkalk), sans formations gypsifères, existe à l'extrémité orientale de la chaîne calcaire numidique, sur le bord sud du géanticlinal des Kabylies. Il surmonte des schistes primaires et des grès rouge dits permo-triasiques et supporte le Lias calcaire et le Lutétien marno-calcaire.

Au cours d'une tournée en commun avec A. Lambert, ce dernier a reconnu le faciès des calcaires vermiculés du Trias au Sud de Gastu sur le revers méridional de l'extrémité est de la Chaîne numidique. Le déboisement intense et les ravinements consécutifs à ce déboisement rendent possible des observations qui ne l'étaient pas auparavant et j'ai revu sur la feuille de Jemmapes (1), dans l'Oued Zana, au Djebel Chbébik et au Djebel Moulmdéfa, les contours de la Chaîne calcaire, ici la Chaîne numidique, avant sa disparition plus à l'Est sous les flyschs oligocène et sénonien.

Le Trias comprend des calcaires vermiculés se délitant en grandes plaquettes contournées, des calcaires dolomitiques gris, compacts et des dolomies grises, des cargneules grises ou jaunes, des marnes jaunes, des calcaires jaunes à grain fin, des marnes et des grès rouges micacés. Les calcaires gris et jaunes renferment de petits Gastéropodes en mauvais état mais, par le faciès extrêmement caractéristique des calcaires vermiculés, ces assises peuvent se rapporter sans aucun doute au Trias moyen. Leur épaisseur, difficile à évaluer, peut être de l'ordre de 200 à 300 m. C'est le

(4) S. N. Repal, XIXe *Congr. géol. intern.*, *Alger. Monogr. régionales* 1re série, no 20, chap. 1, 1952 (travaux de A. de Spengler).

(1) P. Deleau, *Carte géologique de l'Algérie au 1/50 000e : Feuille de Jemmapes*, Alger, 1937.

faciès bien connu de ce terrain dans le Djurdjura (Haïzer et Akouker) ([2]). Notons l'absence de formations gypsifères.

Les calcaires vermiculés du Trias se trouvent à leur base, soit directement sur des schistes primaires non métamorphisés (faciès post-gothlandien), soit sur des poudingues et des grès rouges attribués communément au Permo-Trias. Ensuite, dans la série stratigraphique au-dessus du Trias viennent les dolomies et les calcaires massifs du Lias; les brèches calcaires et les calcaires à *Nummulites aturicus*, *N. millecaput*, *N. rouaulti* du Lutétien supérieur B, puis les argiles à plaquettes de microbrèches à petites Nummulites et les grès du Priabonien-Lattorfien.

Les assises triasiques de l'Oued Zana sont alignées sensiblement Nord-Ouest-Sud-Est et plongent de 30° au Nord-Est suivant une bande longue de 3 km et large de 250 m à 1 km, descendant du point culminant du Djebel Moulmdéfa, cote 572, vers l'Oued Zana, qu'elle franchit en aval de la maison du Caïd Boukachabia. Elle est en contact, sur son bord nord-est, avec les schistes primaires non métamorphisés et avec une lentille de grès et de poudingues rouges, sur son bord sud-ouest avec le Lutétien supérieur B : complexe marno-schisteux à plaquettes de microbrèches à *Nummulites aturicus* et bancs de calcaires contenant la même faune. Sur le bord nord, le long de la falaise du Moulmdéfa, le Trias semble être chevauché par les grès et poudingues permotriasiques, bien que le contact sous les éboulis ne soit pas net.

L'extrémité sud-est de la bande disparaît sous les marnes et grès du Priabonien, transgressifs à la fois sur les schistes primaires, le Trias et le Lutétien supérieur, indiquant ici encore que la phase tectonique majeure se plaça entre le Lutétien et le Priabonien ([3]).

La présence du Trias moyen, marin, calcaire, sur l'extrémité orientale de la Chaîne numidique apporte un nouveau point commun entre cette Chaîne calcaire et celle du Djurdjura et précise l'extension de la mer du Muschelkalk dans le Nord constantinois.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur les caractères odontologiques distinctifs des Équidés.* Note de M. **Jean Viret**, présentée par M. Charles Jacob.

L'Équidé du gisement villafranchien de Saint-Vallier (Drôme) est un *Equus stenonis* Cocchi, à ranger parmi les chevaux zébrés. Ses molaires de lait révèlent l'existence d'un pilier d'émail supplémentaire à la mandibule, déjà connu, mais encore au maxilliaire, où un îlot apparaît en avant du protocône chez les sujets en voie de remplacement dentaire.

([2]) J. Flandrin, *La chaîne du Djurdjura*, *Mon. rég.*, n° 19, *XIX*e *Congrès Géol. inter.*, p. 10-11, Alger, 1952.

([3]) P. Deleau, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 14, 1938, p. 535 et 545.

Parmi les Équidés actuels, on sait que les zoologistes ont tendance à distinguer des genres ou sous-genres fondés sur des différences, parfois frappantes, de caractères superficiels. Ceux-ci ne sont pas utilisables par les paléozoologistes qui ont dû chercher dans les proportions du squelette et les particularités de la denture, des critères permettant de suivre dans le passé la différenciation progressive des rameaux actuels. Comme ceux-ci sont peu divergents, la tâche n'est pas aisée. Cependant, de nombreux paléontologistes ont pensé trouver dans les molaires, document le plus fréquemment conservé, des moyens de séparer les zèbres des ânes africains, des semi-ânes asiatiques, des chevaux vrais ou caballins. Parmi beaucoup d'autres, je citerai les noms d'Owen, Rütimeyer, F. Major, M. Boule, et dans ce siècle, V. Reichenau, van Hoepen, Hopwood, et plus récemment, P. O. Mc Grew. Ce dernier (1) a procédé à une revue critique des travaux antérieurs en montrant que la plupart des caractères distinctifs retenus jusqu'alors n'étaient pas valides avec leurs exceptions ou le chevauchement d'un groupe sur un autre. Il a proposé de ne conserver que des caractères tirés de la morphologie des molaires inférieures, de celles de la première et de la deuxième dentition. Les plus sûrs sont ceux fournis par les molaires de lait qui se compliquent, chez les zèbres, de petits piliers d'émail supplémentaires dus à la prolifération du bourrelet basal périphérique.

C'est Rütimeyer qui a découvert en 1863 sur le cheval du Coupet un pli d'émail fermé à l'angle postéro-externe de la molaire médiane inférieure (DM_3), lequel fait défaut aussi bien chez les Caballins que chez les Asiniens. Ce pli se traduit sur des dents fortement usées sous la forme d'un petit îlot d'émail noyé dans le cément. F. Major l'a observé en 1876 au Valdarno, Ph. Thomas l'a signalé en 1879 sur un Équidé quaternaire d'Algérie. M. Boule n'a pas manqué de souligner que cette colonnette supplémentaire existe aussi chez nos *Equus stenonis* européens (2), confirmant que ceux-ci sont des chevaux zébrés susceptibles d'être les ancêtres des zèbres du Quaternaire moyen et supérieur d'Afrique, ainsi que des types actuels.

Les documents d'*E. stenonis* de Saint-Vallier comprennent une quinzaine de mandibules et huit maxillaires de poulains de divers âges montrant tous les degrés d'usure de la première dentition. On peut constater, conformément aux observations de F. Major, que la colonnette postéro-externe se rencontre non seulement sur la molaire médiane, mais encore un peu atténuée chez l'antérieure, et plus rarement chez la postérieure. C'est bien un hypostylide, car elle n'apparaît qu'à une dizaine de millimètres en dessous de la surface, de sorte qu'on n'en trouve nulle trace sur la face triturante des dents fraîches ou peu usées (3). Mais, j'ai pu constater, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, que cette complication avait son pendant aux molaires de lait supérieures. Une colonnette se montre sur DM^3 et DM^4, probablement aussi sur DM^2, immédiatement en avant du protocône, c'est donc un protostyle.

Si elle a échappé jusqu'ici aux observateurs, c'est que le bourgeon correspondant est situé encore plus bas, dans le voisinage de la zone des racines.

---

(1) *Field Mus. of Nat. Hist.*, *géol. ser.*, 9, nº 2, 1944, p. 33-66.

(2) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 3e série, 27, 1899, p. 531-542.

(3) Je passe sur des détails secondaires. L'hypostylide n'est pas toujours séparé de la muraille postérieure sous forme de colonnette, de sorte que le dessin de la table d'usure est variable.

L'îlot d'émail n'apparaît donc que tardivement, sur les molaires des poulains en voie de remplacement dentaire, donc pour un temps très court. A ce stade avancé, les molaires de lait, dont le fût n'a plus guère que quelques millimètres de hauteur, ont perdu leur contour allongé habituel; elles s'inscrivent sensiblement dans un carré et, trouvées isolément, pourraient être confondues avec des molaires de la deuxième dentition. On peut dire que la rencontre des dents de lait avec hypostylide ou protostyle sous forme d'îlot est un événement rare.

Par contre, sur les molaires de lait de l'Équidé de Saint-Vallier, le parastylide signalé par van Hoepen n'est pas constant et il est généralement mal individualisé. Je ferais de la présence de ce dernier un caractère hautement variable, car je ne trouve pas non plus ce pli d'émail chez les zèbres du Quaternaire d'Afrique étudiés par H. B. S. Cooke (4).

Ainsi j'ai le sentiment que McGrew a tranché trop brutalement entre caractères valides et non valides. La séparation me paraît beaucoup plus nuancée, et je crois que, parmi ceux que l'on propose de rejeter, il y ait des traits de structure qui peuvent avoir une certaine valeur de probabilité. Même le caractère du pli d'émail aigu en V, qui sépare chez les zèbres le métaconide du métastylide, et que McGrew considère avec raison comme ayant de la valeur, comporte lui aussi quelques nuances restrictives, selon que la section du fût est plus ou moins proche de la base.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la pénicilline G sur la croissance de tissus normaux et tumoraux cultivés* in vitro. Note de M. **Guy Camus**, présentée par M. Roger Heim.

La pénicilline G, à des doses supérieures à 50 U/cm³, déclenche la prolifération des tissus de Topinambour cultivés sur un milieu dépourvu d'hétéro-auxine. Elle ne stimule pas la croissance du Crown Gall de Scorsonère. Il n'existe ni effets additifs, ni synergie, ni antagonisme entre cet antibiotique et l'acide indole-acétique.

Les nombreux auteurs, qui depuis 1944, ont étudié sur les végétaux l'action exercée par les antibiotiques utilisés en thérapeutique humaine, n'ont, en général, décelé chez ces substances que des propriétés inhibitrices. Les travaux récents de Nickell, qui, contrairement à ses devanciers, a testé l'influence de concentrations relativement faibles, de l'ordre de 10^{-6}, semblent montrer, par contre, que certains de ces antibiotiques réputés inhibiteurs ou inactifs seraient en réalité capables de stimuler la croissance de plantes cultivées en serre (1).

---

(4) *Ann. South. Afric. Mus.*, 31, p. 393-479.

(1) L. G. Nickell, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 80, 1952, p. 615; *Antib. and Chemoth.*, 3, 1953, p. 449. Le lecteur trouvera dans le deuxième article une bibliographie détaillée.

Les expériences de cet auteur, toutefois, ne permettent pas de déterminer si cette stimulation résulte d'une action directe sur le métabolisme de la cellule végétale ou si elle n'est que le reflet de modifications favorables de la microflore du sol. Aussi avons-nous entrepris, sur divers tissus cultivés aseptiquement, une étude générale des influences exercées par les antibiotiques en utilisant des gammes de concentrations très étendues.

La présente Note résume les résultats que nous avons obtenus avec la pénicilline G (2).

Nos expériences ont porté sur deux tissus bien différents : l'un, normal, le parenchyme vasculaire du tubercule mûr de Topinambour, incapable de synthétiser les substances de croissance nécessaires à sa prolifération ; l'autre, tumoral, une souche de tissus de Crown Gall de Scorsonère, se développant au contraire activement sur un milieu dépourvu d'auxine. Nous avons ensemencé des explantats calibrés sur des milieux (3) contenant diverses doses de pénicilline G (0,000002 à 1 600 U/cm^3), associées ou non à diverses concentrations d'acide indole-acétique (5.10^{-8} à 10^{-6}). Des témoins consistaient en fragments cultivés sur milieux de base. Chaque série comportait 24 cultures dont le poids frais moyen fut déterminé au bout de 21 jours.

Ces expériences ont conduit aux résultats suivants, dont une partie est résumée graphiquement plus loin.

Dans le cas du Crown Gall de Scorsonère, la pénicilline, seule ou en présence d'acide indole-acétique, n'exerce aucune action sur la croissance des explantats entre 0,000002 et 800 U/cm^3. Des doses supérieures à 800 U/cm^3 déterminent, par contre, une dépression faible, mais statistiquement significative au seuil de 0,01, de la croissance pondérale.

Dans le cas du parenchyme vasculaire de Topinambour, la pénicilline provoque une prolifération considérable des explantats, mais seulement lorsque ceux-ci sont cultivés en l'absence d'acide indole-acétique. Le seuil d'action est situé vers 50 U/cm^3. L'intensité de la stimulation augmente rapidement jusqu'à 400 U/cm^3 pour atteindre ensuite un palier. Une étude anatomique a révélé que la formation des cals apparus dans ces conditions n'est pas due à un accroissement isodiamétrique des cellules, mais à une multiplication cellulaire intense.

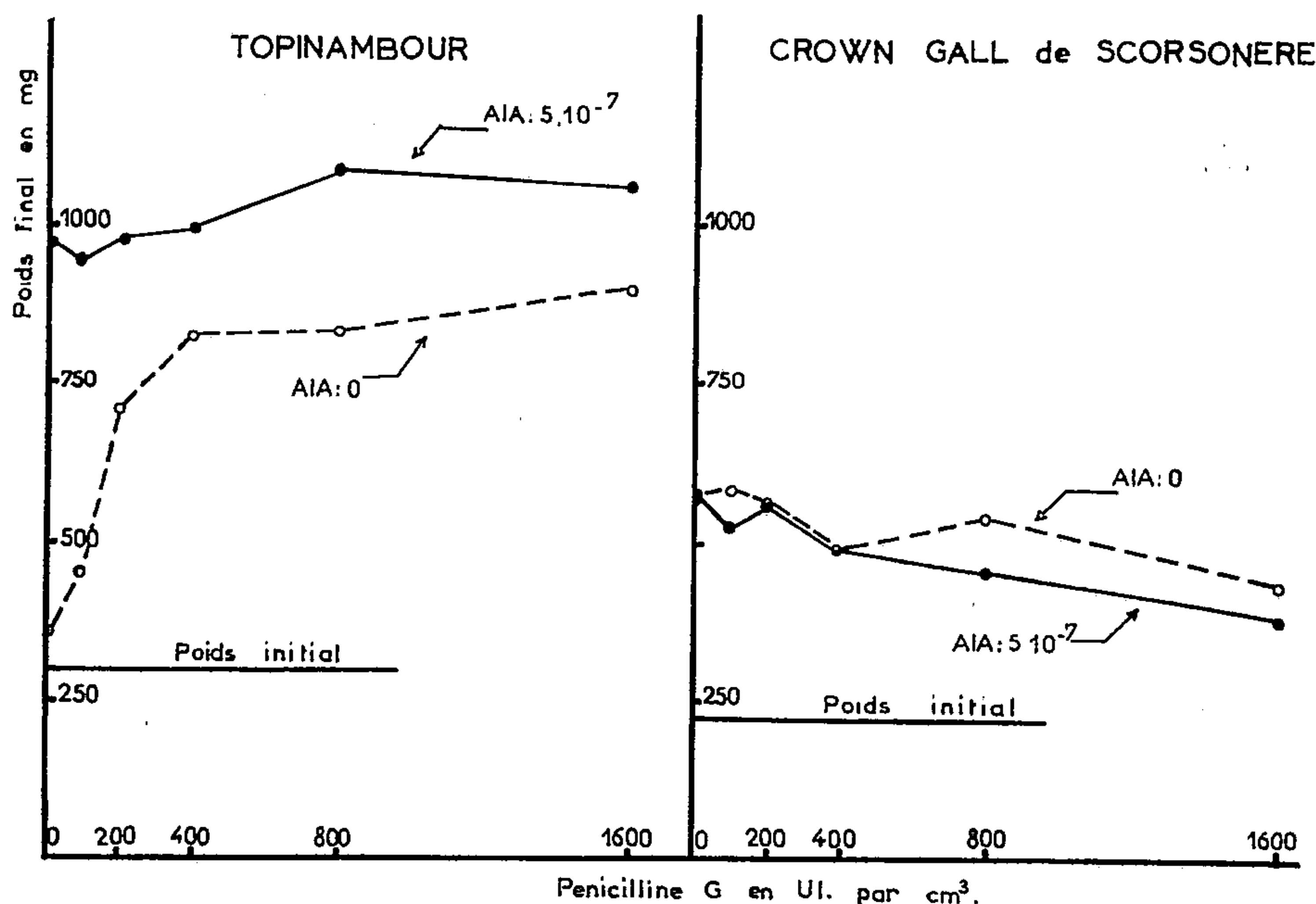
En présence d'acide indole-acétique, l'accroissement pondéral ne dépend,

---

(2) Nous avons vérifié par la méthode du test-Avoine, que le produit utilisé (Spécilline G Spécia, sel de sodium) ne contenait pas de traces d'acide indole-acétique (dosages effectués par Mlle Kulescha).

(3) Le milieu de base pour Topinambour contenait des sels minéraux (Gautheret), du glucose (5 %) et de la gélose (1 %); celui du Crown Gall de Scorsonère comportait en outre 0,04 % de KCl. La pénicilline était ajoutée aseptiquement après autoclavage des milieux de base.

par contre, que de la concentration en auxine, quelle que soit la dose d'antibiotique. Les effets des deux substances ne sont donc pas additifs, et il n'existe entre elles ni synergie, ni antagonisme.



Action de la pénicilline G sur la prolifération des tissus de Topinambour et de Crown Gall de Scorsonère cultivés *in vitro*. — Chaque valeur correspond à la moyenne calculée sur 24 fragments. AIA : acide indole-acétique.

Ces expériences démontrent que l'action de la pénicilline G sur la multiplication cellulaire s'exerce par un mécanisme différent de celui de l'acide indole-acétique.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'hydrazide maléique sur l'élaboration d'auxine par les tissus de Topinambour cultivés* in vitro *en présence de substances de division.* Note de Mlle **Zoïa Kulescha**, présentée par M. Roger Heim.

L'action de l'hydrazide maléique serait indirecte; elle s'exercerait non pas sur l'élaboration de l'auxine, mais sur son utilisation par les tissus.

On sait que les tissus de Topinambour en voie de prolifération élaborent une auxine qui peut être mise en évidence au moyen du test-Avoine [1]. Cette auxine apparaît lorsqu'on utilise comme substance stimulante de l'acide indole-acétique qui est capable d'agir lui-même sur

[1] Z. Kulescha, *C. R.*, *Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 354.

le test-Avoine, du tryptophane, qui peut se transformer en acide indole-acétique ([2]), ou enfin une hétéro-auxine, telle que le 2.4-D ou l'acide naphtoxyacétique qui sont peu actifs à l'égard du test-Avoine ([3]).

Il nous a semblé intéressant de rechercher si une substance inhibitrice telle que l'hydrazide maléique pourrait agir sur la formation intratissulaire d'auxine. Nous avons choisi cette substance car c'est un antagoniste de l'acide indole-acétique ([4]), ([5]) ainsi que du 2.4-D ([6]).

Les expériences consistèrent à cultiver des fragments de Topinambour sur des milieux renfermant diverses doses d'acide indole-acétique, de tryptophane, de 2.4-D ou d'acide naphtoxyacétique combinées avec différentes concentrations d'hydrazide maléique, puis à doser l'auxine produite par ces tissus.

Conformément aux observations de Gautheret ([5]) nous avons constaté qu'en présence de fortes doses d'hydrazide maléique la croissance des tissus est inhibée. Toutefois cette inhibition n'entraînait pas de réduction de la teneur des tissus en auxine. C'est ainsi que les tissus soumis à l'action d'une forte dose d'hydrazide maléique (10^{-4}) combinée à diverses doses d'acide indole-acétique (10^{-7} à 10^{-4}) contenaient au moins autant d'auxine (2.10^{-8} à 7.10^{-8}) que si le milieu ne renfermait pas d'inhibiteur ($1{,}5.10^{-8}$ à $4{,}5.10^{-8}$) bien que leur croissance fût tout à fait bloquée ([7]).

De même, la production d'auxine par les tissus cultivés sur un milieu contenant du tryptophane n'était pas diminuée par la présence de l'hydrazide maléique. Au contraire une culture ensemencée sur un milieu contenant de l'hydrazide maléique (10^{-4}) et du tryptophane (10^{-4}) pouvait contenir jusqu'à 7.10^{-8} d'auxine ([7]), tandis que sur un milieu dépourvu d'inhibiteur elle n'en renfermait que $4{,}5.10^{-8}$.

Il en était de même si l'on utilisait des hétéro-auxines comme substances stimulantes, par exemple du 2.4-D ou de l'acide naphtoxyacétique.

Nous avons constaté conformément aux observations de Bouriquet ([6]) que l'hydrazide maléique entravait l'action stimulante de ces substances. Néanmoins, cette inhibition n'empêchait pas les tissus d'élaborer de l'auxine. En effet, lorsque le milieu de culture contenait de fortes doses d'hydrazide maléique (10^{-4}) combinées avec des doses croissantes de 2.4-D ou d'acide naphtoxyacétique (10^{-8} à 10^{-5}) la quantité d'auxine élaborée était de l'ordre de 4.10^{-8} à $4{,}5.10^{-5}$, tandis que sur un milieu dépourvu d'hydrazide maléique les teneurs en auxine variaient entre 2.5 et 5.10^{-8}.

([2]) Z. Kulescha, *Comptes rendus*, 228, 1951, p. 1304.
([3]) J. Besset, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2127.
([4]) A. C. Leopold et W. H. Klein, *Science*, 114, 1951, p. 9.
([5]) R. J. Gautheret, *Comptes rendus*, 234, 1952, p, 2218.
([6]) R. Bouriquet, résultats non publiés.
([7]) Toutes les teneurs en auxine sont exprimées en acide indole-acétique.

Ces résultats nous permettent de conclure, ainsi que nous l'avons déjà fait précédemment [8], que l'intensité de la prolifération des tissus n'est pas forcément en rapport avec la quantité d'auxine qu'ils contiennent. Mais ils nous suggèrent encore d'autres remarques que nous allons résumer.

L'action de l'hydrazide maléique sur la production d'auxine par les tissus cultivés en présence d'acide indole-acétique, de tryptophane, de 2.4-D et d'acide naphtoxyacétique, permet de supposer que ces quatre substances agiraient en provoquant l'accumulation au sein des cellules d'une seule auxine qui pourrait être l'acide indole-acétique lui-même. D'autre part, le fait que l'hydrazide maléique n'exerce aucune influence sur la dose d'auxine contenue dans les tissus est contraire aux observations de Andreae et de ses collaborateurs [9] qui ont affirmé que l'hydrazide maléique exalte l'oxydation de l'acide indole-acétique.

On peut dire enfin que l'action de l'hydrazide maléique serait indirecte; elle s'exercerait non pas sur l'élaboration de l'auxine mais sur son utilisation par les tissus.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations du volume des espaces intercellulaires d'un fruit (porosité) au cours de son développement.* Note de M. **Pierre Marcellin**, présentée par M. Raoul Combes.

Des mesures portant sur des poires plus ou moins évoluées ont permis d'apprécier par une méthode physique les variations de la porosité moyenne des tissus. Les résultats obtenus montrent l'amplitude de ces variations. Ils sont en bon accord avec les données fournies par l'examen microscopique.

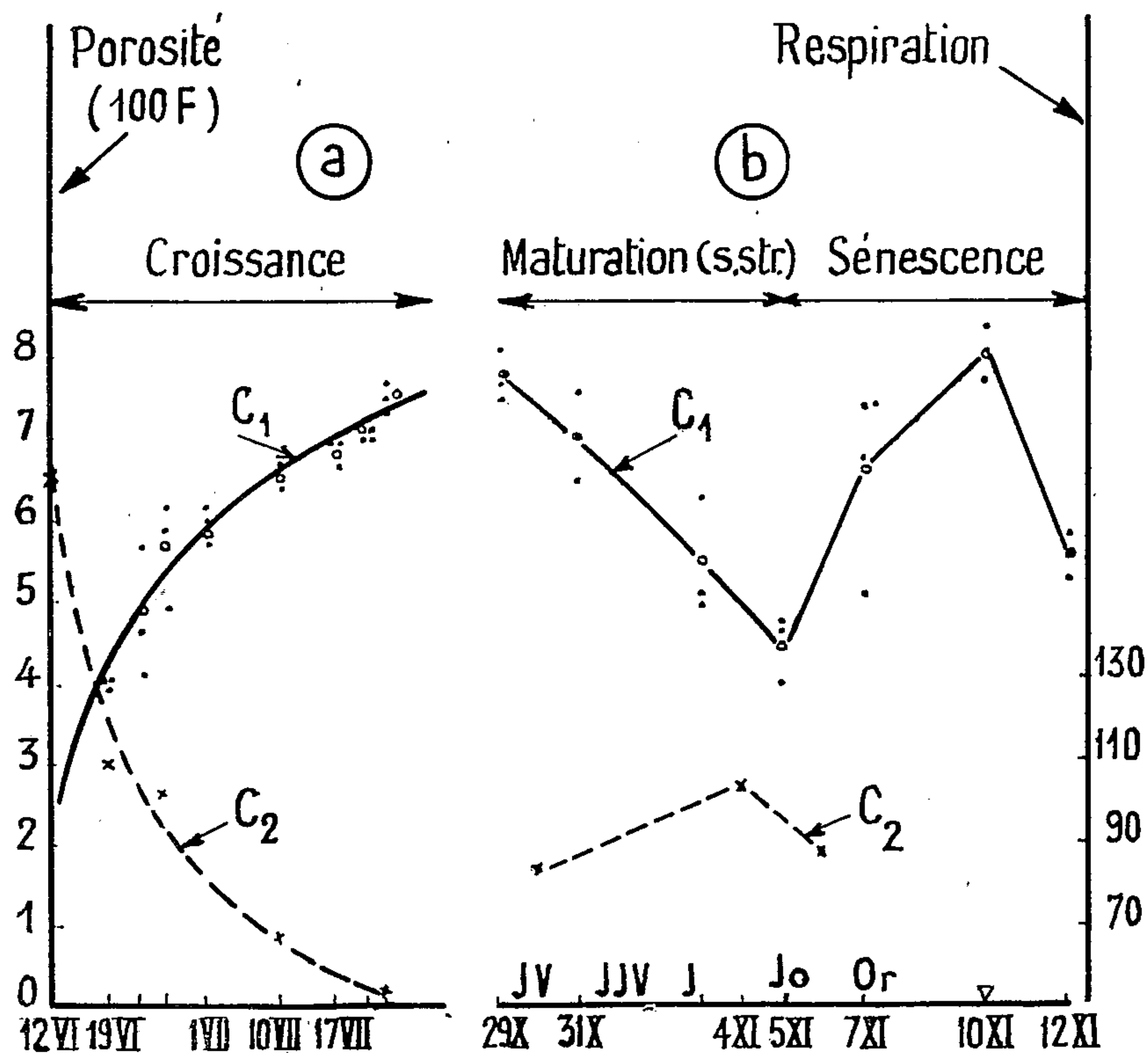
Le rapport $F = V_g/V$ du volume des méats au volume total du fruit peut définir la *porosité* moyenne des tissus. Nous avons décrit ici même, dans une précédente Note, une méthode de mesure de V_g sur le fruit entier [1]. C'est cette méthode qui nous a permis d'étudier les variations de la porosité de la poire Williams pendant la plus grande partie de son développement.

Nos expériences ont porté sur des fruits cueillis toujours sur les mêmes arbres, à l'École nationale d'Horticulture de Versailles. Pendant la période de croissance, les mesures ont été effectuées aussitôt après la cueillette, sur des groupes de trois fruits. Pour étudier la phase de maturation, des poires, préalablement conservées deux mois à 0°, ont été mises à mûrir dans une enceinte à 18° où l'on a fait des prélèvements successifs de trois fruits en vue des mesures. Les résultats obtenus et les valeurs correspondantes de l'intensité

(8) Z. Kulescha, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 958.
(9) W. A. Andreae et S. R. Andreae, *Canad. J. Bot.*, 31, 1953, p. 426-437.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 509.

respiratoire à + 15° ont servi à dresser les graphiques *a* et *b*. L'intensité respiratoire est considérée ici, conjointement à la couleur, comme test du degré d'évolution des fruits.



Porosité (C_1) et intensité respiratoire (C_2) des poires Williams. — Intensité respiratoire exprimée en mg de gaz carbonique émis par 100 g de fruits frais en 24 heures. *En abscisses*, dates des prélèvements. ▽ indique le début du blettissement. Sur les courbes C_1 les points correspondent aux mesures individuelles et les cercles aux moyennes correspondantes. Des lettres rappellent la couleur des fruits en cours de maturation : JV (jaune vert), JJV (jaune avec traces de vert), J (jaune), J_0 (jaune d'or) et Or (orangé).

Les courbes de porosité (C_1) présentent successivement trois accidents qui délimitent une série de phases :

1° *Croissance*. — La porosité augmente [le fait a été également observé par Bain et Robertson sur la pomme (²)]. Les méats se forment et grandissent; le fait a été décrit déjà par des auteurs observant les tissus au microscope. L'intensité respiratoire diminue (courbe C_2).

2° *Maturation*. — La porosité diminue (C_1) et l'intensité respiratoire augmente (C_2). L'engorgement pectique des méats au cours de cette phase est

(²) *Austral. Journ. scient. Res.* B, 4, 1951, p. 75.

connu (Carré et Horne ([3])). Ulrich et Mimault ([4]) ont signalé d'autre part l'existence d'une corrélation entre une intensité respiratoire élevée et une transformation active des protopectines en pectines.

3° *Début de la sénescence.* — La porosité croît et l'intensité respiratoire diminue. L'augmentation de la porosité est probablement liée à la résorption de la pectine des membranes, phénomène caractéristique de la sénescence [Ulrich ([5])].

4° *Fin de la sénescence.* — La chute de la porosité est sans doute en relation avec l'altération finale des tissus moribonds.

La connaissance de la porosité ne suffit pas à analyser la relation existant entre les conditions physiques du cheminement des gaz et l'importance de l'intensité respiratoire globale du fruit; une seconde grandeur doit être considérée : la facilité avec laquelle ces gaz circulent dans les espaces intercellulaires (perméabilité); son étude est actuellement en cours.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Comparaison de l'action exercée par le chloral et par son glucoside, le chloralose, sur la division des cellules méristématiques d'*Allium Cepa *L.* Note (*) de Mme **Micheline Deysson**, présentée par M. René Souèges.

Le chloralose est nettement mitodépresseur et assez toxique, mais, contrairement au chloral, il n'exerce pratiquement pas d'action mitoclasique. Par contre, l'addition de glucose en proportions équimoléculaires ne modifie pas l'action mitoclasique du chloral.

Deux exemples ont été donnés, récemment, de substances mitoclasiques chez lesquelles la glucosidation entraîne une diminution considérable de l'activité : le premier concerne la 4-desméthylcolchicine, dont le glucoside, ou colchicoside, exerce une action mitoclasique et tuméfiante de même nature, mais pour des concentrations environ six fois plus élevées ([1]); le second concerne la *p*-hydroxyacétophénone, dont le glucoside ou picéoside n'agit, comme mitodépresseur ou comme mitoclasique, qu'à des concentrations quatre à cinq fois plus élevées, l'action mitoclasique étant toujours très modérée ([2]). Certains auteurs pensent, d'ailleurs, que la

---

([3]) *Ann. of Bot.*, 41, 1927, p. 193.
([4]) *Fruits*, 7, 1952, p. 273.
([5]) *Bull. Soc. bot. Fr.*, 98, 1951, p. 133.

(*) Séance du 22 février 1954.
([1]) M. Mascré et G. Deysson, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1901 et 2480.
([2]) R. Truhaut et G. Deysson, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 35, 1953, p. 312.

présence de glucose serait capable d'atténuer l'action toxique exercée sur les mitoses par divers composés (3).

Il nous a semblé intéressant d'apporter notre contribution à l'étude de ce problème en comparant l'action exercée par le chloralose à celle du chloral, substance mitoclasique fréquemment étudiée depuis les premiers travaux de Nemec en 1904. Pour cela, chaque expérience a été effectuée, selon notre technique habituelle, sur un fort bulbe d'Oignon possédant de nombreuses racines de 1 à 2 cm. Chaque bulbe est sectionné longitudinalement en quatre. Des quatre lots, l'un, placé sur liquide de Knop au demi, constituera le témoin; les trois autres sont placés respectivement sur du chloral, de l'α-chloralose ou un mélange de chloral et de glucose. Les comparaisons portent évidemment, toujours, sur des solutions équimoléculaires. Disons de suite que l'addition de glucose n'a modifié en rien l'action du chloral; nous nous bornerons donc, ici, à comparer les actions exercées par le chloral et par l'α-chloralose dans trois séries d'expériences, une communication plus détaillée devant paraître ailleurs.

1° *Action du chloral à* 0,10 % *et du chloralose à* 0,18 %. — Le chloral provoque, dès le premier jour, un ralentissement important de l'allongement des racines, qui présentent une légère tuméfaction subterminale; on observe un abaissement notable de l'index mitotique (57,3 et 63,63 ‰, contre 112,1 et 103,5) dû à une raréfaction des entrées en cinèse; l'action stathmocinétisante est, ici, totale et s'accompagne d'un ralentissement de la métaphase (les stathmométaphases représentent 50,4 et 46,4 % de l'ensemble des cinèses); il en est de même le lendemain, mais le ralentissement du déroulement de la cinèse se traduit alors par un relèvement de l'index mitotique. Dans les mêmes conditions, le chloralose provoque seulement un léger ralentissement de l'allongement des racines, dû à une diminution de l'activité mitotique (index mitotiques : 61 et 69,1 ‰ le premier jour, contre 103,5 et 112,1 chez les témoins); les proportions des différents stades mitotiques ne sont pas modifiées et l'on n'observe aucune figure anormale.

2° *Action du chloral à* 0,25 % *et du chloralose à* 0,47 %. — Le chloral exerce ici une action mitoclasique intense, bientôt suivie d'une action léthale. Deux heures après le début de l'expérience, on observe une forte accumulation prophasique, due au ralentissement de ce stade et certaines des métaphases sont déjà des stathmocinèses. Après 7 h, l'action stathmocinétisante est totale et les cinèses sont beaucoup moins nombreuses; enfin, après 24 h, il n'y a plus aucune cinèse et les noyaux quiescents sont très altérés. Dans les mêmes conditions, le chloralose n'exerce aucune action mitoclasique; après 2 h, les numérations ne montrent aucune

(3) I. CORNMAN, *J. cell. comp. Physiol.*, 35, 1950, p. 301.

différence apréciable avec les témoins; après 7 h, les mitoses sont assez peu nombreuses (500 à 600 par méristème) et sont constituées uniquement par des prophases et des télophases; il y a donc un ralentissement important de ces deux stades; il est accompagné d'une légère agglutination de la chromatine, mais si le traitement est interrompu à ce moment, l'activité cinétique reprend et les cinèses sont toutes normales.

3° *Action du chloral à* 0,50 % *et du chloralose à* 0,93 %. — L'action mitoclasique exercée par le chloral est évidemment intense et, déjà après 3 h 30, toutes les méta- et anaphases sont des stathmocinèses. Après 15 h, les cinèses sont peu nombreuses; ce sont surtout des prophases et des stathmométaphases et tous les noyaux sont plus ou moins pycnotiques; l'interruption du traitement à ce moment ne permet d'ailleurs pas la reprise de la croissance. Sous l'influence du chloralose, on observe, après 3 h 30, que l'index mitotique est à peine diminué : il y a, en réalité, une diminution nette du nombre des prophases, due à une action mitodépressive, mais, simultanément, la proportion des télophases est plus élevée par suite du ralentissement de ce stade. Le chloralose exerce, ici, une légère action mitoclasique (7 à 11 % des cinèses sont des hémi- ou des stathmocinèses; 34 à 41 % des télophases sont des stathmodiérèses); après 15 h, les troubles sont irréversibles : les cinèses sont alors très rares et représentées presque exclusivement par quelques télophases sans phragmoplaste.

Ce n'est donc qu'au voisinage de l'action léthale que le chloralose se montre mitoclasique; encore cette action est-elle faible et ne porte-t-elle guère que sur la cytodiérèse. Comme dans les exemples cités précédemment, la glucosidation entraîne ici une diminution importante de l'activité mitoclasique.

CÉCIDOLOGIE. — *Sur l'accumulation et l'origine de lipides dans certains tissus nourriciers de galles.* Note (*) de M. **Jean Meyer**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Certains tissus nourriciers cécidiens (*Oligotrophus bursarius*, *Cystiphora Sonchi*, *Neuroterus Quercus-baccarum*) accumulent des lipides qui, dans le cas des deux Cécidomyides, sont élaborés, dès les premières réactions cécidogènes, dans les vacuoles de ces tissus hyperactivés, alors que dans le cas du Cynipide, leur accumulation se constate bien plus tardivement, dans un phénomène cytoplasmique de lipophanérose.

La présence d'éléments lipidiques, dans les cellules nourricières des

(*) Séance du 22 février 1954.

galles de Cynipides a déjà été signalée par Lacaze-Duthiers (1), Houard (2), et Magnus (3). Ces auteurs parlent de matières grasses et de gouttelettes huileuses sans préciser davantage la nature des lipides en question. J'ai eu l'occasion, au cours de mes études sur l'évolution cytologique des galles, de faire des observations intéressantes concernant les corps lipidiques contenus dans certains tissus nourriciers, non seulement dans une galle de Cynipide (*Neuroterus Quercus-baccarum*), mais aussi dans deux galles de Cécidomyides (*Oligotrophus bursarius* et *Cystiphora Sonchi*).

J'ai été amené à ces observations par le fait que, dans les trois cas, après fixation au Regaud, les cellules nourricières contenaient des produits d'élaboration fortement colorés en noir par l'hématoxyline. Or Reilhes (4) et Buvat (5), ont montré que certains lipides (stérides et phospholipides) intravacuolaires pouvaient effectivement se conserver après fixation au Regaud et prendre la coloration noire à l'hématoxyline. Me basant sur ces travaux, j'ai employé conjointement pour caractériser les dépôts lipidiques :

1° la coloration au Soudan III et au noir Soudan B (coloration n'excluant pas la possibilité, toujours importante chez les plantes, qu'il s'agisse d'huiles essentielles);

2° la réaction de Smith-Dietrich, tenue pour caractéristique des phospholipides [Reilhes (4), Buvat (5), Lison (6)]. J'ai effectué cette dernière réaction dans les conditions suivantes : fixation par un liquide à base de bichromate ne dissolvant pas les lipides, suivie de postchromisation [Regaud ou Helly-Parat (7)], puis coloration à l'hématoxyline de Kultschitzky et différenciation dans le différenciateur de Weigert.

A. *Oligotrophus bursarius Br. sur Glechoma hederacea* L. — La cécidogenèse de cette galle n'offre aucune hyperplasie importante; la bourse croît surtout par un phénomène de croissance cellulaire différentielle, suivie d'élongation cellulaire généralisée. La larve se trouve ainsi appliquée, toute sa vie durant, contre l'épiderme inférieur de la feuille qui lui sert de tissu nourricier. Dès le début de la cécidogenèse, ce qui frappe surtout c'est, en plus de l'hypertrophie nucléaire et nucléolaire, le riche contenu vacuolaire sidérophile et soudanophile des cellules épidermiques et parfois aussi sous-épidermiques, tapissant la jeune cavité larvaire, caractères qui

(1) *Ann. Sc. Nat. Zoologie*, 2, 1854, p. 81-105.

(2) *Bull. Scient. de France et de Belgique*, 38, 1903, p. 140-418.

(3) *Die Entstehung des Pflanzengalle verursacht durch Hymenopteren*, Jena, 1914.

(4) *Rev. de Cytol. et de Cytophysiol. végét.*, 2, 1936, p. 98-210.

(5) *Rev. de Cytol. et de Cytophysiol. végét.*, 2, 1937, p. 299-336.

(6) *Histochimie et Cytochimie animales*, 1953, p. 375-377.

(7) *Bull. hist. appl.*, 3, 1926, p. 222-223.

se retrouveront plus tard dans la galle plus âgée. La présence de ces corps dans un épiderme pourvu de nombreux poils glandulaires à essence pouvait d'abord faire penser à une huile essentielle, mais la coloration d'après la méthode de Smith-Dietrich appliquée à des coupes fixées au Regaud était nettement positive et montrait qu'il ne pouvait s'agir que de lipides. L'épiderme normal et les poils sécréteurs normaux donnèrent au contraire, une réaction négative. Remarquons cependant que la réaction est parfois également positive dans l'épiderme supérieur de la jeune galle, à proximité des poils glandulaires, et exceptionnellement à ce niveau aussi, dans ceux-ci.

B. *Cystiphora Sonchi* F. Löw *sur Sonchus oleraceus* L. — La galle causée par ce cécidozoaire rappelle par certains points une mine : la larve s'introduit en effet entre l'épiderme inférieur et le mésophylle. Il n'y a pas d'hyperplasie, le caractère de galle apparaît surtout dans les différenciations cytologiques, parmi lesquelles l'hypertrophie nucléaire et nucléolaire ainsi que l'accumulation de produits vacuolaires très abondants dans les cellules mésophylliennes au voisinage de la larve. Ces produits vacuolaires sont sidérophiles et soudanophiles. La réaction de Smith-Dietrich appliquée à des préparations fixées au Regaud donne une coloration noire. Il ne peut donc s'agir que de lipides.

C. *Neuroterus Quercus-baccarum* L. ♀ ♂ *sur Quercus robur L.* — Lors de la cécidogenèse de la galle en baie de *Neuroterus Quercus baccarum* ♀ ♂ sur la feuille de Chêne, l'hyperplasie des tissus aboutit, au niveau de la cavité larvaire, à la différenciation d'un tissu nourricier typique, à noyaux et nucléoles hypertrophiés, particulièrement riche en chondriome filamenteux ou en bâtonnets. Au fur et à mesure que l'on avance vers la cavité, ce chondriome dégénère en se gonflant, et il apparaît dans le cytoplasme, puis dans les vacuoles, une grande quantité de produits soudanophiles présentant la coloration noire des lipides après application du principe de la méthode Smith-Dietrich aux coupes fixées au Helly-Parat. Ce phénomène de « dégénérescence graisseuse » ou « lipophanérose » a déjà été décrit par de nombreux cytologistes dont Guilliermond ([8]), dans les cellules en voie de nécrose, où il débute par un démasquage des lipides du complexe lipoprotéique du chondriome.

Il est intéressant de remarquer que ces trois cas nous montrent la formation de produits lipidiques nourriciers et de nature probablement phospholipidique (réaction de Smith-Dietrich) par deux processus différents. Dans le cas des Cécidomyides, les corps lipidiques apparaissent d'emblée, dès les premières réactions cécidogènes, au sein de vacuoles de

([8]) *C. R. Soc. Biol.*, 80, 1917, p. 726-729.

cellules hyperactivées et bien vivantes : il s'agit donc d'une révélation d'une potentialité physiologique de la cellule. Dans le cas du Cynipide au contraire, le produit nourricier a pour point de départ la lipophanérose qui est un phénomène nécrotique.

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur la présence d'acides amines iodés (monoiodotyrosine, diiodotyrosine et thyroxine) dans l'endostyle de l'Ammocœte.* Note de M. **Jacques Leloup** et Mme **Olga Berg**, présentée par M. Robert Courrier.

Deux tissus de l'Ammocœte concentrent l'iode : l'endostyle et la chorde dorsale, mais tandis que dans celle-ci l'iode reste sous forme inorganique, il est, dans l'endostyle, lié organiquement sous forme de monoiodotyrosine, de diiodotyrosine, de thyroxine et probablement de triiodothyronine. Le fonctionnement biochimique de l'endostyle semble donc analogue à celui de la thyroïde de la Lamproie adulte et des autres Vertébrés, bien que les structures histologiques de ces deux organes soient très différentes.

Plusieurs auteurs, notamment W. Müller (1) et A. Dohrn (2), ont émis l'hypothèse que l'endostyle de l'Ammocœte et des Prochordés est l'homologue de la thyroïde des Vertébrés. Cependant une étude histologique détaillée de D. J. Marine (3), puis de W. J. Leach (4) a montré que, chez l'Ammocœte, seuls certains types de cellules épithéliales endostylaires se transformaient en follicules à la métamorphose. F. M. Horton (5) ne décèle pas la présence d'iode dans l'endostyle, tandis que A. Gorbman et C. W. Creaser (6) utilisant la technique histoautoradiographique, observent que le radioiode s'accumule dans certains types de cellules épithéliales bordant les chambres endostylaires. Les manipulations histologiques ne laissant subsister dans les coupes que l'iode lié organiquement, ces auteurs émettent l'hypothèse de la sécrétion par l'endostyle d'une substance analogue à la thyroxine.

L'emploi de la chromatographie sur papier et d'une méthode très sensible de dosage d'iode (7) a permis de préciser le fonctionnement biochimique de l'endostyle. L'expérimentation a été réalisée en France sur 41 Ammocœtes de *Lampetra planeri* et aux États-Unis sur 23 Ammocœtes de *Petromyzon marinus* mesurant de 8 à 16 cm de longueur totale.

(1) *Jena. Zeitsch. f. Naturwiss. u. Med.*, 7, 1873, p. 327.
(2) *Mitt. Zool. Sta. Neapel*, 6, 1886, p. 49.
(3) *J. Exp. Med.*, 17, 1913, p. 374.
(4) *J. Morph.*, 65, 1939, p. 549.
(5) *J. Exp. Biol.*, 11, 1934, p. 257.
(6) *J. Exp. Zool.*, 89, 1942, p. 391.
(7) F. Lachiver et J. Leloup, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1128.

Lampetra planeri. — Deux groupes de 8 et 6 Ammocœtes sont immergés (mars-avril) chacun dans 1 l d'eau à 11-12°, renfermant 150 μc de ^{131}I et sont sacrifiés respectivement 5 et 7 jours après. Deux autres groupes de 12 et 15 Ammocœtes sont placés (mai) dans 1500 cm³ d'eau à 14-15°, renfermant 100 μc de radioiode et, après un séjour respectif de 5 et 3 jours, ils sont transférés dans de l'eau sans ^{131}I et sacrifiés 8 et 9 jours après le début de l'expérience. Tous les aquariums sont placés à l'obscurité presque totale. L'endostyle, le sang et pour quelques animaux, divers autres tissus sont prélevés. Les endostyles, réunis pour chaque groupe, sont hydrolysés soit par NaOH 2N après extraction de l'iode inorganique par l'acide trichloracétique à 10 %, soit par la trypsine à 38° pendant 3 jours, après extraction du tissu par une solution tampon $ClNH_4 + NH_4OH$. Les hydrolysats sont extraits par le *n*-butanol chlorhydrique et une partie aliquote de l'extrait chromatographiée en *n*-butanol-dioxane-ammoniaque et *n*-butanol-acide acétique. La répartition de la radioactivité est mesurée le long du chromatogramme au compteur Geiger. Le reste des extraits butanoliques est traité par la soude 4 N pour séparer les iodotyrosines de l'iode thyroxinien et la radioactivité ainsi que la teneur en iode (^{127}I) mesurées pour les différentes fractions. Il en est de même pour le sang ou le sérum, les protéines étant précipitées par $Zn(OH)_2$.

Des tissus examinés, seuls la chorde dorsale [de même que chez la Lamproie adulte ([8])] et l'endostyle concentrent l'iode en quantités importantes par rapport au sang, mais dans la chorde le radioiode reste sous forme inorganique, alors qu'une importante fraction est liée organiquement dans l'endostyle. L'iode inorganique, les iodotyrosines et l'iode thyroxinien représentent respectivement, 21 à 33 %, 55 à 58 % et 10 à 22 % de ^{131}I total de l'endostyle. La chromatographie révèle la présence dans l'endostyle, d'iodure, de monoiodotyrosine, de diiodotyrosine, de thyroxine, et probablement de triiodotyronine. Une importante fraction de l'iode marqué sanguin ou plasmatique (de 27 à 45 %) est liée organiquement.

La teneur en iode de l'endostyle varie de 0,06 à 0,17 μg d'iode par animal, soit de 2,45 à 6,2 μg pour 100 g d'Ammocœte et de 1000 à 2 500 μg pour 100 g d'endostyle. L'iode sanguin ou plasmatique varie de 19 à 34 μg pour 100 g de sang ou de plasma (dont 10 à 28 % lié organiquement) mettant en évidence le fort pouvoir de concentrer l'iode de l'endostyle, pouvoir qui n'est dépassé que par celui de la chorde, dont la teneur en iode peut atteindre 6 000 μg pour 100 g. Encore faut-il remarquer que le pouvoir de concentration réel des cellules endostylaires fixant l'iode

([8]) J. Leloup, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1315.

est bien supérieur aux chiffres indiqués, puisque ceux-ci sont calculés pour la totalité de l'endostyle.

Petromyzon marinus. — 13 Ammocœtes gardés en eau courante à 15° reçoivent une injection intrapéritonéale de 20 μc de ^{131}I et sont sacrifiés 48 h après. 10 autres répartis en deux groupes sont sacrifiés après 48 h de séjour dans 500 cm³ d'eau à 2°, renfermant 700 μc de radioiode. Les endostyles des animaux de chaque groupe sont réunis et homogénéisés dans une solution saline à 0,9 %. La radioactivité de l'endostyle est mesurée pour les animaux injectés seulement. Les extraits salins sont hydrolysés par la trypsine à 37° pendant 48 h, puis extraits successivement par le chloroforme et par le *n*-butanol chlorhydrique. La chromatographie est effectuée en *n*-butanol-ammoniaque et en *n*-butanol-acide acétique et la répartition de la radioactivité sur le chromatogramme mesurée comme ci-dessus.

Pour les 13 Ammocœtes maintenus en eau courante, la fixation de ^{131}I dans l'endostyle varie de 0,11 à 0,95 % (moyenne : 0,47 ± 0,07) de la dose injectée. L'analyse chromatographique montre que chez les Ammocœtes injectés gardés en eau courante à 15°, 16 % de la radioactivité de l'endostyle est sous forme d'iodure, 48 % sous forme de monoiodotyrosine, 13 % sous forme de diiodotyrosine; la thyroxine est absente. Au contraire dans les endostyles des animaux maintenus en bains à 2°, la monoiodotyrosine, la diiodotyrosine et la thyroxine représentent respectivement 24, 34 et 18 % de la radioactivité. Il est difficile de préciser si les différences observées entre les deux groupes sont dues uniquement à la température ou proviennent également du mode d'administration du radioiode et du séjour des animaux en eau courante ou en bain.

NUTRITION. — *Essai d'interprétation du rôle de l'auréomycine comme facteur de croissance.* Note de MM. Claude Calet, Alain Rerat et Raymond Jacquot, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'amélioration de la croissance et de l'indice de consommation provoquée par addition d'auréomycine au régime du Rat blanc ne peut s'expliquer ni par une meilleure digestibilité de la ration, ni par une plus grande hydratation des tissus, ni par une protéinogenèse accrue. Elle relèverait uniquement d'un engraissement précoce.

Nous avons précédemment montré (1) et (2) que l'auréomycine ajoutée au régime du Rat blanc améliorait significativement sa croissance et son indice

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2340.
(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 938.

de consommation. Une tentative d'explication basée sur l'action d'épargne de l'antibiotique vis-à-vis des vitamines B, notamment de B_{12}, n'a pas résisté à l'analyse. La stimulation que provoque l'auréomycine est directe et ne passe pas par un relais vitaminique. Pour saisir le mécanisme de cette action, nous avons utilisé un régime à base de farine blanche enrichie en sels minéraux et en vitamines de façon à avoir une alimentation de médiocre valeur protéique, mais complète par ailleurs. A titre d'hypothèse de travail, on pouvait admettre que le rôle propre de l'auréomycine portait, soit sur l'utilisation digestive, soit sur la rétention métabolique. L'expérience consistait alors à comparer les variations du poids vif avec les résultats des bilans et l'analyse des tissus. Dans un premier temps, nous nous sommes bornés à l'étude du métabolisme azoté et à la mesure de l'hydratation des tissus. Les résultats d'ensemble figurent dans le tableau suivant :

Régimes	R. B.	+ B_{12}.	+ auréomycine.	+ B_{12} + auréomycine.
Gain de poids (g)	54	45,5	80	70
Indice de consommation	14,5	14,4	9,9	9,9
Teneur en eau des peaux (%)	61	60,1	62,5	61
Teneur en eau des muscles (%)	72,8	73	72,3	72,2
Digestibilité totale (%)	93	93,8	93,6	93,3
C. U. D. azoté	98,5	98,4	98,8	98,9
C. R. azoté	38,8	39,1	38,2	37,6

Régime de base : farine blanche, 85 % ; huile, 8 % ; sels, 4 % + toutes les vitamines sauf B_{12}. B_{12} = 0,03 mg/100 g. Auréomycine = 10 mg/100 g.

Croissance. — Seuls les lots de rats (neuf animaux) recevant de l'auréomycine accusent une meilleure croissance, alors que la vitamine B_{12} est inopérante.

Digestibilité. — La digestibilité totale et le coefficient d'utilisation digestive de l'azote (C. U. D.) sont strictement identiques pour tous les lots. Plusieurs auteurs avaient avancé l'hypothèse d'une influence des antibiotiques sur l'absorption intestinale, expliquant leur efficacité de croissance par une meilleure digestibilité de la ration. Cette interprétation ne cadre nullement avec nos résultats.

Hydratation des tissus. — La teneur en eau de la peau et des muscles (masses musculaires postérieures) est la même chez tous les animaux. Ici, aussi, nos constatations vont à l'encontre de la théorie qui reconnaît aux antibiotiques la propriété de retenir l'eau et d'augmenter l'hydratation des tissus.

Rétention azotée. — Les coefficients de rétention azotée (C. R.) présentent la même valeur pour tous les lots. Comme les C. U. D. azotés ne varient pas non plus, il en résulte que *la quantité d'azote retenue par les rats demeure*

inchangée que la ration renferme ou non de l'auréomycine. Ceci revient à dire que le bénéfice pondéral provoqué par l'antibiotique ne correspond nullement à une protéinogenèse accrue. On le démontre amplement en confrontant les résultats des pesées et des bilans. Les premiers indiquent les variations pondérales brutes, les seconds permettent d'apprécier la croissance active selon un calcul qui tient compte du coefficient de transformation de l'azote en protides corporels et de la teneur en eau des tissus, soit N retenu $\times$ 6,25 $\times$ 4. Voici ce que l'on obtient :

Régimes.	Gains de poids bruts (g).	Tissus protéiques élaborés (par calcul) (g).	Différences (g.)
R. B....................	54	50,1	— 4
+ B_{12}..................	45,5	46,9	+ 1,4
+ auréomycine...........	80	59	—21
+ B_{12} + auréomycine.....	70	49,5	—20,5

Chez tous les animaux ne recevant pas d'auréomycine, la concordance est excellente entre le gain de poids vif et l'accroissement des tissus protéiques. Il existe, par contre, chez les rats soumis à l'auréomycine, un indéterminé considérable dans l'analyse des variations pondérales. Dans le premier cas, il s'agit d'une croissance active s'expliquant par la seule protéinogenèse. Dans le second, un épiphénomène vient se greffer sur la croissance protéique qui, elle, demeure inchangée et ne peut nullement rendre compte des variations de poids vif.

En conclusion, l'action propre de l'auréomycine sur la croissance du Rat ne peut s'expliquer, ni par une meilleure digestibilité de la ration, ni par une hydratation supérieure des tissus, ni par une protéinogenèse accrue. Ayant ainsi éliminé le rôle de l'eau et des protides, on ne peut expliquer le bénéfice pondéral provoqué par l'antibiotique que par une accumulation de lipides. Cette conception avait déjà été retenue à la suite d'expériences sur le Porc. Elle s'était heurtée à des critiques, certains auteurs estimant que l'engraissement du Porc recevant des antibiotiques n'était pas un phénomène immédiat, mais la conséquence secondaire d'une croissance accrue. On sait, en effet, que le taux lipidique augmente fortement avec le poids au fur et à mesure que s'abaisse la teneur en eau. Nous ne pouvons souscrire à ces arguments, puisque les rats expérimentés sont très jeunes et en phase de croissance active et que, par ailleurs, l'hydratation des tissus demeure inchangée. Dans nos essais, il semble bien s'agir d'une action directe de l'auréomycine sur la lipogenèse et nous nous efforçons de démontrer directement cette hypothèse.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de la lumière sur l'activité catalasique des suspensions de chloroplastes.* Note (*) de M. **Jean Lavorel**, transmise par M. Jacques Duclaux.

L'activité catalasique des suspensions de chloroplastes exposées à la lumière est diminuée par rapport à l'activité à l'obscurité. L'effet semble impliquer la combinaison d'un intermédiaire de la réaction de Hill avec la catalase ou avec un complexe catalase-H_2O_2.

Les préparations de chloroplastes ont été effectuées suivant la méthode classique utilisée pour l'étude de la réaction de Hill. L'activité catalasique a été déterminée suivant la méthode de von Euler et H. Josephson ([1]) légèrement modifiée pour éliminer les chloroplastes dont la présence gêne le titrage manganimétrique.

L'exposition à la lumière pendant la décomposition de H_2O_2 par les chloroplastes a pour effet de diminuer la constante de vitesse de la réaction, soit à un facteur près :

$$k = \frac{1}{t} \operatorname{Log}_{10} \frac{(H_2O_2)_0}{(H_2O_2)t},$$

t, temps en minutes ; $(H_2O_2)_0$, concentration de H_2O_2 au temps zéro ; $(H_2O_2)_t$, concentration de H_2O_2 au temps t.

La différence Δk des deux activités rapportée à l'activité à l'obscurité est au maximum de 30 à 40 % dans les conditions d'illumination réalisées dans nos expériences. L'influence de divers facteurs a été étudiée :

a. Intensité du rayonnement. — L'effet, qui s'observe dans tout le spectre visible, croît d'abord avec l'intensité puis se sature à environ 10 000 erg/s.cm^2 ($\lambda \doteq 546$ mμ).

b. Concentration des chloroplastes. — L'activité catalasique à l'obscurité est proportionnelle à la concentration des chloroplastes, le coefficient de proportionnalité étant, dans des conditions identiques, relativement constant d'une préparation à l'autre. La même proportionnalité s'observe à la lumière de sorte que l'effet de diminution de l'activité Δk est lui-même proportionnel à la concentration (*fig.* 1). Compte tenu de ce que la solution étudiée était soumise à une agitation mécanique vigoureuse et de ce que l'absorption de la lumière était rapidement totale avec les concentrations utilisées, on doit penser que l'effet ne dépend pas de l'état instantané mais du cycle complet d'illumination que subissent les chloroplastes. On voit que tous les chloroptastes sont en moyenne engagés dans ce cycle et que la relation trouvée s'explique simplement

(*) Séance du 15 février 1954.

([1]) *K. Ann.*, 452, 1927, p. 158.

en supposant que la lumière apporte une modification relativement stable dans les chloroplastes. Un autre type d'expériences corrobore cette explication : si l'on soumet, dans les mêmes conditions, un mélange de chloroplastes et d'H_2O_2 successivement à la lumière et à l'obscurité ou l'inverse, on trouve que l'alternance lumière-obscurité correspond à une vitesse moyenne de décomposition de H_2O_2 plus faible que l'alternance obscurité-lumière, comme si l'effet de la lumière se prolongeait après son interruption.

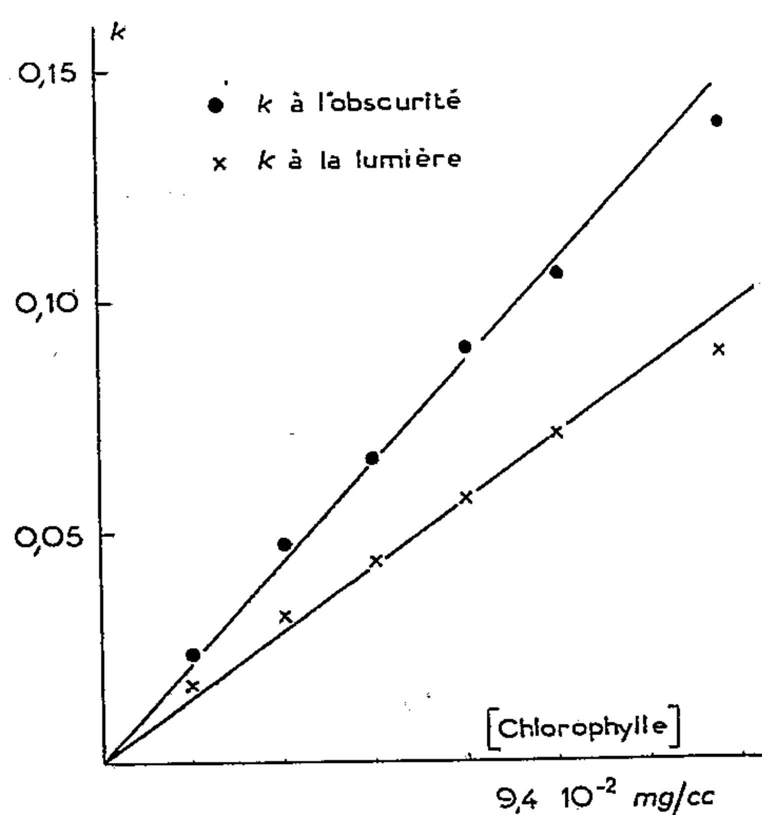


Fig. 1.

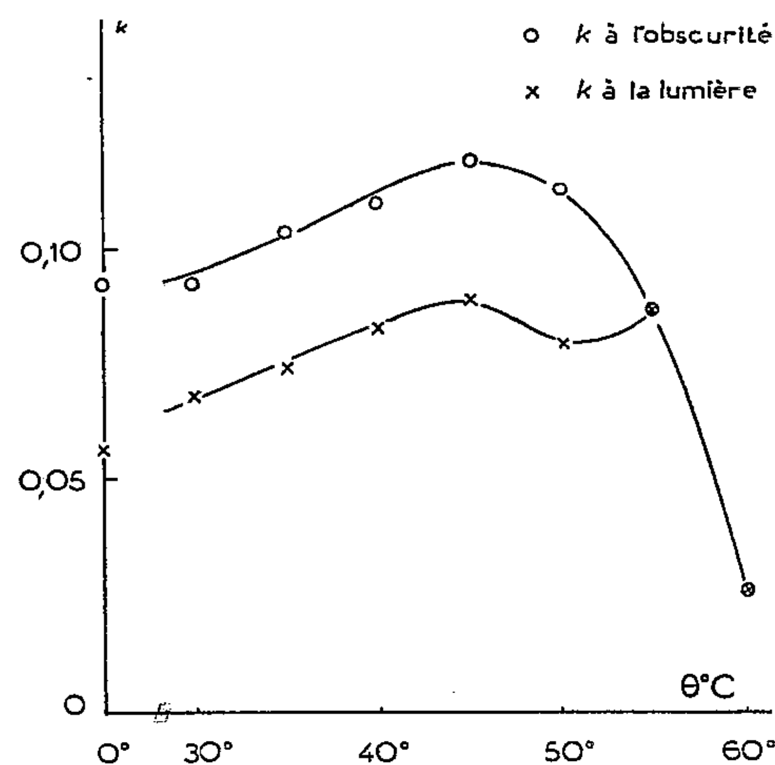


Fig. 2.

c. Température. — Le résultat de l'exposition pendant 5 minutes à des températures comprises entre 0 et 60°C avant la mesure de l'activité est indiqué sur la figure 2. On voit que l'effet de la lumière et l'activité à l'obscurité baissent simultanément à partir de 50°C.

d. Cyanure. — Le même parallélisme s'observe en fonction de la concentration en HCN qui supprime complètement l'effet à 5.10^{-6}M.

En conclusion :

a. Cet effet est en relation avec les propriétés photochimiques des chloroplastes, comme le montre la saturation par les fortes intensités, dont l'analogue est classique en photosynthèse. Il est par ailleurs, raisonnable de penser que la lumière agit par l'intermédiaire de la chlorophylle dont la concentration molaire est environ 10^7 fois plus grande que celle de la catalase ([2]) dont l'absorption est faible dans le visible.

b. On ne peut certainement pas considérer ici une réduction photochimique de O_2 en H_2O_2 [*cf.* A. H. Mehler ([3])] antagoniste à la décomposition

([2]) E. I. RABINOWITCH, *Photosynthesis and related processes*, I, Interscience Pub., New-York, 1945.

([3]) *Arch. Biochem. Biophys.*, 33, 1951, p. 65.

catalasique de H_2O_2. L'influence de la température et du cyanure suggère plutôt une relation beaucoup plus intime entre catalase et appareil photosynthétique : probablement une combinaison — d'ailleurs relativement stable — d'un intermédiaire de la réaction de Hill avec la catalase (ce serait un peroxyde) ou avec le complexe catalase — H_2O_2 (ce serait un intermédiaire réduit). Il est facile de voir qu'il en résulterait une diminution de la constante de vitesse de la décomposition de H_2O_2.

La séance est levée à 16 h 10 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 12 janvier 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Alexandre Laforgue*, Le calcul d'erreur en chimie quantique :

Page 204, 2e ligne, *au lieu de* $D = \sqrt{2\left(1 - \frac{1}{n!}\right)}$, *lire* $D = \sqrt{2\left(1 - \frac{1}{\sqrt{n!}}\right)}$.

(*Comptes rendus* du 8 avril 1953.)

Note présentée le 30 mars 1953, de MM. *Marcel Fétizon* et *Pierre Baranger*, Les 1.*p*-nitrophénylpyrroles comme dérivés caractéristiques des dicétones-1.4 :

Page 1429, 14e ligne, *après* 240 mg de *p*-nitraniline, *ajouter* et 250 g d'heptanedione-2.5.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 MARS 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **JOSEPH PÉRÈS** signale à l'Académie la présence de M. **LIEBER**, Professeur d'aérodynamique au « Rensselaer Polytechnic Institute », à Troy (États-Unis). M. le **PRÉSIDENT** lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *L'expression asymptotique des fonctions entières.* Note de M. **ARNAUD DENJOY**.

Développement asymptotique au sens de Poincaré des fonctions d'ordre borélien inférieur à 1, à zéros tous réels et négatifs, dépendant analytiquement de leur rang, la variable ayant sa partie réelle infiniment grande et positive.

Soit $R(u)$ une fonction entière d'ordre borélien inférieur à 1, ayant tous ses zéros $-\rho_n$ négatifs, ρ_n croissant avec n. Si $R(0)=1$,

(1) $$R(u)=\prod_{1}^{\infty}\left(1+\frac{u}{\rho_n}\right).$$

et

(2) $$S(u)=\sum\frac{1}{u+\rho(n)}=\frac{R'(u)}{R(u)}.$$

Admettons les hypothèses suivantes :

1° Pour n entier positif, ρ_n coïncide avec une fonction analytique $\rho(n)=z=x+iy$ de $n=\mu+i\nu$. Avec $\rho(0)=0$, $\rho(n)$ est réel, positif et croissant avec n. A $n=\mu-i\nu$ correspond $\rho(n)=x-iy$.

2° Avec ces notations : $\theta<1$, $\varphi<\pi$ et a déterminés, τ variable, étant des nombres réels positifs, D le domaine symétrique par rapport à $o\mu$ dont il contient la partie positive et limité par la demi-droite λ_1 ($n=ai+\tau e^{i\varphi}$, $0<\tau<\infty$), les segments $\sigma'_1(0, ai)$ et $\sigma'_2(0,-ai)$ de $o\nu$, la demi-droite λ_2 ($n=-ai+\tau e^{-i\varphi}$), quand n décrit D, $\rho(n)$ décrit une région incluse

dans $x > 0$, $z = \rho(n)$ est régulière en n, et $|\rho(n)|^{\theta} > |n|$ quand n devient infini dans D. En conséquence $|S(n)| < |u|^{\theta-1}$ sensiblement, pour $|u|$ infiniment grand, quand on exclut du plan des u de petits cercles de centres $-\rho_n$.

Pour u réel positif et infiniment grand [ou même finalement pour $\mathcal{R}(u)$ positif infini], proposons-nous de comparer $S(u)$ à

$$(3) \qquad V(u) = \int_0^{\infty} \frac{dn}{u + \rho(n)},$$

le chemin d'intégration étant le demi-axe réel positif $O\mu$.

Si $0 < \varepsilon < a$, soient $\sigma_1(\varepsilon i, ai)$, $\sigma_2(-\varepsilon i, -ai)$, deux segments de $O\mu$, γ le demi-cercle ($|n| = \varepsilon$, $\mu > 0$) décrit de $-\varepsilon i$ à εi, C le contour (symétrique par rapport à $O\mu$) réunissant $-\lambda_1$, $-\sigma_1$, $-\gamma$ (λ_1, σ_1, γ décrits dans le sens des ν décroissants), σ_2 et λ_2. Des raisonnements très classiques montrent que

$$(4) \qquad S(u) = \frac{1}{2i\pi} \int_C \frac{1}{u + \rho(n)} d\log \sin \pi n,$$

intégrale se décomposant en cinq : $-I_1 - j_1 - g + j_2 + I_2$, avec

$$2i\pi I_1 = \int_{\lambda_1}, \quad 2i\pi j_1 = \int_{\sigma_1}, \quad 2i\pi g = \int_{\gamma}, \quad 2i\pi j_2 = \int_{\sigma_2}, \quad 2i\pi I_2 = \int_{\lambda_2},$$

les coefficients à intégrer étant les mêmes que dans (4).

Quand ε tend vers 0, g tend vers $1/(2u)$. Pour les autres intégrales, dans $2i \sin \pi n = e^{i\pi n} - e^{-i\pi n}$, nous mettons en évidence le facteur principal. Pour $\nu > 0$, donc sur $\sigma_1 + \lambda_1$,

$$2i \sin \pi n = -e^{-i\pi n}(1 - e^{2i\pi n}),$$

$$d \log \sin \pi n = -i\pi\, dn + d\log(1 - e^{2i\pi n}) = -i\pi\, dn - \frac{2i\pi\, dn}{e^{-2i\pi n} - 1}.$$

Pour $\nu < 0$, donc sur $\sigma_2 + \lambda_2$,

$$2i \sin \pi n = e^{i\pi n}(1 - e^{-2i\pi n})$$

et

$$d \log \sin \pi n = i\pi\, dn + d\log(1 - e^{-2i\pi n}) = i\pi\, dn + \frac{2i\pi\, dn}{e^{2i\pi n} - 1}.$$

Dans $d \log \sin \pi n$, le terme $-i\pi\, dn$ sur $\sigma_1 + \lambda_1$ et le terme $i\pi\, dn$ sur $\sigma_2 + \lambda_2$ donnent à la limite ($\varepsilon = 0$) chacun $(1/2)\int_0^{\infty} dn/[u + \rho(n)]$, et ensemble $V(u)$. Il reste la somme de deux intégrales imaginaires conjuguées, donc

$$2\mathcal{R}\left[\int_{\sigma_1 + \lambda_1} \frac{dn}{u + \rho(n)} \frac{1}{e^{-2i\pi n} - 1}\right].$$

On constate que cette quantité tend vers une limite pour $\varepsilon = 0$. Nous pouvons remplacer σ_1 par σ'_1 ; L_1 désignant le chemin $\sigma'_1 + \lambda_1$ (ou plus généralement un chemin analogue tangent à l'origine à $O\nu$),

$$(5)\qquad S(u) = V(u) - \frac{1}{2u} + 2\mathcal{R}\int_{L_1} \frac{dn}{u+\rho(n)}\,\frac{1}{e^{-2i\pi n}-1}.$$

Désignons par $\Delta(u)$ le dernier terme du second membre. A cause de $\lim\limits_{n=0} \mu/\nu = 0$,

$$\int_{L_1} \frac{dn}{e^{-2i\pi n}-1} = \frac{1}{2i\pi}\int_{L_1} d\log(1-e^{2i\pi n}) = 0.$$

Donc

$$(6)\qquad \Delta(u) = -2\mathcal{R}\left[\int_{L_1} \frac{\rho(n)}{u[u+\rho(n)]}\,\frac{dn}{e^{-2i\pi}-1}\right].$$

L_1 n'est plus assujetti à être tangent à $O\nu$ à l'origine. Nous pouvons prendre pour L_1 une demi-droite $n = \tau e^{i\varphi}$, pourvu que $\rho(n)$ soit holomorphe dans le domaine $D'(0 \leqq \arg n \leqq \varphi)(0 < \varphi < \pi,\ 0 < \tau < \infty)$.

Posons

$$(7)\qquad A_q = 2\mathcal{R}\left[\int_{L_1} \frac{[\rho(n)]^q\,dn}{e^{-2i\pi n}-1}\right],\qquad B_p = B_p(u) = 2\mathcal{R}\left[\int_{L_1} \frac{[\rho(n)]^p\,dn}{[u+\rho(n)](e^{-2i\pi n}-1)}\right].$$

Donc

$$(8)\qquad \Delta(u) = \sum_1^{p-1} (-1)^q \frac{A_q}{u^{q+1}} + (-1)^p \frac{B_p(u)}{u^p}.$$

Le développement $\Delta(u) = \sum\limits_1^{\infty} (-1)^q A_q u^{-q-1}$, divergent quel que soit u, est asymptotique au sens de Poincaré. Arrêté au $q^{\text{ième}}$ terme, il donne une approximation de $\Delta(u)$ infiniment petite de l'ordre du premier terme négligé, quand u (réel positif) croît indéfiniment. Ces conclusions valent si u au lieu d'être réel a simplement sa partie réelle positive et infinie.

L'intégrale donnant A_q, et où u ne figure pas, est indépendante de φ. Si la droite $n = i\nu$ est dans D',

$$(9)\qquad A_q = 2\mathcal{R}\int_0^{\infty} \frac{[\varphi(i\nu)]^q\, i\, d\nu}{e^{2\pi\nu}-1}.$$

Posons

$$(10)\qquad \Delta_1(u) = -\int_u^{\infty} \Delta(u)\,du = 2\mathcal{R}\left[\int_{L_1} \log\left(1+\frac{\rho(n)}{u}\right)\frac{dn}{e^{-2i\pi n}-1}.\right.$$

$\Delta_1(u)$ admet le développement asymptotique $\sum_1^\infty (-1)^{q-1} A_q/qu^q$. Finalement

(11)
$$R(u) = \frac{k}{\sqrt{u}} e^{\int_0^u V(u)\,du + \Delta_1(u)},$$

k dépendant seulement de la fonction $\rho(n)$ et non pas de u.

Les approximations de l'ordre de $e^{-\alpha u}$ ($0 < \alpha$ indépendant de u) n'apparaissent pas dans les développements asymptotiques de $\Delta(u)$ ni $\Delta_1(u)$. Supposons que, pour une certaine valeur de φ, donc sur une droite λ'_1 ($n = \tau e^{i\varphi}$), $\rho(n)$ soit réel et négatif. Désignons par v. v. la vraie valeur au sens de Cauchy d'une intégrale, désignons par p. a. $\Delta(u)$ [partie asymptotique de $\Delta(u)$] la quantité $-2\,\mathcal{R}\left[\text{v. v.} \int_{\lambda'_1}\right]$ (formule 6) et par p. e. $\Delta(u)$ [partie exponentielle de $\Delta(u)$] le complément. Celui-ci est le produit par $i\pi$ du résidu de la quantité intégrée dans $\Delta(u)$, au point n où $\rho(n) = -u$. A ce résidu le facteur $\rho(n)/u[u + \rho(n)]$ contribue par $1/\rho'(n)$; puis vient le facteur

$$\frac{1}{e^{-2i\pi n} - 1} = \frac{-1}{2i\pi} \frac{d \log(1 - e^{2i\pi n})}{dn},$$

avec $\rho(n) = -u$, $-\rho'(n)\,dn = du$.

On en conclut

$$\text{p. e. } \Delta(u) = -\frac{d \log(1 - e^{2i\pi n})}{du},$$

et

$$\text{p. e. } \Delta_1(u) = -\int_u^\infty \text{p. e. } \Delta(u) = \log(1 - e^{2i\pi n}),$$

où n est remplacé par la fonction de u telle que $\rho(n) = -u$.

Exemple. — $\rho(n) = n^{1/\theta}$; $V(u) = \pi\theta u^{\theta-1}/\sin \pi\theta$. $\varphi = \pi\theta$, $\rho(n) = -u$ pour $n = (-u)^\theta = u^\theta e^{i\pi\theta}$.

$$\text{p. a. } \Delta(u) = -2\,\mathcal{R}\left[\text{v. v.} \int_0^\infty \frac{-\tau}{u - \tau} \frac{e^{i\pi\theta}\,d\tau}{e^{-2i\pi\tau e^{i\theta}} - 1}\right].$$

$$A_q = -\frac{q!\,\zeta(q+1)}{(2\pi)^{q+1}} \sin \frac{\pi q}{2\theta}.$$

$$R(u) = \frac{k(\theta)}{\sqrt{u}} e^{\frac{\pi u^\theta}{\sin \pi\theta}} [1 - e^{2i\pi(-u)^\theta}]\, e^{\text{p. a. } \Delta_1(u)}$$

Pour $\theta = 1/2$, $A_q = 0$, p. a. $\Delta(u) = 0$,

$$R(u) = \frac{k\left(\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{u}} e^{\pi\sqrt{u}} (1 - e^{-2\sqrt{u}}).$$

$$k\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2\pi}, \quad R(u) = \frac{\sin i\pi\sqrt{u}}{i\pi\sqrt{u}}.$$

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur une singularité du mouvement des pôles terrestres survenue en* 1926. Note de MM. **André Danjon** et **Bernard Guinot.**

En 1926, l'amplitude de la composante chandlérienne de la polhodie s'est inversée en passant par une valeur nulle; en conséquence, la phase des variations des coordonnées du pôle a changé d'une demi-période. La période apparente de ces variations est passée de 435 à 428 jours.

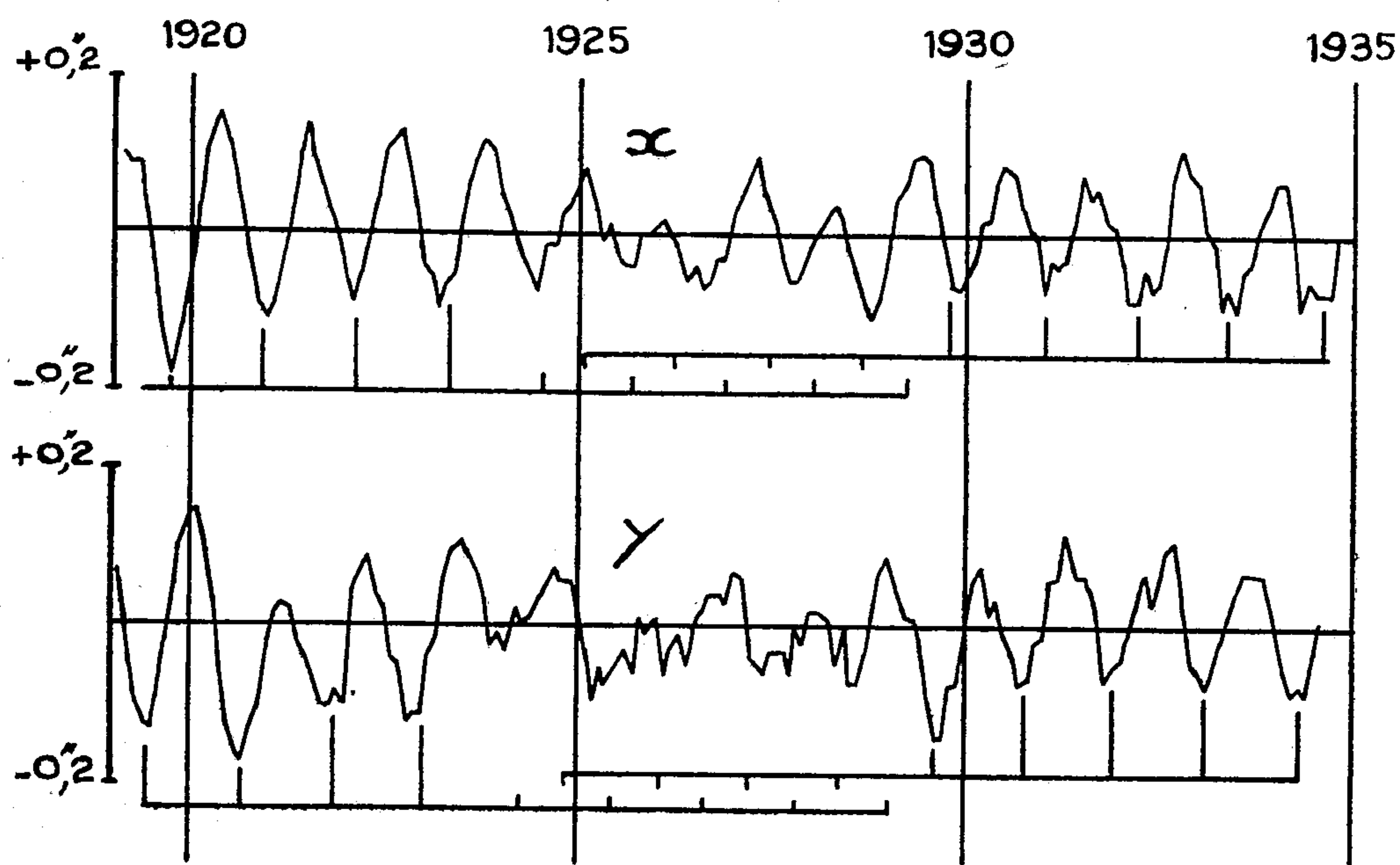
Les innombrables recherches auxquelles a donné lieu le mouvement des pôles terrestres n'ont conduit à aucune conclusion nette, ni sur la période, ni sur l'amplitude de la composante de Chandler (nutation libre). Les diverses méthodes d'analyse qu'on a appliquées à la polhodie ont donné des résultats contradictoires, de plus en plus décevants à mesure que les données d'observation s'accumulaient. C'est ainsi que, selon certains auteurs, la période de Chandler aurait subi d'importantes fluctuations à partir de l'année 1920, sa valeur s'abaissant parfois à moins d'un an. De telles fluctuations paraissent bien improbables.

Ces anomalies s'expliquent, pour une part, par la difficulté qu'on rencontre à séparer deux phénomènes de périodes aussi voisines que la composante annuelle et la composante chandlérienne. Mais nous pensons qu'elles sont principalement dues à un phénomène resté jusqu'à présent insoupçonné, et que nous nous proposons de mettre ici en évidence : en 1926, à une date que nous ne pouvons préciser davantage, l'amplitude de la composante chandlérienne s'est annulée, les courbes $x(t)$ et $y(t)$ qui représentent la variation correspondante des coordonnées du pôle ayant subi, au même instant, un brusque changement de phase d'une demi-période. Si l'on admet que l'amplitude a changé de signe en s'annulant (c'est une autre manière d'exprimer le changement de phase), on voit disparaître bien des difficultés. En particulier, si l'on trouve des valeurs aberrantes de la période de Chandler lorsqu'on la détermine entre deux dates encadrant l'année 1926, c'est que l'on commet une erreur d'une demi-unité sur le nombre des cycles parcourus. Ainsi, en comptant 17 cycles entre 1923, 2 et 1942, 7, T. Nicolini ([1]) obtient 1,148 an ou 419 jours pour la période de Chandler, alors que toutes les autres déterminations, de 1890, 7 à 1946,3 lui donnent en moyenne 1,186 an ou 433 jours. Mais si l'on ramène à 16,5 le nombre des cycles, on trouve pour l'intervalle en question 1,183 an et l'anomalie disparaît.

La méthode que nous avons appliquée est simple et directe. Nous nous étions proposé d'éliminer des observations la composante annuelle (nutation forcée), sinon d'une manière rigoureuse, ce qui serait impossible, du

([1]) *Trans. I. A. U.*, 1950, p. 209.

moins assez complètement pour faire apparaître sans ambiguïté les caractères propres de la nutation libre. Si la période de Chandler est, comme on l'admet habituellement, de 427 jours, 6 cycles couvrent presque exactement 7 années. Le *Service International des Latitudes* fournissant les valeurs de x et de y de dixième en dixième d'année, il suffit de prendre



pour chaque dixième, la moyenne relative à 7 années consécutives, pour éliminer la composante chandlérienne et pour déterminer la composante annuelle, à la condition que les amplitudes et les phases n'aient pas subi de discontinuités notables dans l'intervalle. On ne doit donc choisir les limites des groupes de 7 années qu'à la suite d'un examen préalable des données. Nous avons réparti les observations, de 1890 à 1953 inclus, en 11 groupes distincts, dont plusieurs se recouvrent partiellement. Une fois connue la composante annuelle moyenne pour chaque groupe, on en corrige les valeurs observées, et l'on obtient la composante chandlérienne cherchée des coordonnées x et y. Nous avons vérifié que les discontinuités étaient faibles aux limites des groupes et que les résultats dépendaient peu du mode de groupement adopté. De plus, notre travail nous ayant fourni 433 jours pour la période de Chandler, nous l'avons repris en entier, en groupant les années par 6 au lieu de 7. Les courbes ainsi obtenues pour x et pour y s'écartent un peu des précédentes, mais les constations rapportées ci-après se font avec la même netteté sur les unes et sur les autres.

1° Les courbes représentant la variation chandlérienne de x et de y en fonction du temps ont une forme sinusoïdale, avec des changements

d'amplitude, les uns brusques, les autres progressifs, encadrant des périodes de stabilité relative dont la plus longue s'étend de 1930 à 1942 inclus. De 1890 à 1924 inclus, la période des oscillations est constante, avec de faibles écarts fortuits, et elle atteint 435 ± 2 jours. De 1929 à 1953 inclus, la période présente la même stabilité, mais elle est seulement de 428±2 jours. Ce changement est certain, mais ce sont peut-être là des périodes apparentes et non des périodes vraies, l'écart pouvant être dû, notamment, à de lentes déformations de la polhodie. Ce n'est là qu'une hypothèse, une analyse beaucoup plus poussée des données sera nécessaire pour en décider.

2° De 1924 à 1928 inclus, les graphiques sont incohérents pour les deux coordonnées. La composante chandlérienne, dont l'amplitude est alors exceptionnellement faible, reste indiscernable parmi les écarts fortuits et les résidus de la composante annuelle qui la masquent. Mais le fait digne de remarque est *la discordance des périodicités avant et après cette période critique*. Cette discordance apparaît nettement sur la figure, où les minima de chacune des coordonnées ont été marqués sur deux échelles parallèles, l'une pour les dates antérieures à 1924, l'autre pour les dates postérieures à 1928. Ces échelles ont été prolongées dans l'intervalle critique, où elles sont en discordance d'une demi-période.

Autant qu'on peut en juger, c'est au cours de l'année 1926 que l'amplitude de la composante chandlérienne s'est annulée. Il y aurait donc intérêt à commencer la révision générale de la polhodie, récemment décidée, par la période critique qui s'étend de 1924 à 1929.

BOTANIQUE ET PROTECTION DE LA NATURE. — *Le genre nouveau* Marmulana *de Macaronésie en voie de disparition, son utilité et ses affinités avec le genre* Argania *du Maroc. Comment le protéger?* Note de M. **Auguste Chevalier**.

Les espèces qui constituent le genre nouveau décrit ci-après sont des Sapotacées qui ont été jusqu'à ce jour placées dans le genre *Sideroxylon* L., comprenant une soixantaine d'espèces vivant dans les pays tropicaux. Dans le même genre, Linné avait placé l'Arganier du Maroc, mais au XIXe siècle, il en fut détaché pour constituer le *G. Argania* monospécifique. Un examen attentif de quelques autres Sideroxylées vivant dans les îles macaronésiennes nous a amené à les en détacher pour les rapprocher aussi du *G. Argania*, tout en les regardant comme génériquement différentes.

Nous décrivons ci-après le *G.* nouveau *Marmulana* avec ses deux ou trois espèces qui furent tout à tour décrites dans les genres *Sideroxylon*, *Sapota*, *Myrsine*.

Ce genre nouveau, devenu très rare en Macaronésie, a des affinités avec le *G. Sideroxylon* sect. II, *Eusideroxylon* Engler et avec le *G. Argania*

Roem. et Schult. dont l'unique espèce *A. Sideroxylon* R. et Sch. nommée de nos jours *Argania spinosa* (L.) Skeels (1911) est l'objet d'études forestières. On fonde de grands espoirs sur son utilisation.

Cet arbre si remarquable du Sud-Ouest du Maroc vit dans le Sous et au Sud de l'Anti-Atlas où il monte jusqu'à 1500 m d'altitude (Maire et Emberger); il pénètre même vers la Mauritanie au Tindouf et au Rio de Oro.

On sait que l'Arganier, arbre très précieux et très utile pour le Sud-Ouest du Maroc, est à l'heure actuelle l'objet de recherches nombreuses pour l'utiliser encore davantage comme plante fourragère, pour ses graines oléagineuses et comme arbre de reboisement, précieux dans une région du Maroc où la végétation ligneuse est très clairsemée.

Encore beaucoup plus utile, croyons-nous, est le *G. Marmulana* que nous avons étudié sur place aux îles du Cap-Vert et à Madère en 1934. Aussi nous semble-t-il bon d'attirer de nouveau l'attention sur un arbuste très peu connu des îles du Cap-Vert et de Madère.

Cet arbuste est connu depuis longtemps à l'île Madère sous le nom de *Sideroxylon marmulano* Lowe. Il fut découvert ensuite (lui ou plutôt une espèce voisine) aux îles du Cap-Vert et nommé *Sapota marginata* Decaisne in Webbe (1849). Enfin on rapproche aussi de ces plantes un arbuste de l'île d'Aldabra (près des côtes du Sud-Est de l'Afrique), décrit sous le nom de *Myrsine cryptophlebia* Baker et que A. Engler rapproche aussi du *Marmulano* de Madère. Toutes ces plantes sont rares dans les Herbiers et très mal connues.

Le genre *Marmulana* Chev. (1) décrit ici pour la première fois et que nous avons étudié sur le vif à l'île de Fogo présente les caractères suivants :

Arbres et arbustes rabougris, très rameux, non épineux, vivant ordinairement dans les rochers, ne s'élèvent qu'à 2-6 m de haut. Rameaux florifères ordinairement pendants, pousses tomenteuses ferrugineuses ainsi que les jeunes feuilles, celles-ci ovales ou oblongues, coriaces avec 10-15 paires de nervures secondaires. Corolle ordinairement rotacée et glabre à lobes étalés, blanche ou rouge pourpre au fond du tube campanuliforme, Staminodes 5, oblong-triangulaires, dressés, plus ou moins denticulés, cinq étamines courtes à anthères hastées; ovaire de 2 mm

---

(1) *Marmulana* Gen. nov. Typifié par *Sideroxylon marginata* (Decaisne) Pierre Herb. Mus. Paris.

Frutex 2-6 cm altis, aspinosis ramulis ascendentibus, novellis ascendentibus, parce pilosis, adultis glabris, foliorum obovatum vel acuminatum, apice obtusum; floribus paucis vel numerosis in axillis vel ad nodos fascicularis. Corollæ tubi brevi campanuliformi, segmentis 5, rotaceis, denticulatis, Stamina filamentosa fauce libera, antheræ ovatæ obtusæ, Staminodia plerumque subulatæ, ovarium ovoideum pauce pilosum 5-loculare, ovula in loculis prope basim affixa, loculis 4 sterilibus, 1 fertilibus bacca oblonga, glabra, carnosa, 22-25 cm longa endocarpia membranacea, semina unica oblonga, grisea, 3-carinatis, albumen oleosum, cotyledonibus ovato-lanceolatis complanatis.

de haut, glabre à la base, velu au sommet avec dix glandes linéaires appuyées sur le style court, verdâtre. Ovaire à cinq loges uniovulées dont quatre stériles et une dans laquelle se développe une petite graine. Fruit à mésocarpe charnu, pulpeux sucré, endocarpe membraneux, mince, recouvrant la graine unique. Graine d'un gris noirâtre subglobuleuse de 10-12 mm de haut; à tégument charnu, blanc, oléagineux; cotylédons blancs foliacés. Cette graine rappelle un peu celle de l'Argan.

Nous citerons trois espèces de ce genre nouveau, placées par Engler dans le genre *Sideroxylon* dont elles sont très différentes :

1. *Marmulana marmulano* (Lowe) *comb. nov.* — Arbre de 1 à 2,50 m; feuilles grandes, réticulées, coriaces fruits rouges puis noirs. Madère : Ribeira de Janella et île de Cima. Autrefois commun dans les rochers de Madère. Devenu rare. (C. A. de Menezes).

2. *M. marginata* (Decaisne, Chev.) *Sideroxylon marginata* (Pierre) *comb. nov.* — Petit arbre de 2 à 6 m de haut vivant dans les rochers au-dessus de 500 m d'altitude à fleurs rotacées s'épanouissant en juillet-août, à fruits ovoïdes charnus, noirs ou violacés à maturité, de la taille d'une petite olive; graines rappelant celles de l'Arganier.

Nous avons observé cette espèce en fleurs et en fruits dans les îles du Cap-Vert en 1934 et spécialement à l'île de Fogo et nous l'avons décrite longuement ainsi que sa variété *edulis* Chev.

En 1952, il nous fut possible d'examiner sur place en mars l'*Argania spinosa* en fleurs et en fruits. Nous avons constaté qu'il présente les plus grandes affinités avec les *Marmulana.*

3. *M. cryptophlebum* (Bak.) Chev. — Décrit d'abord comme *Myrsine* (Baker), puis comme *Sideroxylon* par Engler.

Cette espèce qui vit dans l'île d'Aldabra ne nous est pas connue, mais d'après sa description elle nous semble rentrer aussi dans le genre *Marmulana* des îles macaronésiennes. Nous renvoyons à sa description par Baker et Engler.

L'espèce *Marmulana marginata* (Dcne) Chev. que nous avons étudiée à l'île de Fogo sur les contreforts rocheux qui entourent le volcan de ce nom, présente encore beaucoup plus d'intérêt que l'Arganier. Celui-ci fournit un fourrage important dans le Sous pour les chameaux, les bovidés, les chèvres, ainsi que des graines oléagineuses que l'on utilise pour la cuisine humaine. Nous avons vu nous-même en 1952, entre Mogador et Agadir d'immenses peuplements d'Arganiers en janvier-février, les uns encore en fleurs, les autres en fruits jeunes. Des chèvres montent jusqu'à 2 à 3 m de haut dans l'arbre pour manger ces sortes de drupoïdes qui mûrissent au mois de juin. On sait que ces fruits présentent un mésocarpe dur, presque cartilagineux, à saveur très amère et que seuls certains mammifères peuvent manger. Les ruminants s'en repaissent; dès qu'ils

ont digéré dans l'estomac la pulpe, ils rejettent en ruminant les noyaux. Les femmes berbères les recueillent ainsi que les fruits entiers mûrs tombés sur le sol et brisent les noyaux pour obtenir les amandes des graines dont l'huile est comestible.

Les fruits de *Marmulana* sont très différents. Ce sont de vraies drupes comme la cerise. A maturité le mésocarpe est charnu et sucré, de saveur agréable. Bien mûrs ils sont pulpeux, d'un rouge-noirâtre au moins dans la variété cultivée que nous avons décrite sous le nom de var. *edulis* (²), Ces fruits sont très rares à maturité sur les plantes sauvages car les oiseaux les consomment et vont déposer les noyaux dans leur fiente sur les montagnes; c'est ce qui explique que les arbustes de *Marmulana* vivent aux îles du Cap-Vert dans des rochers souvent inaccessibles.

Or, les *Marmulana* sont près de disparaître dans les îles macaronésiennes. Il est souhaitable d'en introduire au plus tôt au Maroc et peut-être dans toute la région méditerranéenne. Il faudrait en même temps les améliorer soit en les sélectionnant et en en faisant des arbustes fruitiers comme l'exemplaire que nous avons trouvé dans l'île de Fogo planté dans un verger portugais à la ferme de Pico Pérès. Il n'est même pas interdit que l'on puisse un jour hybrider ce *Marmulana* en le croisant avec l'*Arganier*, les deux genres étant voisins. On pourrait aussi sans doute le greffer sur l'*Argania* et en obtenir un arbre fruitier qui, planté dans les jardins méditerranéens, rendrait des services.

BIOLOGIE DES INSECTES. — *La thermogénèse chez les Mites des Abeilles.* Note de M. Émile Roubaud.

Les fausses-teignes des ruches sont aptes à réaliser, par leur alimentation aux dépens de la cire, un dégagement thermique qui confère à leur développement dans les ruches une valeur d'association symbiotique relative.

Les Mites des Abeilles ou Fausses-teignes des ruches sont des Lépidoptères Pyralides bien connus des apiculteurs pour les dégâts que leurs larves commettent aux dépens des rayons. Elles semblent exister dans la plupart des régions de l'Ancien et du Nouveau Monde, étroitement solidaires des peuplements d'abeilles sociales, domestiquées ou non; elles s'écarteraient pourtant des régions de haute altitude, ou à climat froid et humide (Paddock). Deux espèces existent, souvent associées : la grande Fausse-teigne, *Galleria mellonella* Lin., à qui sont dues les principales destructions et la petite, *Achroïa grisella* Fabr., moins redoutable, moins strictement adaptée au milieu des ruches et aussi moins répandue.

(²) *Rev. Bot. Appl.*, 15, 1935, p. 926.

De nombreux travaux ont été consacrés à ces ravageurs de la cire. On sait que leurs exigences thermiques sont à peu près comparables à celles des Abeilles. L'optimum pour *G. mellonella* serait voisin de 35° C; il n'est que de 25-30° C pour l'autre espèce. La facilité avec laquelle les chenilles de *G. mellonella* supportent des températures relativement élevées en a fait un matériel de choix pour l'étude des infections chez les Insectes (S. Metalnikoff, C. Toumanoff et coll.).

Mais, si la thermophilie des Fausses-teignes représente un des aspects les plus apparents de leur adaptation aux apiers, dans lesquels leur présence est quasi-constante, il en est un autre, moins étudié, mais qui n'en mérite pas moins attention, c'est leur faculté propre de thermogénèse. Bien que M. Girard ait autrefois reconnu qu'un amas de larves de *Galleria* pouvait élever la température d'un thermomètre de 12°, ce phénomène n'a guère donné lieu à des observations expérimentales plus récentes. C'est surtout chez les nymphes et pendant la métamorphose que la valeur du métabolisme respiratoire et celle du quotient calorifique (1) ont été précisées, soit à un stade où l'activité alimentaire aux dépens de la cire est suspendue.

Le phénomène de la thermogénèse prend son intérêt véritable lorsqu'on l'envisage pendant les périodes d'alimentation et de croissance actives des Fausses-teignes et dans le milieu même de la ruche. On voit alors qu'elles sont aptes, au moins la grande espèce, à réaliser un dégagement thermique qui représente, dans le conditionnement social des colonies d'abeilles, un élément utilitaire certain.

La température élevée des Sociétés d'Abeilles constitue pour ces groupements un fait biologique très particulier. Aussi les ai-je distingués sous le nom de *Thermoecies* (2), des *Trophoecies* ou Sociétés froides de Vespides et d'autres Insectes, dans lesquelles le lien social n'est pas thermique, mais trophique, et constitué par les échanges familiaux (oeco-trophobiose).

On a jusqu'ici rapporté le dégagement thermique des ruchées en activité (20-40° C) au métabolisme exclusif des abeilles et de leur couvain, le miel étant considéré comme le « charbon des Abeilles » (M. Mathis). Mais l'observation suivante montre qu'en l'absence totale de ses occupants normaux, une ruchée livrée aux teignes peut développer un degré thermique non moins élevé.

Dans une ruchée Dadant 12 cadres, complètement vide d'abeilles depuis huit mois et dont tous les rayons étaient envahis par *G. mellonella*, j'ai relevé de 35-45° C au centre (3), pour 20-22° C de température extérieure.

(1) F. CRESCITELLI, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 6, 1935, p. 351; TAYLOR et CRESCITELLI, *J. Cell. comp. Physiol.*, 10, 1937, p. 93; J. BELL, *Physiol. Zool.*, 13, 1940, p. 73.

(2) *Bull. Soc. Entom. France*, n° 4, 27, 1929, p. 83.

(3) A noter que la température de 45°C est une température-limite pour la résistance des chenilles de *Galleria*, qui ne peuvent la supporter pendant un temps prolongé.

Un amas de chenilles dans leurs tunnels accusait 30° C. Extrait de la ruche, la température de ce groupe s'est abaissée progressivement à 22° C au cours de la nuit, pour remonter à 27° C en quelques heures après introduction de fragments de rayons dans la masse.

Des expériences diverses ont fait ressortir qu'un petit nombre de chenilles (six) en cours d'alimentation, placées en tubes, à 27 et 37° C élèvent de 27 à 29° C et de 37 à 41° C la température de l'environnement, en moins d'une heure.

Les chenilles d'*Achroïa grisella* Fabr. sont moins thermogènes. Pourtant, 50 d'entre elles, d'âges divers, groupées sur un fragment de cire ont élevé la température de 1 à 3° C. Pour les deux espèces, les chenilles au repos, les nymphes et les papillons n'ont pas décelé de réaction thermique appréciable.

On peut déduire de ces observations que les mites des ruchers qui contribuent à l'entretien de la chaleur, dans la thermoecie ne se comportent pas, en toutes circonstances, comme de simples ravageurs. Leur productivité thermique, qui s'exprime surtout aux dépens de la consommation de la cire par les larves, peut être inscrite au bénéfice commun de la ruchée. La valeur de leur contribution à la thermogénèse commune dépendra inversement de l'intensité de la régulation qu'exerceront contre elles les abeilles. Celle-ci sera d'autant plus efficace que le peuplement de ces dernières sera plus important. C'est dans les ruchées faibles, surtout, que l'infestation par les *Galleria*, soulageant les abeilles d'un labeur thermogène excessif, prendra plus ou moins la portée d'une association à bénéfice réciproque.

Les effets utiles de cette symbiose seront naturellement liés à l'équilibre intérieur de l'association. Si cet équilibre est définitivement rompu au profit des Fausses-teignes, le développement exagéré de ces destructeurs compromettra bientôt les effets utilitaires de leur présence dans la ruchée infestée.

M. **Thomas Wallace** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé : *Insecticides and colonial agricultural development*, publié sous sa direction et celle de M. J. T. Martin, et qui constitue les *Proceedings of the sixth Symposium of the Colston Research Society held in the University of Bristol, March* 23 *rd*-27 *th*, 1953.

M. **Roger Heim** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Claude Moreau intitulé : *Les genres Sordaria et Pleurage. Leurs affinités systématiques*, dont il a écrit la *Préface*.

L'Ouvrage suivant est présenté par lui : *Les Champignons*, T. II, par Fernand Moreau.

CORRESPONDANCE.

Sir **Alexander Fleming**, élu Associé étranger, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Plan for the Celebration of the* 250 *th Anniversary of the Birth of Benjamin Franklin. January* 17, 1956.

2° *Auguste Laurent et J.-B. Dumas d'après une correspondance inédite*, par Jean Jacques.

3° *Dominique Villars, médecin et botaniste dauphinois* (1745-1814), par Jules Offner.

4° *Studies on renal colic and its treatment by posterior splanchnic block*, by Lars Risholm (Thèse, Uppsala).

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Cohomologie d'Alexander-Čech à coefficients dans un faisceau sur un espace topologique quelconque. Applications.* Note (*) de M. **René Deheuvels**, présentée par M. Jean Leray.

Définition de la cohomologie d'Alexander-Čech d'un espace topologique quelconque, à coefficients dans un faisceau. Suite spectrale d'une application continue d'un espace topologique X dans un espace topologique Y.

Nous allons montrer que l'on peut obtenir, avec la cohomologie d'Alexander-Čech d'un espace topologique quelconque (non nécessairement séparé) X, des résultats généralisant ceux qui furent démontrés par J. Leray [1] et par H. Cartan [2]. Les principales modifications dans l'aspect de la théorie sont la non utilisation du produit tensoriel, et le remplacement de la notion de faisceau fin [1], [2], par une notion plus générale et plus simple.

1. Soient X un espace topologique, B un faisceau de A-algèbres sur les ouverts de X. Appelons *n-fonction* sur X à valeurs dans B, l'ensemble :

(*) Séance du 1er mars 1954.

(1) *J. Math.*, 29, 1950, p. 1-139. Lorsque X est localement compact, avec la cohomologie de Čech à supports compacts.

(2) *Séminaire de l'E. N. S.*, 1, 1948-1949, 3, 1950-1951, avec la cohomologie de Čech à supports paracompacts.

1° d'un recouvrement ouvert $\mathcal{R} = \{V_i\}$, $i \in I$, de X;

2° d'une collection de fonctions f_i, $i \in I$, telles que : *a.* f_i fait correspondre à chaque $(n+1)$-uple $(x_0, x_1, \ldots, x_n)$ de points de V_i un élément de $B(V_i)$; *b.* si $(x_0, x_1, \ldots, x_n) \in V_i \cap V_j = V_{ij}$, alors

$$V_{ij} f_i(x_0, x_1, \ldots, x_n) = V_{ij} f_j(x_0, x_1, \ldots, x_n) \in B(V_{ij}).$$

La différentielle ∂ d'une n-fonction f se définit de façon classique Si $\mathcal{R}' = \{V'_{i'}\}$ est un recouvrement ouvert plus fin que $\mathcal{R}$, et si $V'_{i'}$ est contenu dans plusieurs V_i, les fonctions $V'_{i'} f_i$ définies sur les $(n+1)$-uples de $V'_{i'}$, à valeurs dans $B(V'_{i'})$ coïncident d'après 2.*b*. Deux n-fonctions $[\mathcal{R}_1, f_1]$ et $[\mathcal{R}_2, f_2]$ seront dites *équivalentes* s'il existe un recouvrement $\mathcal{R}$ plus fin que $\mathcal{R}_1$ et $\mathcal{R}_2$ sur lequel elles induisent la même n-fonction. Désignons par $K^n = (X_n; B)$ l'ensemble des classes d'équivalence des n-fonctions sur X à valeurs dans B. $K = (X, B) = \sum_{n \geq 0} (X_n; B)$ sera le *complexe des cochaînes d'Alexander-Spanier de* X *à coefficients dans* B : K est une A-algèbre différentielle graduée, ∂ étant de degré $+1$ ([3]).

H(K) est l'algèbre de cohomologie d'Alexander-Čech de X relativement à B ([3]). Les O-cocycles (ou O-classes de cohomologie) sont les *sections* ([4]), ([5]) de B au-dessus de X, ils forment une A-algèbre $\overline{B(X)}$.

Pour chaque ouvert V de X, définissons K(V) par (V; B/V). Les K(V) forment le faisceau [X; B] des cochaînes d'Alexander-Spanier de X relativement à B.

Si $\overline{B(V)} = B(V)$ quel que soit l'ouvert V, B sera dit *complet* ([5]), ([1]). On définit de même, en remplaçant les $(n+1)$-uples par les $(n+1)$-simplexes singuliers, le complexe $K_s = (X_s; B)$ et le faisceau $[X_s; B]$ des cochaînes singulières de X à valeurs dans B.

2. Un faisceau B sera dit *stable* ([5]) si pour *tout* ouvert V de X, on a :

$$H(V; B/V) = H^0(V; B/V) = B(V),$$

B est donc complet.

Théorème. — *Si* B *est complet, et si localement, c'est-à-dire pour tout ouvert* V *assez petit,* $B(V) \to B(V')$, *lorsque* $V \supset V'$ *est un homomorphisme sur* ([6]), B *est un faisceau stable.*

Exemples. — Toute carapace complète au sens de H. Cartan ([2]), ([6]). Les

---

([3]) Nous ne parlons pas des théories obtenues en ne conservant de K que des sous-algèbres d'éléments dont les supports appartiennent à certaines familles de parties de X, ou définies par des n-fonctions dont les recouvrements jouissent de propriétés particulières.

([4]) On a un homomorphisme canonique $B(X) \to \overline{B(X)}$, ou $B(V) \to \overline{B(V)}$.

([5]) Les notions analogues pour chacune des sous-théories dont il est question dans ([3]), sont évidentes.

([6]) On peut dire que B est localement une carapace.

faisceaux de cochaînes d'Alexander-Spanier ou singulières à coefficients dans un faisceau localement constant. Les faisceaux de cochaînes singulières à coefficients dans un faisceau de Steenrod.

3. B est maintenant un faisceau d'A-algèbres différentielles graduées canoniques (7), à degrés ≥ 0. $K = (X; B)$ est bigradué par $K^{p,q} = (X_p; B_q)$. Modifions légèrement la définition du produit de deux cochaînes $k^{p,q}$, $k^{p',q'}$, en posant (8), $(k^{p,q}k^{p',q'})(x_0, x_1, \ldots, x_{p+p'}) = (-1)^{p'q}k^{p,q}(x_0, \ldots, x_p)k^{p',q'}(x_p, \ldots, x_{p+p'})$. L'A-algèbre bigraduée ainsi obtenue possède deux différentielles : δ_1, définie dans I, δ_0 induite par B. Soit $\delta k^{p,q} = \delta_1 k^{p,q} + (-1)^p \delta_0 k^{p,q}$.

δ est une différentielle de l'algèbre K, que nous appellerons différentielle totale; elle est de degré $+1$ pour le degré total $d = d_1 + d_2$. Si B est stable, on a $H(X; B) = HB(X)$ (9).

Soient ξ une application continue d'un espace X dans un espace Y, B un faisceau sur X; ξB est le faisceau sur Y défini par $B(W) = B(\overset{-1}{\xi} W)$.

Théorème. — *a.* $\mathcal{A}$ *étant un faisceau localement constant sur* X, *l'application continue* ξ *de* X *dans* Y *détermine une filtration* (1) *de* $H(X; \mathcal{A})$, *et une suite spectrale* (1) *dont le terme* E_2 *est* $E_2 = H(Y; H[X; \mathcal{A}])$ (10) *et dont la limite est l'anneau gradué* $GH(X; \mathcal{A})$ *associé à l'anneau filtré* $H(X; \mathcal{A})$; *b.* $\mathcal{A}$ *étant un faisceau localement constant ou un faisceau de Steenrod sur* X, *l'application continue* ξ *de* X *dans* Y *détermine une filtration de* $H(X_s; \mathcal{A})$ *et une suite spectrale dont le terme* E_2 *est* $E_2 = H(Y; H[X_s; \mathcal{A}])$ *et la limite* $GH(X_s; \mathcal{A})$.

GÉOMÉTRIE. — *Sur certaines variétés hermitiques.*

Note (*) de Mme **Madhumalati Apte**, présentée par M. Joseph Pérès.

Considération de la condition $\delta F = 0$. Dans ce cas les coordonnées analytiques complexes sont isothermes. Expression du tenseur de Ricci dans ce cas.

Soit V_{2n} une variété à structure analytique complexe. Nous désignerons par (z^α, z^{α^*}) $(\alpha = 1, 2, \ldots, n; \alpha^* = \alpha + n)$ les coordonnées analytiques complexes. Sur cette variété on a défini un tenseur covariant, symétrique, réel, de composantes complexes $g_{\alpha\beta^*}(g_{\alpha\beta} = 0)$ définissant la métrique hermitique

$$ds^2 = 2g_{\alpha\beta^*}dz^\alpha dz^{\beta^*}.$$

---

(7) δ est de degré $+1$, l'automorphisme α qui lui est associé multiplie par $(-1)^p$ les éléments de degré p. *Cf.* (1).

(8) *Cf.* J. Leray, *loc. cit.*, p. 26.

(9) $H(X; B)$ étant l'algèbre d'homologie de $(X; B)$ relativement à la différentielle totale δ.

(10) HB désigne le faisceau $HB(V)$ lorsque B est un faisceau différentiel.

(*) Séance du 1er mars 1954.

Soit

$$F = i g_{\alpha\beta^*} dz^\alpha \wedge dz^{\beta^*}.$$

la forme quadratique extérieure, réelle, associée à la variété hermitique V_{2n}. Cette forme est définie sur V_{2n} par le tenseur antisymétrique, F_{ij} défini à partir de g_{ij} par les formules

$$F_{\alpha\beta} = F_{\alpha^*\beta^*} = 0, \qquad F_{\alpha\beta^*} = i g_{\alpha\beta^*}, \qquad F_{\alpha^*\beta} = - i g_{\alpha^*\beta}.$$

On vérifie immédiatement que

$$\nabla_\rho F_{\alpha\beta^*} = 0, \qquad \nabla_{\rho^*} F_{\alpha^*\beta} = 0.$$

D'autre part on a aussi $\nabla_\rho F_{\alpha\beta} = 0$.

Donc les composants de la différentielle extérieure de F sont

$$(1) \qquad \begin{cases} (dF)_{\alpha\beta\gamma^*} = \nabla_{\gamma^*} F_{\alpha\beta} = 2i[\alpha\gamma^*, \beta] \\ \text{et} \\ (dF)_{\alpha^*\beta^*\gamma} = \nabla_\gamma F_{\alpha^*\beta^*} = - 2i[\alpha^*\gamma, \beta^*]. \end{cases}$$

1° Si δF désigne la codifférentielle de F, nous avons

$$(\delta F)_\alpha = \nabla_k F^k_\alpha = g^{\rho\beta^*} \nabla_\rho F_{\alpha\beta^*} + g^{\rho^*\beta} \nabla_{\rho^*} F_{\alpha\beta} = g^{\rho^*\beta} \nabla_{\rho^*} F_{\alpha\beta}.$$

Il résulte de (1) que

$$(2) \qquad (\delta F)_\alpha = g^{\beta\rho^*} (dF)_{\alpha\beta\rho^*}.$$

On voit que *la condition* $\delta F = 0$ *n'entraîne pas* $dF = 0$ (variété kählerienne), *alors que* $dF = 0$ *entraîne* $\delta F = 0$. Nous dirons que la métrique est une δF — métrique si $\delta F = 0$.

2° Considérons le laplacien des coordonnées analytiques complexes,

$$\Delta(z^\alpha) = \nabla_{\gamma^*}(g^{\beta\gamma^*} \partial_\beta z^\alpha) = - g^{\beta\gamma^*} \Gamma^\alpha_{\beta\gamma^*} = g^{\beta\gamma} g^{\alpha\sigma^*} [\beta\sigma^*, \gamma^*].$$

De (1) et (2) on déduit

$$\Delta(z^\alpha) = \frac{i}{2} g^{\alpha\sigma^*} (\delta F)_{\sigma^*}$$

ou

$$(\delta F)_{\lambda^*} = - 2 i g_{\alpha\lambda^*} \Delta(z^\alpha).$$

Il en résulte que *pour une* δF*-métrique, les coordonnées analytiques complexes sont isothermes* $[\Delta(z^\alpha) = 0]$, *et réciproquement.*

3° Si les coordonnées sont isothermes, les composantes du tenseur de Ricci se réduisent à

$$R_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} g^{\gamma\sigma^*} g^{\delta\rho^*} (dF)_{\alpha\delta\sigma^*} (dF)_{\beta\gamma\rho^*}$$

et

$$R_{\alpha\beta^*} = - \frac{1}{4} g^{\gamma\sigma^*} g^{\delta\rho^*} [(dF)_{\alpha\delta\sigma^*} (dF)_{\beta^*\rho^*\gamma} + (dF)_{\alpha\gamma\rho^*} (dF)_{\beta^*\sigma^*\delta} + (dF)_{\gamma\delta\beta^*} (dF)_{\rho^*\sigma^*\alpha}]$$
$$- g^{\gamma\sigma^*} \left[\frac{\partial^2 g_{\alpha\beta^*}}{\partial z^\gamma \partial z^{\sigma^*}} - g^{\delta\rho^*} \frac{\partial g_{\alpha\rho^*}}{\partial z^\gamma} \frac{\partial g_{\beta^*\delta}}{\partial z^{\sigma^*}} \right].$$

Pour une métrique kählerienne, on retrouve

$$R_{\alpha\beta}=0 \qquad \text{et} \qquad R_{\alpha\beta^*}=-\frac{\partial^2 \log G}{\partial z^\alpha\, \partial z^{\beta^*}}, \qquad \text{où} \quad G=\text{dét}\,|g_{\alpha\beta^*}|.$$

Nous utiliserons ultérieurement ces résultats.

ÉLASTICITÉ. — *Applications de la méthode des réseaux superposés à l'étude de divers problèmes d'élasticité.* Note de MM. **Lucien Malavard** et **Jean Boscher**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Considérons deux réseaux (S) et (I) formés respectivement de conductances (m, n) et (p, q) dont les nœuds sont réunis par des conductances C. Si l'on choisit des conductances (m, n) du réseau supérieur (S) de valeurs très grandes par rapport aux conductances de liaison C, on peut admettre que les courants qui traversent les C sont négligeables devant ceux des mailles du réseau (S) et écrire la loi de Kirchoff pour un nœud zéro de (S) :

$$(1)\quad [m_{01}(\overline{V}_1-\overline{V}_0)-m_{03}(\overline{V}_0-\overline{V}_3)]+[n_{02}(\overline{V}_2-\overline{V}_0)-n_{04}(\overline{V}_0-\overline{V}_4)]=A_0(\overline{V}_0-U_0),$$

où A_0 désigne la conductance qui lie le nœud zéro à un point de potentiel U_0.

Pour le réseau inférieur (I) que l'on considère comme alimenté par les conductances C et dont l'échelle des potentiels est très petite vis-à-vis de celle de (S) [les conductances (p, q) étant très grandes par rapport aux C], on a

$$(2)\quad [p_{01}(V_1-V_0)-p_{03}(V_0-V_3)]+[q_{02}(V_2-V_0)-q_{04}(V_0-V_4)]=-C_0\overline{V}_0+B_0(V_0-\varphi_0),$$

où l'on a négligé le terme $C_0 V_0$ devant $C_0\overline{V}_0$ et où B_0 représente une conductance réunissant le nœud à un point de potentiel φ_0.

Soit alors deux fonctions $\overline{V}(x, y)$ et $V(x, y)$ régies par le système d'équations :

$$(1')\qquad \frac{\partial}{\partial x}(m\overline{V}'_x)+\frac{\partial}{\partial y}(n\overline{V}'_y)=A\overline{V}+F=A\overline{V}-AU,$$

$$(2')\qquad \frac{\partial}{\partial x}(p\,V'_x)+\frac{\partial}{\partial y}(q\,V'_y)=-C\overline{V}+BV+G=-C\overline{V}+B(V-\varphi),$$

où m, n, p, q, A, B, C, F, G, sont des fonctions connues de x et y, on peut définir une représentation analogique de $\overline{V}(x, y)$ et $V(x, y)$ au moyen du montage précédent des réseaux (S) et (I) superposés, puisque (1′) et (2′) écrites sous forme de différences finies sont respectivement équivalentes à (1) et (2) en prenant $U=-(F/A)$ et $\varphi=-(G/B)$.

2. Applications. — *a*. États élastiques plans ou de révolution. — On a déjà montré [1] que la méthode des réseaux superposés permettait la représentation analogique d'une fonction biharmonique.

---

[1] Cf. *Détermination analogique des fonctions biharmoniques* (VIII[e] Congrès Int. de

On peut, de la même façon, résoudre les problèmes de tensions symétriques par rapport à un axe (problèmes de révolution), les équations à satisfaire sont :

$$\frac{\partial}{\partial r}(r S'_r) + \frac{\partial}{\partial z}(r S'_z) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial r}(r \Phi'_r) + \frac{\partial}{\partial z}(r \Phi'_z) = r S;$$

les conductances (m, n), (p, q) et C sont proportionnelles à la distance à l'axe du point milieu du brin qu'elles représentent pour les premières et du nœud pour les C; les A et B sont nulles.

b. Flexion des plaques élastiques. — Les équations (1') et (2') se présentent dans de nombreux problèmes de flexion des plaques élastiques :

b_1. *Plaques homogènes d'épaisseur constante.* — La déformation $w(x, y)$ satisfait à l'équation de Lagrange $\Delta\Delta w = Q/D$ [où $Q(x, y)$ est la charge répartie et D la rigidité] que l'on peut écrire sous la forme équivalente : $\Delta M = -Q$ et $\Delta w = -M/D$. Les conductances $m = n$, $p = q$, C seront prises constantes et B, nulle; on choisira les conductances A, m et n de façon que le potentiel U, constant, soit très grand par rapport aux potentiels $\overline{V}$ et de sorte que l'on puisse négliger $A_0\overline{V}_0$ devant $A_0 U$; les valeurs de A seront alors proportionnelles à $Q(x, y)$.

b_2. *Plaques anisotropes.* — L'équation de la déformation s'écrit dans ce cas :

$$(3) \qquad D_x w^{IV}_{x^4} + 2H w^{IV}_{x^2y^2} + D_y w^{IV}_{y^4} = Q,$$

où D_x, D_y, H représentent des coefficients de rigidité de flexion connus. L'équation précédente peut s'écrire

$$(4) \qquad mp V^{IV}_{x^4} + (mq + np) V^{IV}_{x^2y^2} + nq V^{IV}_{y^4} = ACU,$$

qui découle de

$$m\overline{V}''_{x^2} + n\overline{V}''_{y^2} = -AU \quad \text{et} \quad pV''_{x^2} + qV''_{y^2} = -C\overline{V}.$$

Les conductances m, n, p, q seront prises constantes mais de valeurs différentes et choisies de façon à identifier les équations (3) et (4); B est nulle et U est très grand devant V.

b_3. *Plaques homogènes d'épaisseur variable.* — La rigidité de flexion est alors une fonction connue $D(x, y)$ et l'on a

$$(5) \qquad D\Delta\Delta w + 2D'_x \frac{\partial}{\partial x}\Delta w + 2D'_y \frac{\partial}{\partial y}\Delta w + \Delta w\, \Delta D$$
$$= Q + (1 - \nu)[D''_{x^2} w''_{x^2} + D''_{y^2} w''_{y^2} - 2D''_{xy} w''_{xy}]$$

que l'on peut rapprocher du système (1'), (2') dans lequel on prendra $m = n$ $p = q$ constants, B nul, C égal à $1/\sigma$, et qui donne ainsi :

$$(6) \qquad \sigma\Delta\Delta V + 2\sigma'_x \frac{\partial}{\partial x}\Delta V + 2\sigma'_y \frac{\partial}{\partial y}\Delta V + \Delta\sigma\, \Delta V = \frac{AU}{mp}.$$

Mécanique d'Istambul. Août 1952 paru dans le *Bulletin S.F.M.*, n° 8, 1953) ; *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 44.

On choisira des conductances A proportionnelles au second membre de (5), mais il sera nécessaire de procéder par approximations successives, le deuxième terme étant *a priori* inconnu. On remarquera que cette complication disparaît lorsque la rigidité D est linéaire en x et y : A est pris proportionnel à $Q(x, y)$.

b_4. *Vibration des plaques.* — L'équation est du type $\Delta\Delta w - \lambda^4 w = 0$ que l'on peut comparer à $\Delta\Delta V - ACU = 0$ tirée de (1′) et (2′) en prenant $m = n$, $p = q$, C constants, B nul. On procède par approximations successives en choisissant à chaque expérience A proportionnel à la valeur de V déduite de l'expérience précédente ; la convergence détermine la valeur de λ *a priori* inconnue et qui caractérise la fréquence du mode de vibration.

b_5. *Plaques sur fondation élastique.* — L'équation s'écrit $\Delta\Delta w = (Q - kw)/D$ que l'on peut encore tenter de résoudre par approximations successives comme il a été indiqué en b_3 et b_4.

Dans une prochaine publication, on précisera la représentation analogique des conditions aux limites et l'on donnera des exemples de cas traités.

AÉRODYNAMIQUE. — *L'aile élancée : la première approximation modifiée.* Note (*) de M. **Jean Legras**, présentée par M. Joseph Pérès.

Le problème de la surface portante en écoulement subsonique peut s'étudier par un développement suivant les puissances du paramètre d'élancement. Il n'y a pas convergence au bord de fuite et il faut, suivant la technique de Lighthill, introduire une première approximation modifiée, qui permet le calcul d'une seconde approximation et présente de plus l'avantage d'améliorer l'approximation de Jones.

Nous nous limitons au cas d'une aile triangulaire plane, d'incidence i, étudiée en écoulement subsonique suivant les hypothèses de la surface portante. Soit c la profondeur, $\varepsilon = \beta/c$ le paramètre d'élancement, Ox_1y le plan de référence (Ox_1 parallèle à V_∞), $\Gamma_1(x_1, y)$ la répartition de circulation. La transformation $x_1 = cx$ transforme $\Gamma_1(x_1, y)$ en $\Gamma(x, y)$, fonction qui sera déterminée par l'équation fondamentale que nous mettrons sous la forme

$$(1)\qquad \frac{1}{2\pi}\oint_{-x}^{x}\frac{\partial\Gamma(x,\eta)}{\partial\eta}\,\frac{d\eta}{y-\eta} = V_\infty i - \frac{\varepsilon^2}{4\pi}\oint\oint_D \frac{\partial\Gamma}{\partial\xi}\,\frac{\pm\, d\sigma}{r[r+|x-\xi|]},$$

D est la transformée de la forme en plan de l'aile par $x_1 = lx$; les intégrales sont prises en partie principale au sens de Cauchy ; $r^2 = (x-\xi)^2 + \varepsilon^2(y-\eta)^2$ et le signe $\pm$ rappelle que nous devons prendre $+$ si $\xi < x$ et $-$ si $\xi > x$.

La méthode consiste à chercher une solution de la forme

$$(2)\qquad \Gamma(x, y) = \Gamma_0(x, y) + \varepsilon^2\Gamma^1(x, y) + \ldots,$$

Γ_0 sera la première approximation (on retrouve l'approximation de Jones),

(*) Séance du 1er mars 1954.

Γ^1 sera défini par une équation dont le second membre se comporte au voisinage de $x = 1$ comme

$$\frac{1}{2\pi}\left[\frac{\partial\Gamma}{\partial x}\right]_{x=1}\mathrm{Log}(1-x),$$

$\Gamma^1(x, y)$ devient infini quand $x = 1$ et la série (2) ne peut pas être convergente au voisinage du bord de fuite.

Suivant la technique de Lighthill, nous chercherons une solution de (1) par une représentation paramétrique

$$\Gamma = \gamma_0(x', y') + \varepsilon^2\gamma_1(x', y') + \ldots, \tag{3}$$

$$x = x' + \varepsilon^2 g(x', y') + \ldots, \tag{4}$$

$$y = y' + \varepsilon^2 h(x', y') + \ldots; \tag{5}$$

où nous supposerons que la transformation (4) conserve globalement le bord d'attaque, condition qui permet de calculer $g(x', y')$ en fonction de $h(x' y')$. L'équation qui définit $\gamma_1(x', y')$ contient encore au second membre des termes qui deviennent infinis lorsque x tend vers 1, mais nous pouvons maintenant disposer de $h(x', y')$ (qui intervient aussi au second membre) pour faire disparaître ces termes infinis et obtenir ainsi une solution $\gamma(x', y')$ finie au voisinage du bord de fuite. On conçoit ainsi la possibilité de construire une solution (3) convergente au voisinage de $x = 1$.

Posons $h(x', y') = f(y')\,\mathrm{Log}(1 - x')$, $f(y')$ sera solution de

$$\frac{1}{2\pi}\oint_{-1}^{1}\frac{\partial\gamma_0(1, \eta')}{\partial\eta}\,\frac{f(y') - f(\eta')}{y' - \eta'}\,\frac{d\eta'}{y' - \eta'} = -\frac{1}{2\pi}\left(\frac{\partial\gamma_0}{\partial x'}\right)_{x'=1},$$

équation qui s'étudie par le changement de variable $y' = x'\cos\theta$ et dont la solution est définie en fonction de θ par

$$f(y') = \mathrm{F}(\theta) = -\frac{4}{\pi^2}\left\{\cos\theta + \frac{1}{9}(\cos 3\theta - 2\cos\theta) + \frac{1}{25}(\cos 5\theta - 2\cos 3\theta + 2\cos\theta) + \ldots\right\}.$$

Introduisons la fonction auxiliaire

$$z(y') = 0{,}903\,y'\left\{0{,}808 - 0{,}052\left(\frac{y'}{x'}\right)^2 + 0{,}244\left(\frac{y'}{x'}\right)^4\right\}$$

la première approximation modifiée sera représentée par

$$\left\{\begin{aligned} &\Gamma(x, y) = \gamma_0(x', y') = 2\mathrm{V}_x\, i\sqrt{x'^2 - y'^2},\\ &x = x' - 4\frac{\varepsilon^2}{\pi^2}z(x')\,\mathrm{Log}(1 - x'),\\ &y = y' - 4\frac{\varepsilon^2}{\pi^2}z(y')\,\mathrm{Log}(1 - x').\end{aligned}\right. \tag{5}$$

Comparaison avec les résultats de la cuve électrique. — Il est vraisemblable que la première approximation modifiée intermédiaire indispensable pour la

seconde approximation [il suffit d'expliciter $\gamma_1(x', y')$] améliore la première approximation de Jones. Pour nous en rendre compte, nous avons comparé les deux approximations avec les résultats obtenus à l'O. N. E. R. A. par la méthode de la cuve électrique ([1]). Une première comparaison a permis de montrer que la répartition des tourbillons libres est très voisine d'une répartition elliptique et que nous obtiendrons une excellente approximation en remplaçant les expressions (5) par

$$\Gamma(x, y) = 2V_\infty i\,\theta_\varepsilon(x)\sqrt{x^2 - y^2}, \tag{6}$$

$\theta_\varepsilon(x)$ la solution de l'équation (4) où x est donné et sa détermination graphique est facile. La comparaison a ensuite porté sur la valeur de dC_z/di en fonction de l'allongement λ (lié au paramètre d'élancement par $\lambda = 4\varepsilon$). Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

	Allongement	1.	2.	3.	4.
$\left(\dfrac{dC_z}{di}\right)$	1re approximation de Jones	1,57	3,14	4,71	6,28
	1re approximation modifiée	1,35	2,51	3,58	4,55
	Résultats à la cuve électrique	1,30	2,24	2,93	3,42

Cette comparaison montre que la première approximation modifiée améliore les résultats obtenus par l'approximation de Jones. Cette amélioration n'est cependant pas encore suffisante.

AÉRODYNAMIQUE. — *Évolution du champ des vitesses tangentielles des écoulements hélicoïdaux dans les tuyaux.* Note de M. **Cahit Ozgur**, présentée par M. Joseph Pérès.

Un ventilateur hélicoïde entraîné par un moteur asynchrone refoule l'air dans un tuyau de section circulaire de diamètre $D = 0,40$ m. La longueur maximum du tuyau utilisée lors des essais est de 100 diamètres. En un point donné, l'inclinaison θ du vecteur vitesse avec l'axe est mesurée à l'aide d'un tube à trois ouvertures. Deux des extrémités faisant un angle de 20° entre elles sont reliées à un micromanomètre différentiel. La troisième, se trouvant au milieu est destinée à mesurer les pressions totales. Pour les mesures de pression statique, on a utilisé un tube de Pitot simple de petite dimension.

Les variations de l'inclinaison du courant à l'entrée de la canalisation se font, soit au moyen d'un distributeur à l'amont du ventilateur, soit en changeant la longueur du tuyau de refoulement.

Constatations. — L'exploration du champ des vitesses tangentielles a été effectuée au delà d'une distance de 5 D, comptée à partir du point A, ce qui est largement suffisant d'après nos expériences, pour que l'écoulement soit stable, les irrégularités dues au ventilateur étant amorties.

([1]) Voir *La Recherche Aéronautique*, n° 23, 1952.

Une fois l'écoulement stabilisé on constate, pour une rotation forte, une allure très proche du vortex ($V_T r = \text{const}$), V_T étant la vitesse tangentielle, sauf dans une petite zone au voisinage de l'axe où le fluide tourne en bloc (V_T/r)=const.

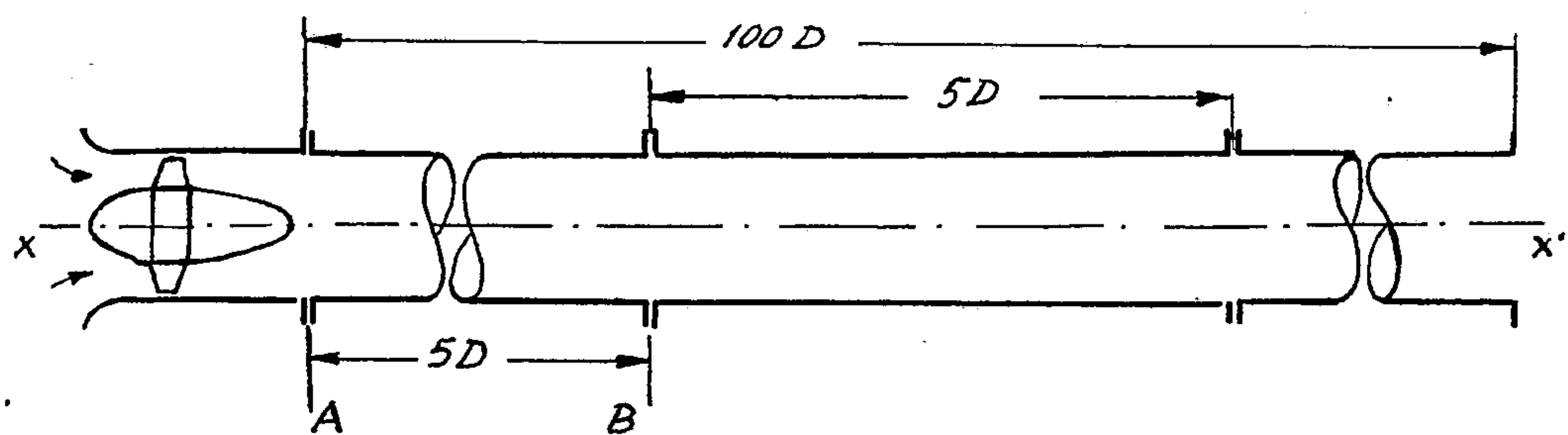


Fig. 1.

Entre ces deux zones existe une zone de transition. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'entrée les vitesses tangentielles diminuent en raison du frottement à la paroi et par ailleurs la courbe de répartition change d'allure.

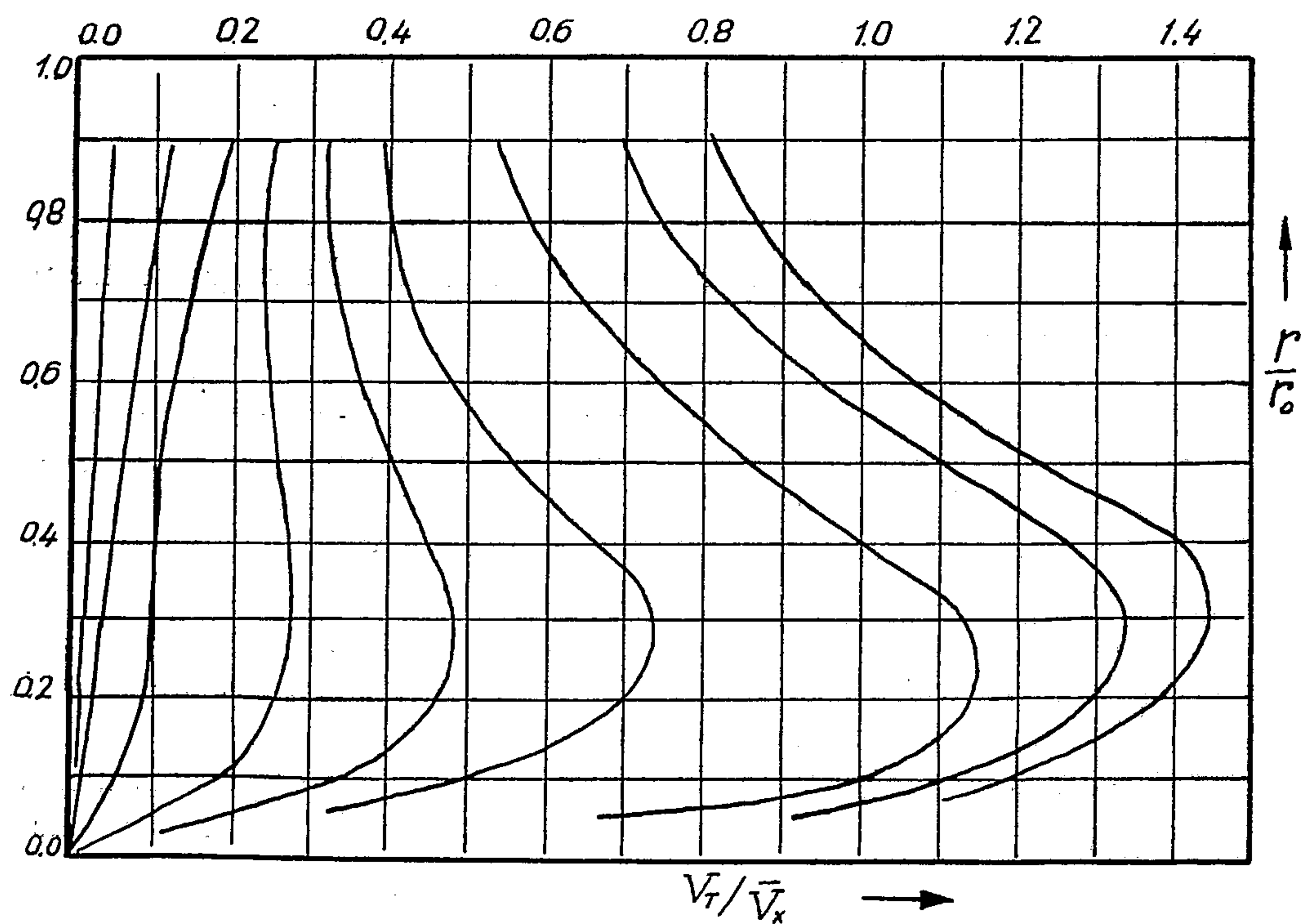


Fig. 2.

La zone centrale se développe ainsi que la zone de transition, aux dépens de la zone extérieure. Simultanément dans la zone extérieure la courbe expérimentale s'écarte de plus en plus de la répartition des vitesses théoriques de l'écou-

lement à potentiel. A partir d'une certaine distance la zone centrale occupe pratiquement la section entière.

Il est à remarquer que quelles que soient les conditions initiales à l'entrée et la distance du point considéré à l'entrée du tuyau (point A), un seul paramètre, l'inclinaison virtuelle de vitesse près de la paroi $V_T/\overline{V}_X$, $\overline{V}_X$ étant la vitesse moyenne axiale dans une section, suffit pour caractériser l'allure générale d'une de ces courbes. Pour les faibles rotations, même au début de la canalisation, nous n'avons plus de répartition de la forme vortex. C'est grâce à cette propriété que nous avons pu tracer une série de courbes, sur un même diagramme, courbes obtenues au cours de plusieurs séries d'essais effectuées dans des conditions différentes. Sinon nous aurions dû prolonger le tuyau jusqu'à 250 D pour obtenir toute une gamme de θ_0, l'inclinaison de vitesse près de la paroi, à partir de 36° jusqu'à l'obtention d'un écoulement pratiquement axial.

Comme on peut le constater sur la figure, pour θ_0 inférieur à 10° on peut admettre que le fluide tourne pratiquement en bloc, tandis qu'au dessus de 25° la loi de vortex seule peut donner la répartition de vitesse, d'une façon approchée, sauf dans la région centrale qui est sans intérêt.

ASTROPHYSIQUE. — *Mesure de la répartition d'énergie dans le spectre continu de six nébuleuses planétaires.* Note (*) de MM. **Daniel Barbier** et **Henri Andrillat**, présentée par M. André Danjon.

Nous avons mesuré, à l'Observatoire de Haute-Provence, la répartition d'énergie dans le spectre continu de six nébuleuses planétaires. Les spectres étaient obtenus avec un spectrographe à optique de quartz ouvert à F/2 monté sur le télescope de 80 cm; on plaçait le noyau de la nébuleuse en dehors de la fente. Les mesures ont été conduites suivant la méthode mise au point par l'un de nous ([1]) pour l'étude du spectre continu de la nébuleuse d'Orion.

On détermine pour chaque nébuleuse la pente du spectre continu $p=[d\log I/d(1/\lambda)]$, p_{vis} du côté bleu de la discontinuité de Balmer et p_{uv} du côté ultraviolet ainsi que la grandeur D de la discontinuité $\log I^-/I^+$, les intensités I^- et I^+ résultant de l'extrapolation linéaire jusqu'à 3 650 Å du spectre continu de part et d'autre de celle-ci. Les longueurs d'onde utilisables dans cette étude vont de 4 550 à 4 000 Å pour le visible et de 3 650 à 3 450 Å pour l'ultraviolet. Les recouvrements de raies empêchent dans le visible d'étendre le domaine des mesures; dans l'ultraviolet une discontinuité du fond continu apparaît d'après les mesures vers 3 450 Å qui pourrait être due à la recombi-

(*) Séance du 1er mars 1954.

([1]) D. Barbier, *Annales d'Astrophysique*, 7, 1944, p. 80.

naison des atomes d'hélium neutre sur le niveau $2p$ (grandeur en log de l'ordre de 0,03).

Les spectres sont étroits; leur exploration en est faite au microphotomètre avec une fente de très faible hauteur et par suite le grain de la plaque est une gêne sérieuse pour les mesures. Ce fait, joint à la faiblesse de l'intervalle spectral utilisé pour la détermination des pentes, limite sensiblement la précision de leurs mesures. La précision interne des valeurs D est de l'ordre de 0,05 pour un seul spectre.

Les mesures sont reportées dans les premières lignes du tableau.

N GC	6543.	6572.	6720.	6826.	7009.	7662.
Nombre de spectres	4	1	1	4	2	2
p_{vis}	−0,31	−0,55	–	−0,06	−0,45	−0,45
p_{uv}	−0,67	−1,00	–	−0,57	–	−0,53
D	0,98	0,79	0,77	0,61	0,82	0,81
$T_e(D)$	5 200	9 000	9 600	16 300	8 100	8 400
$T_e(p_{uv})$	7 700	5 100	–	9 200	6 300	9 900
$T_e(p_{uv} - p_{vis})$	14 000	13 300	–	10 300	–	?

Remarques. — N GC 6720 : le spectre du ciel nocturne empêche des mesures précises; N GC 7009 : basse sur l'horizon.

La théorie du spectre continu des nébuleuses a été faite par Lyman Spitzer et J. L. Greenstein [2] en tenant compte de l'émission d'un quantum par deux photons à partir de l'état métastable $2s$ de l'hydrogène. Un de leur résultats est que p_{vis} est sensiblement nul; en dehors de NGC 6826 nous obtenons des valeurs p_{vis} très appréciables qui pourraient peut-être s'interpréter par un effet d'absorption interstellaire. A l'aide des données de Spitzer et Greenstein (et pour $X = 0,32$), nous déterminons les températures électroniques : *a*. d'après la grandeur de la discontinuité; *b*. d'après p_{uv}; *c*. d'après p_{uv} corrigé de l'absorption interstellaire éventuelle c'est-à-dire en admettant que $p_{uv} - p_{vis}$ représente la pente vraie dans l'ultraviolet.

Les températures électroniques déduites des discontinuités sont les plus sûres du point de vue de l'observation. Aucun des deux systèmes de températures déduits des p_{uv} n'est en complet accord avec elles. Notons encore que, si l'on avait négligé l'émission par double photon, les températures électroniques obtenues d'après D auraient été nettement supérieures à celles données ici.

---

(2) *Ap. J.*, 114, 1951, p. 407.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Détermination de l'atome responsable de la raie jaune coronale* λ 5694,4. Note de Mme **Charlotte Pecker**, MM. **Donald E. Billings** et **Walter Orr Roberts**, présentée par M. André Danjon.

L'identification proposée par B. Edlén ([1]) de la raie jaune coronale, avec la transition $2s^2\,2p^2\,{}^3P_1 - {}^3P_0$ du Ca XV, a toujours été controversée.

De nombreux spectrogrammes, pris le 2 février 1950 par W. N. Fleming au coronographe de Climax, ayant une raie jaune particulièrement intense, nous avons essayé, sous les auspices de l'Office of Naval Research (U. S. A.), à partir de ces spectres :

1° de déduire le poids atomique de l'élément responsable de la raie;

2° de confirmer l'existence d'une raie coronale aux environs de λ 5446. Cette raie découverte par Waldmeier ([2]) semble appartenir au même groupe que la raie jaune;

3° de déduire du rapport de l'intensité de cette raie λ 5446 à la raie jaune, qu'il est possible de regarder λ 5446 comme issue de la transition ${}^3P_2 - {}^3P_1$ du Ca XV.

Ce travail semble prouver que l'identification d'Edlén est correcte.

A. *Profil de la raie jaune coronale.* — Nous avons fait au microphotomètre des enregistrements des régions spectrales voisines des trois raies coronales verte (λ 5303), rouge (λ 6374) et jaune (λ 5694). Les conditions expérimentales étaient les mêmes pour les trois raies, même distance du centre actif au bord du Soleil, même pouvoir de résolution.

Les profils de la raie jaune obtenus sont des profils larges de raie coronale. Ce sont aussi des profils très réguliers de forme Doppler. Les demi-largeurs des trois raies, après avoir été corrigées pour tenir compte du pouvoir de résolution, seront reliées à la température T de la région où elles se forment, et au poids atomique de l'élément responsable μ par

$$b = \frac{2\lambda}{c}\sqrt{\frac{2kT}{\mu m_0}\operatorname{Log}_e 2} = 7,16.10^{-7}\lambda\sqrt{\frac{T}{\mu}}.$$

L'identification des raies verte (Fe XIV) et rouge (Fe X) ne soulevant aucune controverse, on peut, des demi-largeurs de ces deux raies, déduire le rapport $T_{\text{vert}}/T_{\text{rouge}}$. Ce rapport étant très voisin de 1, nous pouvons supposer que les trois raies sont formées dans la même région active de la couronne. Cette hypothèse semble justifiée si l'on compare l'allure des cartes isophotes de cette région pour les trois raies.

(1) *Z. f. Ap.*, 22, 1942, p. 30.
(2) *Z. f. Ap.*, 29, 1951, p. 29.

En supposant la même température de formation pour les trois raies nous avons les résultats suivants :

		$b_{corrigé}$ (Å).	$\frac{b_{vert}}{b_{jaune}} \rightarrow \mu_{jaune}$.		$\frac{b_{jaune}}{b_{rouge}} \rightarrow \mu_{jaune}$.		$\frac{b_{vert}}{b_{rouge}} \rightarrow \frac{\mu_{rouge}}{\mu_{vert}}$.	
I.	vert....	0,93	0,77	38	1,05	40,5	0,81	0,95
	rouge...	1,15						
	jaune...	1,21						
II.	vert....	1,21	0,79	40	1,03	42	0,81	0,95
	rouge...	1,49						
	jaune...	1,53						

Dans la dernière colonne le rapport μ_{rouge}/μ_{vert} donne la précision des mesures faites, puisque

$$\mu_{vert} = \mu_{rouge} = 56.$$

Il semble donc que le poids atomique μ_{jaune} soit au voisinage de 40. Dans cette zone de poids atomiques nous trouvons le *calcium* (40,1) mais aussi *l'argon* (39,9), tous deux responsables d'autres raies coronales. Cette première étude nous permet de rejeter l'identification proposée par Shklovsky (3), le néon ayant seulement un poids atomique de 20,2.

B. *Étude de la raie* λ 5446,5 ± 0,3. — Nous avons mis cette raie en évidence sur de nombreux enregistrements de la région active. Son profil est très difficile à déterminer par suite de l'existence de deux fortes raies d'absorption très voisines (λ 5445,02 et λ 5446,93). Nous nous sommes bornés à établir la longueur d'onde de la raie, et le rapport de son intensité à celle de la raie jaune coronale.

Nous avons comparé les intensités sur des tracés faits l'un dans la région active, l'autre en dehors de cette région.

De quatre bons tracés de ces deux raies λ 5446 et λ 5694, nous avons trouvé un rapport moyen

$$\frac{I_{5694}}{I_{5446}} \simeq 1,6$$

alors que M. Waldmeier (2) trouvait une valeur de 6 pour ce rapport. I. S. Shklovsky (3) avait montré que si les deux raies étaient dues à deux transitions différentes du Ca XV, le rapport de leurs intensités devrait être de l'ordre de 1,05 à 1,53. Il semble donc que λ 5446 et λ 5694 sont respectivement dues aux transitions $^3P_2 - {}^3P_1$ et $^3P_1 - {}^3P_0$ du Ca XV. L'identification proposée par Eldén pour la raie jaune semble être exacte; il reste seulement à expliquer pourquoi les longueurs d'onde théoriques trouvées par R. H. Garstang (4),

(3) *Ann. Crimean Astro. Obs.*, 5, 1950, p. 86.
(4) *Ap. J.*, 115, 1952, p. 569.

pour ces deux raies, sont éloignées de nos deux longueurs d'onde expérimentales, et aussi comment ce haut potentiel d'ionisation de Ca XV (814 V) peut être atteint dans une région de la couronne où sont observées également les raies rouge (233 V) et verte (355 V).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le tenseur de Maxwell.* Note de M. **Serge Slansky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Sans changer les équations de champ de l'électromagnétisme classique, on peut remplacer le tenseur de Maxwell par un autre tenseur d'énergie-impulsion qui conduit à la même expression de la force de Lorentz, mais à une expression différente, et à certains points de vue plus satisfaisante, pour la répartition de l'énergie dans le champ.

L'expression habituelle du tenseur d'énergie-impulsion du champ électromagnétique, ou tenseur de Maxwell, peut s'écrire (les unités employées étant telles que $c=1$) :

$$M_r^s = \frac{1}{16\pi} g_r^s F^{ik} F_{ik} - \frac{1}{4\pi} F_{rk} F^{sk}. \tag{1}$$

Le tenseur F_{ik} représente le champ électromagnétique, et $g_r^s = 1$ si $r=s$ ou zéro si $r \neq s$.

L'expression (1) n'est pas la seule compatible avec les lois de l'électrodynamique classique, qui imposent seulement que la divergence du tenseur énergie-impulsion soit égale à la force de Lorentz. On peut donc remplacer le tenseur M_r^s par un autre tenseur T_r^s tel que l'on ait

$$T^s_{r,s} = M^s_{r,s} = F_{rk} J^k. \tag{2}$$

(J^k désigne le quadrivecteur courant, la dérivation par rapport à une coordonnée est représentée par une virgule suivie de l'indice correspondant à cette coordonnée). En introduisant le potentiel A_k et en tenant compte des relations

$$\begin{cases} F_{ik} = -F_{ki} = A_{i,k} - A_{k,i}, \\ F^{kn}{}_{,n} = 4\pi J^k; \qquad J^n{}_{,n} = 0, \end{cases} \tag{3}$$

on peut montrer que la condition (2) est satisfaite en prenant T_r^s de la forme

$$T_r^s = \frac{1}{8\pi}(A_k F^{ks}{}_{,r} - F^{ks} A_{k,r}) - \frac{1}{2} g_r^s A_k J^k + A_r J^s. \tag{4}$$

En effet, si nous calculons la divergence $T_{r,s}^s$ en tenant compte des relations (3), nous trouvons qu'elle vaut $T_{r,s}^s = J^s(A_{r,s} - A_{s,r}) = J^s F_{rs}$.

Nous pouvons aussi remarquer que la différence entre le tenseur T_r^s et le tenseur de Maxwell M_r^s est égale à la divergence d'un tenseur du troisième

ordre. En effet on peut montrer à partir des relations (1), (3) et (4) que

$$8\pi(T_r^s - M_r^s) = (A_l F^{ls})_{,r} - g_r^s (A_p F^{pq})_{,q} + 2(A_r F^{sq})_{,q} = N_{r,q}^{sl}$$

en posant

$$N_r^{sq} = g_r^q A_p F^{ps} - g_r^s A_p F^{pq} + 2 A_r F^{sq}.$$

On peut en déduire que les *tenseurs* T_r^s *et* M_r^s *sont intégralement équivalents* (bien qu'ils ne le soient pas toujours localement).

En principe, les expressions ([1]) et ([4]) du tenseur énergie-impulsion sont compatibles avec les lois fondamentales de l'électrodynamique classique (équations de Maxwell et force de Lorentz). L'introduction du potentiel A_k dans l'expression de T_s^r n'est pas en contradiction avec l'invariance de jauge des équations de Maxwell-Lorentz, car la divergence $T_{r,s}^s$ est bien invariante de jauge. D'un certain point de vue, l'expression ([4]) du tenseur T_r^s paraît représenter d'une façon plus satisfaisante la répartition de l'énergie dans le champ, car on obtient les propriétés suivantes :

1° *Pour une onde plane monochromatique, la densité d'énergie* T^{44} *est une constante.*

2° Dans le cas d'un champ statique, la densité d'énergie est nulle dans le vide (pour $J^k = 0$), d'où il résulte que *l'énergie électromagnétique est entièrement concentrée dans la matière électrisée* lorsqu'elle ne rayonne pas. On peut encore noter que, dans le vide, c'est-à-dire si $J^k = 0$, l'expression ([4]) devient équivalente à la partie réelle du tenseur d'énergie-impulsion qui s'introduit dans la théorie du photon de M. L. de Broglie, bien que les raisonnements développés ici soient en principe indépendants de toute hypothèse sur le photon ou les théories quantiques.

Remarquons enfin que, *alors que la trace* $M = M_s^s$ *du tenseur de Maxwell* ([1]) *est nulle, celle du tenseur* T_r^s défini par ([4]) *n'est pas nulle en général.* En effet on a :

$$T = T_s^s = \frac{1}{8\pi}(A_k F^{kr}{}_{,r} - F^{kr} A_{k,r}) - A_r J^r$$

$$= -\frac{1}{2} A_s J^s - \frac{1}{16\pi} F^{rs} F_{rs}.$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les problèmes non-résolus en théorie de particules élémentaires.* Note de M. **Shimon Yiftah**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'objet de cette Note est de sérier, non de résoudre, les problèmes non-résolus en théorie de particules élémentaires.

Examinons le tableau suivant rassemblant les propriétés actuellement connues de particules élémentaires.

Particule.		Symbole.	Masse.	Spin.	Famille.	États de charge.	Vie moyenne.	Mode de désintégration.
Photons		γ	~ 0	1	boson	0	–	–
Leptons	neutrino	ν	~ 0	1/2	fermion	0	–	–
	électron	e^-	m_e	1/2	»	$- +$	–	-
	positron	e^+	m_e	1/2	»			$e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$
Mésons-L	méson-μ	μ^-	210 m_e	1/2	»	$- +$	$2,1.10^{-6}$ s	$\mu^- \rightarrow e^- + 2\nu$
		μ^+	210 m_e	1/2	»		$2,1.10^{-6}$ s	$\mu^+ \rightarrow e^+ + 2\nu$
	méson-π	π^-	273 m_e	0	boson	$0 - +$	$2,6.10^{-8}$ s	$\pi^- \rightarrow \mu^- + \nu$
		$\pi^\pm$	273 m_e	0	»		$2,6.10^{-8}$ s	$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu$
		π^0	263 m_e	0	»		5.10^{-15} s	$\pi^0 \rightarrow 2\gamma$
Mésons-K	méson-τ	$\tau^\pm$	961 m_e		»	$- +$	10^{-9} s	$\tau \rightarrow 3\pi$
	méson-K	K^+	1 100 m_e?		fermion?	$+$	10^{-9} s	$K^+ \rightarrow \mu^+ +$ 2 neutres
	méson-χ	χ	?		?		10^{-9} s	$\chi \rightarrow \pi +$ 1 neutre
Nucléons	proton	P	1 836 m_e	1/2	fermion	$0 +$	12 m	$N \rightarrow P + e^- + \nu$
	neutron	N	1 838 m_e	1/2	fermion			
Hypérons		$\Lambda^\pm$, Λ^0	$\sim$2 200 m_e?			$0 - +$	10^{-10} s	$\Lambda^\pm \rightarrow N + \pi^\pm$; $\Lambda^0 \rightarrow P + \pi^-$

Puisqu'une théorie satisfaisante de particules élémentaires n'existe pas, il nous a paru intéressant et instructif de sérier les problèmes à résoudre comme suit :

1. *Le problème de définition.* — Avant de faire une théorie quelconque, il convient de répondre rigoureusement à la simple question : qu'est-ce qu'une particule élémentaire? On sait que dans des collisions énergétiques, presque toutes les particules peuvent se créer et l'on admet que si nous disposions des énergies suffisamment élevées, nous pourrions les créer toutes. Ceci complique mais rend plus important encore le problème de définition.

2. *Le problème de masse.* — Les lois de la Mécanique ondulatoire non relativiste et relativiste, ainsi que les lois de la théorie quantique des champs, sont indépendantes par rapport aux relations de masse entre les particules qu'elles traitent. Nous voyons d'après le tableau que le spectre de masses s'étale de zéro jusqu'à 2 200 m_e. Il est évident que la théorie ne pourra être satisfaisante que si elle tient compte et explique l'existence de ce spectre. Soulignons aussi comme un point secondaire, mais très bizarre, que si dans les nucléons la particule neutre est plus massive que la particule chargée, dans le cas de mésons π la particule chargée est plus massive que la particule neutre, ce qui paraît une dissymétrie très curieuse ($m_N > m_P$; $m_{\pi^0} < m_{\pi^\pm}$).

3. *Le problème des interactions.* — Nous voyons d'après le tableau que toutes les particules élémentaires connues se divisent en deux familles : les *fermions* et les *bosons*. Or si l'on considère toutes les particules élémentaires, d'un point de vue global, il devrait être possible de construire *une théorie générale des*

fermions et une *théorie générale des bosons*, trouver des liens entre les deux théories, amener ainsi dans *un même cadre théorique* toute la multitude des particules élémentaires et en donner une *description globale*. Il est admis actuellement que tous les fermions sont liés à des champs spinoriels et obéissent à la théorie de Dirac (ou à une généralisation pour de valeurs de spin supérieures à $1/2$), et que tous les bosons sont liés à des champs tensoriels (de rang 0, 1, ...) et obéissent à une équation du type $(\square - k^2)\Phi = 0$.

Mais si tant que l'on décrit des particules évoluant librement, dans le vide, la théorie paraît satisfaisante, le grand problème est *le problème des interactions*, car dès qu'on veut traiter des interactions, les divergences habituelles surgissent. On doit envisager l'interaction entre deux fermions (FF), entre un boson et un fermion (BF) et entre deux bosons (BB). L'interaction entre deux électrons ou entre deux nucléons (par exemple la production nucléonique des mésons π) est du type FF. L'interaction photon-électron (effet Compton), photon-nucléon (production photonique des mésons π) ou méson-nucléon sont du type BF. Il n'existe pas à l'heure actuelle des expériences traitant l'interaction BB.

4° *Le problème des antiparticules.* — Nous avons vu que l'on admet aujourd'hui que tous les fermions obéissent à la théorie de Dirac. Ceci veut dire que l'on doit aussi admettre l'existence des *antiparticules* ou des *antifermions* suivants : l'antineutrino, l'antiproton, l'antineutrinon, l'antiméson μ, etc. Or, ces antiparticules, si elles existent, n'ont pas encore été mis en évidence expérimentalement.

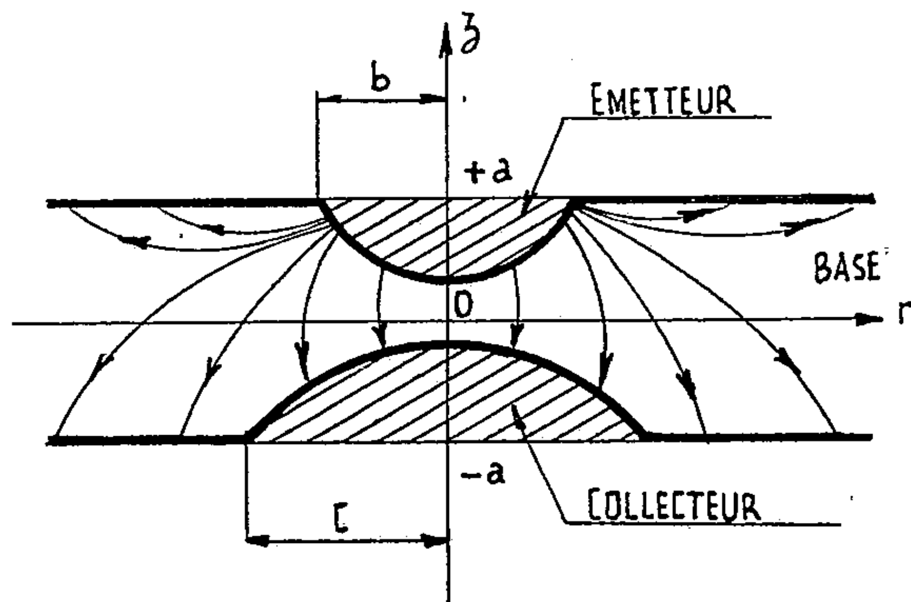
5° *Le problème de la charge.* — Le premier point concernant la charge est le fait inexplicable que toutes les particules élémentaires chargées ont la même valeur de charge, e, ce qui est très curieux. Un deuxième point qui est lié au problème des antiparticules est *la dissymétrie des états de charge*. Il n'est pas évident, et il est même assez bizarre, que les électrons ont deux états de charge, positif et négatif, les nucléons ont deux états de charge, positif et neutre, les mésons ont trois états de charge, positif, négatif et neutre, etc. De même notons *la dissymétrie des états stables* : négatif pour l'électron, positif pour le nucléon.

6° *Le problème du neutrino.* — Depuis que Pauli a suggéré l'existence du neutrino, pour tenir compte de la conservation de l'énergie et du moment angulaire en désintégration β, il n'a pas été mis en évidence expérimentalement. Les expériences récentes portant sur ce problème ne sont pas encore concluantes, de manière que l'existence du neutrino ne peut pas encore être considérée comme prouvée.

Ces remarques sommaires seront discutées d'une manière plus détaillée dans une autre publication.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Calcul du courant de recombinaison en surface dans le transistor à jonction obtenu par fusion.* Note de M. **Jacques Laplume**, présentée par M. Louis de Broglie.

Ce type de transistor est schématisé sur la figure 1. Contrairement au cas des transistors à jonctions planes, la recombinaison en volume est généralement négligeable devant la recombinaison en surface, le rapport surface libre/volume de base étant beaucoup plus grand. A cause de la recombinaison, la concentration des porteurs injectés décroît rapidement vers les bords, et la plaquette de base peut, sans grande erreur, être considérée comme infiniment étendue suivant la coordonnée r. Le système possède alors la symétrie de révolution autour de l'axe Oz.



Nous négligerons donc la recombinaison en volume. Les porteurs injectés dans la base se meuvent par diffusion. Dans ces conditions, leur concentration p est laplacienne. En coordonnées cylindriques, l'équation de Laplace est vérifiée par les fonctions du type

$$p=\sum_n \mathrm{K}_0(q_n r)\begin{cases} \mathrm{A}_n \sin q_n z, \\ \mathrm{B}_n \cos q_n z, \end{cases} \tag{1}$$

où K_0 est la fonction de Hankel d'ordre o.

Sur les surfaces libres de la base, le courant de diffusion $-\mathrm{D}(\partial p/\partial z)$ doit équilibrer le courant de recombinaison, qu'on admet proportionnel à p, le coefficient de proportionnalité *étant la vitesse de recombinaison* v. Par nature, p est partout positif dans la base. La composante suivant z du courant de diffusion est positive pour $z=+a$, négative pour $z=-a$. D'où les conditions aux limites :

$$\begin{cases} -\mathrm{D}\dfrac{\partial p}{\partial z}=vp, & z=+a, \\ \mathrm{D}\dfrac{\partial p}{\partial z}=vp, & z=-a. \end{cases} \tag{2}$$

La substitution de (1) dans (2) conduit aux équations : pour les termes sinus

(3) $$q_n = -\left(\frac{v}{D}\right)\operatorname{tg} q_n a,$$

pour les termes cosinus

(4) $$q_n = \left(\frac{v}{D}\right)\operatorname{cotg} q_n a.$$

Comme les fonctions $K_0(q_n r)$ décroissent d'autant plus rapidement avec r que q_n est plus élevé, on obtiendra une solution satisfaisante en général en limitant le développement (1) aux deux plus petites valeurs de q_n.

Nous écrirons donc :

(5) $$p = A\,K_0(q_1 r)\sin q_1 z + B\,K_0(q_2 r)\cos q_2 z,$$

où

(6) $$\frac{\pi}{2} < q_1 a < \pi, \qquad q_1 = -\left(\frac{v}{D}\right)\operatorname{tg} q_1 a,$$

(7) $$0 < q_2 a < \frac{\pi}{2}, \qquad q_2 = \left(\frac{v}{D}\right)\operatorname{cotg} q_2 a.$$

Restent encore à déterminer les deux constantes arbitraires A et B. Sur l'émetteur, et en particulier au point $z = a$, $r = b$, la concentration des porteurs p_0 est imposée par la tension appliquée à la barrière.

(8) $$p_0 = A\,K_0(q_1 b)\sin q_1 a + B\,K_0(q_2 b)\cos q_2 a.$$

Sur le collecteur, et en particulier au point $z = -a$, $r = c$, la concentration est pratiquement nulle, les porteurs étant très rapidement absorbés par la barrière collectrice.

(9) $$0 = -A\,K_0(q_1 c)\sin q_1 a + B\,K_0(q_2 c)\cos q_2 a.$$

De (8) et (9), on tire

(10) $$A = p_0\frac{K_0(q_2 c)\cos q_2 a}{\Delta},$$

(11) $$B = p_0\frac{K_0(q_1 c)\sin q_1 a}{\Delta},$$

avec

(12) $$\Delta = \sin q_1 a \cos q_2 a[K_0(q_1 b)\,K_0(q_2 c) + K_0(q_2 b)\,K_0(q_1 c)].$$

La concentration des porteurs est maintenant entièrement définie. Les courants de recombinaison sur les surfaces libres se calculent par la formule générale :

(13) $$J = \int 2\pi r v p\,dr, \qquad z = \pm a,$$

l'intégrale étant étendue de $r = b$ ou c à l'infini. En posant :

(14) $$f(u) = \frac{\pi}{2}\int_u^\infty u\,K_0(u)\,du = \frac{\pi}{2}u\,K_1(u),$$

on obtient sans difficulté pour le courant total de recombinaison :

$$(15)\qquad J_T = J(+a) + J(-a)$$
$$\doteq 4v\left\{ \frac{A}{q_1^2} \sin q_1 a [f(q_1 b) - f(q_1 c)] + \frac{B}{q_2^2} \cos q^2 a [f(q_2 b) + f(q_2 c)] \right\}.$$

OPTIQUE. — *Discussion d'un schéma général, applicable en particulier à la théorie de la formation des images d'objets partiellement cohérents.* Note (*) de M. **Pierre Dumontet**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur étudie un schéma mathématique susceptible d'applications dans de nombreuses méthodes d'observation utilisées en physique. Il l'utilise en particulier pour étudier la formation des images d'objets transparents dans le cas d'un éclairage partiellement cohérent.

1. *Problème général.* — On rencontre souvent, en physique, le problème suivant : on étudie expérimentalement une grandeur T(M) réelle ou complexe (M point d'un espace à k dimensions). Pour cela on observe S[M].T[M] (S[M] signal connu) à travers un appareil d'observation (filtre linéaire $\mathcal{F}$: réponse percussionnelle R(M), gain G[Ω]) qui fournit la réponse D(M); un détecteur $\mathcal{D}$, supposé quadratique, donne l'indication $I[M] = |D[M]|^2$ (si $\mathcal{F}$ transmettait S.T sans déformation la méthode donnerait $|T|^2$). *Exemple :* ($k = 1$), T(M) est la résistance, à l'instant M, d'un circuit électrique variable, S(M) est une intensité connue et ($\mathcal{F} + \mathcal{D}$) un voltmètre quadratique donnant le carré de la tension S.T. En fait, à côté du signal certain S(M), existe toujours un signal parasite aléatoire ou « bruit » B(M) (je suppose l'espérance mathématique E{B} nulle; soit C(M) la fonction de corrélation du bruit supposé stationnaire en M). En présence de B, I(M) devient $\mathcal{I}[M] = I[M] + I'[M]$. Je vais étudier la moyenne E{I'[M]} de l'erreur sur I(M) due à B. E{I'[M]} dépend de B et non de S.

On trouve pour E{I'[M]} et sa transformée de Fourier $i[\Omega]$

$$(1)\qquad E\{I'[M]\} = \int_{M_1}\int_{M_2} R[M - M_1]\, R^*[M - M_2]\, T[M_1]\, T^*[M_2]\, C[M_1 - M_2]\, dM_1\, dM_2$$

et

$$(2)\qquad i[\Omega] = \int_{\Omega_2} E[\Omega, \Omega_2]\, t[\Omega_2]\, t^*[\Omega_2 - \Omega]\, d\Omega_2,$$

avec

$$(3)\qquad E[\Omega, \Omega_2] = \int_{\Omega_1} G[\Omega_1]\, G^*[\Omega_1 - \Omega]\, D[\Omega_1 - \Omega_2]\, d\Omega_1,$$

où t et T, d'une part, D et C d'autre part, sont respectivement transformées

(*) Séance du 15 février 1954.

de Fourier l'une de l'autre. D est la densité dans le spectre de $E\{|B|^2\}$. Souvent, S(M) sera lui-même issu d'un filtre linéaire $\mathcal{F}'$, [R', G'] (par exemple un amplificateur sélectif), B(M) étant le bruit qui résulte à la sortie de $\mathcal{F}'$ d'un bruit à corrélation microscopique appliqué à l'entrée de $\mathcal{F}'$; alors, à un facteur constant près, on a $D = |G'|^2$.

2. *Premier exemple d'application : Étude de la variation, au cours du temps, d'une résistance* T(M) ($M = t =$ temps). — Pour des facilités de montage, on opère en courant alternatif : S(M) est une intensité $e^{2\pi i\nu_0 t}$. B(M) est le bruit de fond issu d'un filtre $\mathcal{F}'$ que le signal traverse avant d'être appliqué à T. $\mathcal{F}$ est un amplificateur accordé attaqué par la tension $T(S+B)$. (1), (2), (3) négligent le bruit propre de $\mathcal{F}$; il serait facile de le rajouter.

3. *Deuxième exemple. Images d'objets partiellement cohérents* : 1° Le schéma précédent s'applique si l'on peut assimiler les systèmes optiques employés à des filtres linéaires. C'est une approximation commode, couramment utilisée, mais dont la justification peut conduire à des limitations importantes. Le schéma étudié se transpose alors comme suit : un système optique $\mathcal{F}'$ (condenseur) forme l'image d'une source plane incohérente, macroscopiquement uniforme, située dans un plan P_0, sur le plan P où se trouve l'objet caractérisé par sa transparence T(M). Dans cet exemple S est nul et B(M) représente l'amplitude au point M (de P) dans l'image de la source. $\mathcal{F}$ est le système optique d'observation. Tout se passe, pour $\mathcal{F}$, comme si on observait l'objet B(M) T(M)); l'intensité dans l'image définitive est $E\{I'[M]\}$. La source étant incohérente, on a $D = |G'|^2$. C(N) caractérise la cohérence dans l'éclairage de l'objet ([1]). Dans le cas du problème optique envisagé, la formule (1) avait d'ailleurs déjà été indiquée par Hopkins ([2]).

On remarque que (1), (2), (3) se réduisent aux formules connues pour un objet cohérent (|C| constant) ou incohérent (D constant). (2) et (3) fournissent des résultats généraux intéressants qui n'apparaissent pas dans (1).

2° D'après les propriétés de la diffraction, il existe deux domaines bornés $(\mathcal{G})$ et $(\mathcal{G}')$ du plan des fréquences Ω tels que G soit nul pour Ω extérieur à $(\mathcal{G})$ et (G') nul pour Ω extérieur à $(\mathcal{G}')$; $(\mathcal{G}')$ dépend des pupilles du condenseur; $(\mathcal{G})$ de celles du système d'observation;

3° On établit alors les propriétés suivantes de $E[\Omega, \Omega_2]$:

a. $E[\Omega, \Omega_2]$ est, quel que soit Ω_2, sûrement nul pour tous les points Ω extérieurs à un certain domaine borné $(\mathcal{C})$;

b. $E[\Omega, \Omega_2]$ est sûrement nul pour tous les points Ω_2 extérieurs à un domaine

---

([1]) F. Zernicke, *Physica*, 5, 1938, p. 785; A. Blanc-Lapierre et P. Dumontet, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1005.

([2]) H. H. Hopkins, *Proceedings of the Royal Society*, série A, n° 1093 (août 1951), 208, p. 263 et n° 1130 (mai 1953), 217, p. 408.

borné ($\mathcal{E}$) et aussi pour tous les points Ω_2 extérieurs au domaine $(\mathcal{E})_\Omega$ déduit de ($\mathcal{E}$) par la translation $\vec{\Omega}$;

c. Si $D[\Omega]$ est constant dans ($\mathcal{G}'$) [ce qui aura sûrement lieu si $|G'[\Omega]|^2$ est constant] et si ($\mathcal{G}'$) contient ($\mathcal{G}$), on peut affirmer qu'il existe un domaine ($\mathcal{H}$) de Ω_2 tel que $E[\Omega, \Omega_2]$ soit indépendant de Ω_2 pour Ω_2 contenu dans ($\mathcal{H}$).

4° Les propriétés de E entraînent les conséquences suivantes :

a. $E\{I[M]\}$ ne contiendra jamais de fréquences extérieures à ($\mathcal{C}$). ($\mathcal{C}$) n'est autre que la « bande passante » intervenant dans l'imagerie incohérente.

b. Les fréquences Ω_2 de T extérieures à ($\mathcal{E}$) ne participent pas à la formation de l'image.

c. Si $D[\Omega]$ est constant sur ($\mathcal{G}'$), si ($\mathcal{G}'$) contient ($\mathcal{G}$) et si, de plus, l'objet n'a pas de fréquences extérieures à ($\mathcal{H}$), tout se passe comme si l'objet était incohérent.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Nouveaux résultats sur la structure des oxydes de cuivre hydratés*. Note de M[lle] **Christiane Ott**, présentée par M. Jean Cabannes.

On a spécialement étudié l'influence de l'anion associé au métal dans le sel utilisé pour la préparation des oxydes de cuivre hydratés. On a ainsi pu mettre en évidence l'existence de cinq types de corps.

En précipitant un sel cuivrique par un corps basique [1], on obtenait des produits soit verts, correspondant à des hydrates d'hydroxydes, soit bruns, correspondant à des hydrates d'oxydes. Nous avons poursuivi ce travail et avons été conduite à la remarque suivante : quatre cas se sont présentés en utilisant, comme sel de départ, le sulfate, le chlorure, le nitrate ou l'acétate cuivrique.

1° Précipités obtenus à partir de sulfate cuivrique et de potasse, d'ammoniaque, d'ammoniac gazeux, d'hexaméthylènetétramine, de nitrite de sodium ou d'α-picoline. L'enregistrement thermogravimétrique présente deux paliers, assez étendus en général, le premier au voisinage de 100°, le deuxième au voisinage de 550°.

a. Au premier correspondent des corps verts, donnant lieu à quatre bandes d'absorption infrarouge :

une vers 3280 cm^{-1} probablement due à des groupements OH associés;

une vers 3390 cm^{-1} probablement due à de l'eau;

deux vers 3555 et 3580 cm^{-1} dues à des groupements OH libres.

b. A la température du deuxième palier correspondent des corps bruns à noirs qui donnent une ou deux bandes d'absorption infrarouge dans la

(1) Ch. Ott, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2224.

région 3330-3480 cm^{-1}, probablement dues à de l'eau, à l'exclusion de groupements OH.

2° Cas des précipités obtenus à partir de chlorure cuivrique et de potasse, d'ammoniaque, d'hexaméthylènetétramine, de nitrite de sodium, d'α-picoline ou de diéthylaniline. On trouve encore deux paliers sur les courbes de thermolyse, le premier au voisinage de 100°, correspondant à des corps verts, le deuxième au voisinage de 350°, correspondant à des corps bruns à noirs. L'étude de ces corps par spectrographie d'absorption infrarouge conduit aux résultats suivants :

a. Les corps verts produisent trois bandes d'absorption :

une vers 3310 à 3320 cm^{-1} probablement due à des groupements OH associés;

deux à 3355 et 3445 cm^{-1} probablement dues à de l'eau.

Ces corps ne contiennent plus de groupements OH libres.

b. Les corps bruns à noirs produisent deux bandes d'absorption vers 3345 et 3445 cm^{-1} vraisemblablement dues à de l'eau.

3° Cas des précipités obtenus à partir de nitrate cuivrique et d'ammoniaque, d'hexaméthylènetétramine ou de potasse. Sur les courbes de thermolyse, on ne trouve plus qu'un palier, plus ou moins horizontal, vers 100°, avant le palier final de l'oxyde. Le corps obtenu à cette température est bleu-vert et donne lieu à deux ou trois bandes d'absorption infrarouge :

une vers 3550 cm^{-1}, correspondant à des groupements OH libres;

une ou deux dans la région 3432-3470 cm^{-1} dues à de l'eau.

Ces corps ne contiennent plus de groupements OH associés, mais seulement des groupements OH libres.

4° Cas des précipités obtenus à partir d'acétate cuivrique et d'ammoniaque ou de potasse. La courbe de thermolyse présente un palier, non rigoureusement horizontal, en particulier pour le corps préparé à l'aide de potasse, vers 100°, suivi d'une perte d'eau d'abord rapide, puis lente, le point d'inflexion, vers 180°, pouvant s'accompagner d'un petit palier qui ne correspondrait qu'à un oxyde très faiblement hydraté. Le corps séché vers 100° est de teinte turquoise et présente deux bandes d'absorption infrarouge

une vers 3 000 cm^{-1} due soit à des groupements OH liés, soit à de l'eau;

une vers 3565 cm^{-1} due à des groupements OH libres.

Il semble probable que nous arrivons ici à un hydroxyde pratiquement anhydre.

Remarques. — *a*. Il faut noter la facile décomposition des précipités obtenus à partir du nitrate et de l'acétate cuivriques. On doit, pour ces deux derniers, opérer à froid et avec précautions. Nous avons rencontré en particulier beaucoup de difficultés dans la précipitation de l'hydroxyde de cuivre à partir de l'acétate cuivrique et de la potasse.

b. Lorsqu'on enregistre de nouveau, après un certain temps, le spectre

d'absorption infrarouge du corps brun obtenu dans le premier cas, on constate l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la région des groupements OH libres et parfois d'une bande dans la région des groupements OH liés. En chauffant de nouveau ces corps à leur température de préparation initiale, et reprenant immédiatement leurs spectres d'absorption, on constate la disparition de ces bandes. Il semble donc qu'il y ait une certaine réversibilité entre les deux formes. Ce phénomène n'a été mis en évidence que dans le premier cas.

c. Les précipités retiennent des quantités très importantes d'anions résistant à des lavages prolongés. Anions ou bien adsorbés, ou bien constituant des sels basiques. Ceci est à considérer pour les corps obtenus à partir du sulfate et du chlorure cuivriques.

d. En raison de la proximité des bandes d'absorption infrarouge dues à l'eau et aux groupements OH associés, il est souvent difficile de donner une interprétation sûre, et nous avons indiqué celle qui nous paraît la plus probable. Une meilleure conclusion pourrait être donnée, sans doute à l'aide des composés deutérés.

e. Les résultats ont été indiqués en faisant abstraction des bandes faibles qui apparaissent parfois dans le spectre.

En résumé, en versant une base dans un sel cuivrique, on peut obtenir toute une série de corps et l'on voit l'importance primordiale de l'anion associé, et donc de l'état de dissociation du sel de départ dans cette préparation. Il faut remarquer que l'on ne peut espérer aboutir à l'hydroxyde anhydre que dans un cas bien particulier.

RADIOGRAPHIE. — *Exploration interne sans destruction des matériaux mixtes.* Note de M. Noël L. Lebrec, présentée par M. Albert Caquot.

Il était très difficile de vérifier la constitution de matériaux mixtes qui comprennent deux ou plusieurs constituants résistants, le plus souvent enveloppés par l'élément le plus abondant.

En particulier on ne pouvait, après construction, définir la position et la section des armatures internes du béton armé.

La présente communication expose un mode expérimental permettant de connaître l'assemblage interne de ces matériaux mixtes sans les altérer.

Les sources radioactives disponibles sous la forme d'isotopes émettent des rayons γ très pénétrants, et elles sont actuellement utilisées pour inspecter les soudures métalliques dans la construction industrielle.

Il m'est apparu que l'absorption des rayons γ étant différente à la fois en raison des épaisseurs et des nombres atomiques des divers matériaux, il devait être possible d'obtenir des radiographies correctes d'éléments

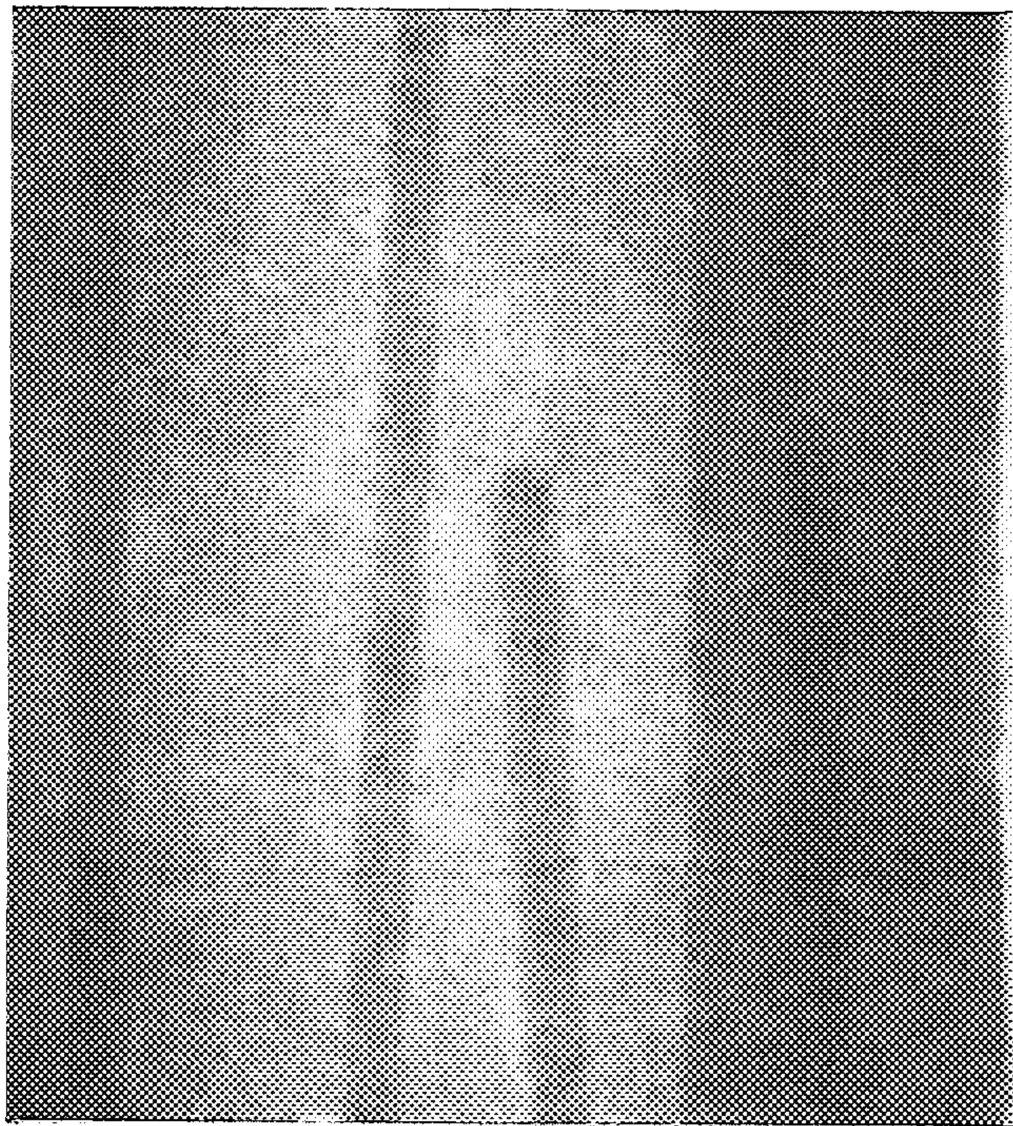


Fig. 1. — Iridium 192.

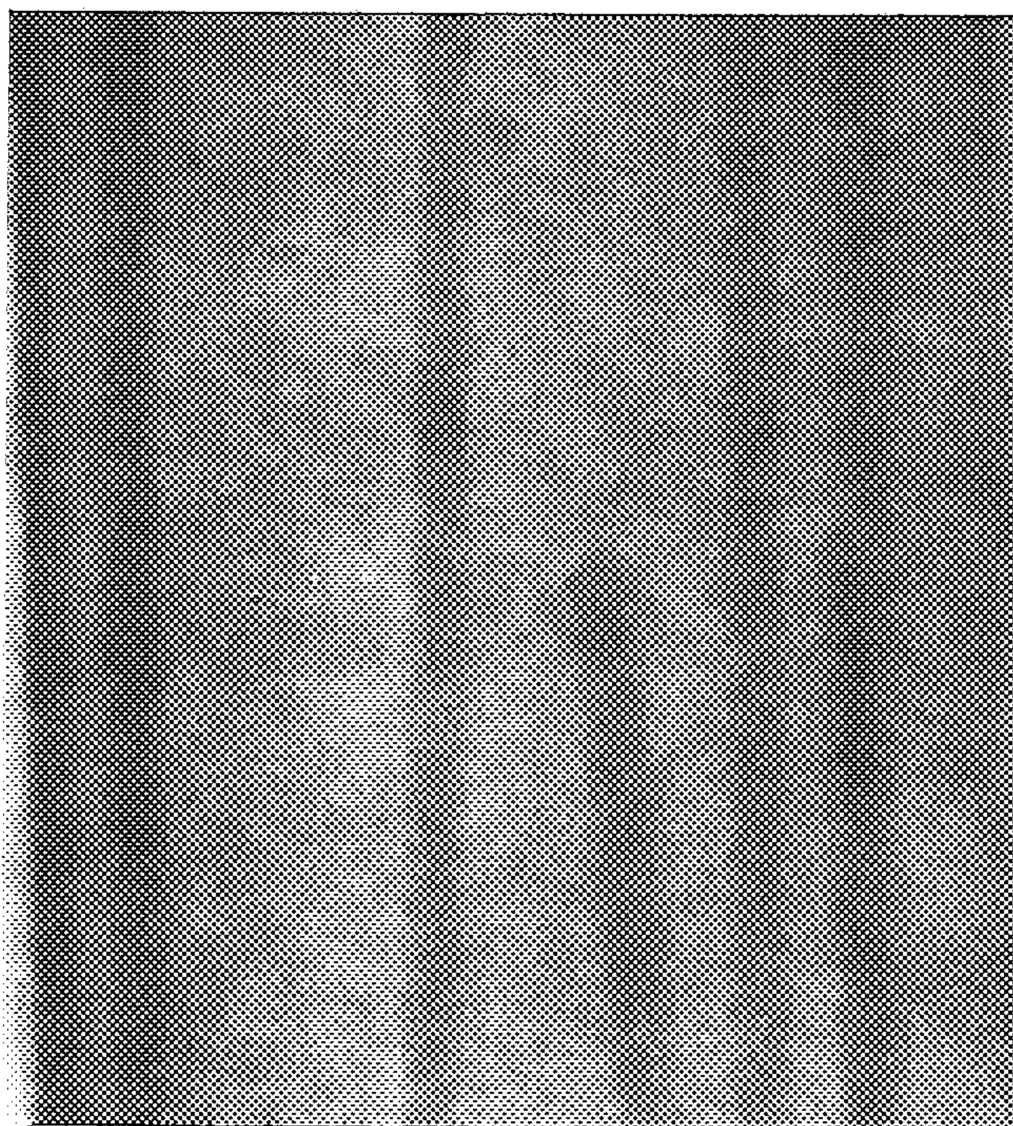


Fig. 2. — Cobalt 60.

volumineux des constructions en matériaux mixtes en utilisant ces nouvelles sources de rayonnement pendant un temps de pose suffisant.

Avec l'aide de l'Ingénieur en chef des fabrications d'armement J. Marchal, et de son adjoint M. A. Chamisse j'ai pu soumettre, les 27 et 28 janvier dernier, au laboratoire de Satory, une pièce en béton armé à l'action du rayonnement de deux isotopes, et obtenir des radiographies remarquables.

Le béton apparaît comme un milieu transparent, enveloppant les barres d'acier qui se détachent nettement en noir sur le film photographique.

La pièce prismatique de béton armé expérimentée avait comme dimensions extérieures en centimètres : $13 \times 13 \times 30$.

Elle a été soumise au rayonnement de la source active, le petit tube la contenant étant placé dans un volume de plomb ayant une masse de 3 kg environ avec une protection au minimum de 4 cm en toutes directions, la source étant à 50 cm du béton armé.

Une fenêtre conique permettait de diriger le flux.

Le rayonnement de la première source, le radio-iridium 192 de période 70 jours, d'énergie 0,6 MeV fut utilisé pendant une pose de 2 h et donna la radiographie de la figure 1.

Celui de la deuxième source le radio-cobalt 60 de période 2 000 jours environ, d'énergie 1,3 MeV fut utilisé pendant une pose de 3 h et donna la radiographie de la figure 2.

Ainsi dès les premières expériences le résultat escompté a été obtenu.

Le dispositif opératoire très simple peut être utilisé sur place dans tous les édifices et la mise en batterie de la source et de son protecteur est facile puisque l'ensemble pèse 3 kg environ.

Il est donc pratiquement utilisable pour la vérification interne des structures mixtes dans les édifices et ouvrages d'art quelle que soit l'épaisseur à traverser puisque l'on peut disposer et de la puissance de la source, et du temps de pose ainsi que de la nature du film et de son enveloppe protectrice.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Réalisation d'un accélérateur linéaire d'électrons à rassemblement préliminaire.* Note de M. **Moreno Papoular**, présentée par M. Louis de Broglie.

On décrit un dispositif de groupement des électrons immédiatement avant leur entrée dans le tube accélérateur. Ce dispositif a été expérimenté sur un accélérateur de 1 MeV environ. Il a permis d'augmenter de 100 % la proportion des électrons qui atteignent cette énergie, tout en conservant au spectre énergétique une forme satisfaisante.

1. L'accélérateur utilisé pour expérimenter le principe du groupement

préliminaire des électrons, que nous avons étudié dans une Note précédente (¹) possède des caractéristiques voisines de celles de l'appareil décrit par P. Grivet (²) et J. Vastel (³) : fréquence nominale : 3 000 Mc/s; puissance crête : 500 kW; 100 impulsions/s d'une durée de 1 μs chacune; longueur utile : 60 cm; énergie communiquée à l'électron de phase constante (45° en avant de la crête de l'onde H. F.) : 850 keV; courant injecté : 45 μA; débit moyen de sortie : 2 μA.

La distribution des énergies de sortie de cet appareil a été étudiée à l'aide d'un spectromètre à déviation magnétique, étalonné avec une source indépendante de H. T. continue connue. Le spectre apparaît sur un oscilloscope avec les énergies en abscisse et les débits électroniques en ordonnée. Des photographies caractéristiques en sont données ci-dessous. Les spectres s'étendent essentiellement dans la bande de 0,9 à 1,1 MeV avec un maximum de débit vers 1,05 MeV. Ces résultats sont corroborés par la mesure directe des valeurs de Hρ du système déviateur du spectromètre. Enfin, on vérifie que l'interposition, sur le trajet du faisceau, d'un écran d'aluminium pur de 0,6 mm d'épaisseur ne change pratiquement rien à la forme du spectre d'énergie. Or, la formule de Feather : R (g/cm²) = 0,54 E (MeV) — 0,16 montre qu'un tel écran intercepte tous les électrons d'énergie inférieure à 0,6 MeV environ.

2. L'accélérateur qui vient d'être décrit a été muni d'un dispositif de groupement des électrons par modulation de vitesse entre le canon et l'entrée du tube accélérateur. Ce dispositif, reproduit schématiquement figure 1, comprend un guide d'onde coudé GC terminé par un piston mobile P, et qui joue le rôle d'une cavité résonante excitée, à travers le trou T (diamètre 20 mm), par le générateur de puissance M qui alimente le tube accélérateur A. Le faisceau issu du canon C traverse le guide GC en un point où le champ électrique est maximum; mais les électrons ne subissent l'action de ce champ que dans un espace de rassemblement R limité à une longueur de 10 mm environ par deux tubes cylindriques coaxiaux de laiton. La modulation de vitesse ainsi réalisée se transforme en modulation de densité dans l'espace de glissement G (310 mm de longueur). La fréquence de résonance du guide GC est déterminée par la position du piston mobile P et l'enfoncement de la vis V. L'amplitude de la tension appliquée au rassembleur est contrôlée par l'atténuateur N. Sa phase peut être modifiée par un léger déplacement de la fréquence de résonance, la variation d'amplitude étant compensée par l'atténateur N.

3. Les essais ont été menés de la façon suivante : la tension du rassembleur

(¹) M. Papoular, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 789.

(²) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 809.

(³) *Ann. Radioélectricité*, n° 27, (IV), janvier 1952.

étant réduite à zéro, on cherche à obtenir, à l'aide des réglages dont on dispose, le spectre le plus étroit possible, avec l'énergie et le débit maxima. Un exemple en est donné par la figure 2. Puis, laissant inchangés tous les

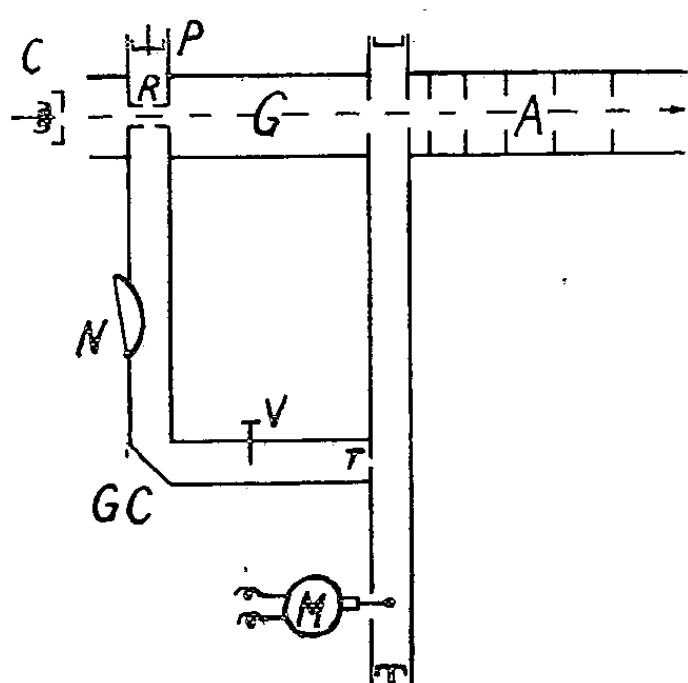


Fig. 1.

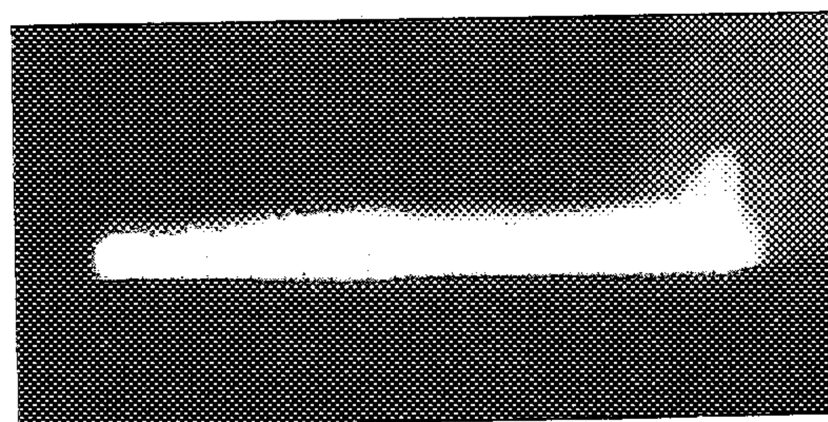


Fig. 2.

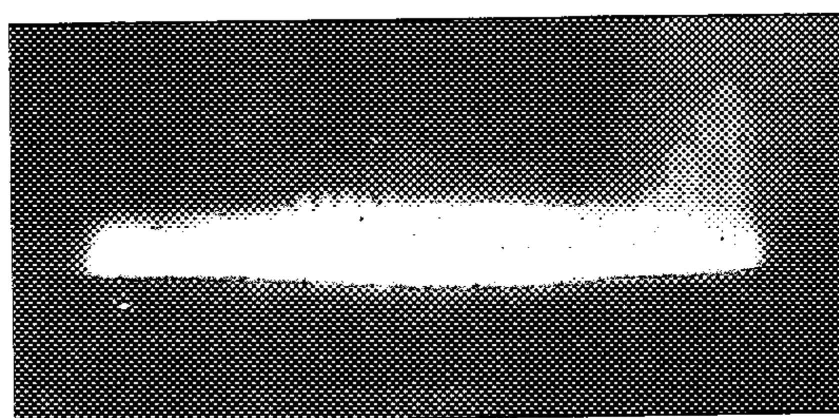


Fig. 3.

paramètres de l'accélérateur proprement dit, on règle ceux du rassembleur de façon à obtenir le spectre optimum. C'est ainsi que la figure 3 représente le spectre de la figure 2 amélioré par un groupement adéquat. On peut voir que la hauteur des pics est doublée sans que la finesse du spectre n soit diminuée. La mesure du débit de l'accélérateur confirme les résultats de l'observation des spectres. Des améliorations du même ordre ont pu être obtenues avec des spectres centrés sur des énergies inférieures.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Variation des fonctions d'onde de l'électron à l'intérieur du noyau. Application aux transitions* β. Note (*) de M. **Roger Nataf**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie l'influence des variations calculées dans la Note (I) sur le calcul des éléments de matrice des transitions β :
1° pour les transitions permises (ou interdites de forme « unique »);
2° pour les transitions interdites à forme non unique.

1° *Transitions permises.* — La probabilité de transition par unité de temps

(*) Séance du 1er mars 1954.

est donnée par :

$$(1) \qquad P = \frac{1}{4\pi}\sum_x g_x^2 \sum_{M'}\left(\left|\int \psi_f^* \Omega_x \psi_i g_0 g_0^\nu\right|^2 + \left|\int \psi_f^* \Omega_x \psi_i f_{-2} f_{-2}^\nu\right|^2\right),$$

$\sum_{M'}$ est relative à toutes les valeurs possibles du nombre quantique magnétique du noyau final, $\sum_x$ aux deux interactions T, avec $\Omega_T = \beta\vec{\sigma}$, et S (ou V ?), avec $\Omega_S = \beta$ (ou $\Omega_V = 1$), qui interviennent. g_0^ν, f_{-2}^ν sont les fonctions radiales du neutrino analogues à g_0, f_{-2} de l'électron [*cf* (I)]. En général f^ν, g^ν vérifient le système d'équations différentielles :

$$\frac{d}{dr}\begin{pmatrix} f^\nu \\ g^\nu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\varkappa - 1}{r} & -q \\ q & -\frac{\varkappa + 1}{r} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} f^\nu \\ g^\nu \end{pmatrix}$$

pour le neutrino d'énergie q; les solutions sont des fonctions de Bessel d'indice demi-entier. En particulier :

$$(2) \qquad f_0^\nu = \frac{q}{\sqrt{\pi}}\frac{qr}{3}\left(1 - \frac{1}{10}q^2 r^2 + O(r^4)\right) = g_{-2}^\nu; \qquad g_0^\nu = \frac{q}{\sqrt{\pi}}\left(1 - \frac{q^2}{6}r^2 + O(r^4)\right) = -f_{-2}^\nu.$$

Comme $q \sim 1$ et $R \sim 10^{-2}$, les variations de g_0^ν, f_{-2}^ν à l'intérieur du noyau sont très faibles $< 1/1000$.

Les variations de g_0, f_{-2} résultant de (5) et (6) de (I) sont plus importantes surtout pour Z élevé [1].

En prenant $g_0 g_0^\nu$ et $f_{-2} f_{-2}^\nu$ constants, on obtient l'expression habituelle de P avec $(q^2/\pi)(g_0^2 + f_{-2}^2)\left|\int \psi_f^* \Omega_x \psi_i\right|^2$.

Pour l'émission β, les variations de $g_0 g_0^\nu$ et $f_{-2} f_{-2}^\nu$ quand r varie de zéro à R, dépendent de W. Nous donnons dans le tableau II leurs variations relatives maxima entre $r = R$ et $r = 0$; les maxima sont obtenus pour $W = W_0 \to q = 0$ de sorte que ces variations ρ_0, $\rho_{-2} \# \rho$ sont *celles des fonctions électroniques* (celles de g_0^ν, f_{-2}^ν sont toujours négligeables d'ailleurs);

$$(3) \qquad \rho = \frac{1}{6}(WR + 3a)^2 - \frac{2a}{15}(WR + 3a),$$

le terme $\mp(2aR/15)$ étant négligeable.

Nous donnons ρ pour les cas extrêmes des transitions : ${}^{32}_{15}P \to {}^{32}_{16}S$ et ${}^{210}_{83}RaE \to {}^{210}_{84}Po$; la deuxième n'est pas une transition permise, mais g_0, f_{-2} interviennent aussi dans le calcul de la probabilité de transition. On voit que

(1) M. Yamada (*Progr. Théor. Phys.*, 10, 1953, p. 215) a fait une étude analogue à la nôtre suivant une méthode différente.

l'approximation usuelle est justifiée pour les noyaux légers ([2]) mais ne le semble pas pour les noyaux lourds.

a. Cependant, d'après le modèle en couches, le nucléon qui subit la transition a, dans ce cas un moment orbital élevé, au moins dans l'état initial ou final : les contributions à $\int \psi_f^* \Omega_x \psi_i \ldots$ proviennent surtout de la région voisine de la surface du noyau, $\psi_i \psi_f$ étant très petit au voisinage de $r = 0$. L'approximation usuelle se trouve ainsi justifiée.

Transition.	W_0.	a.	R en 10^{-2}.		ρ.	
$^{32}_{15}P \rightarrow ^{32}_{16}S$	4,32	$5{,}85 \cdot 10^{-2}$	1,175	0,987	$+\frac{0{,}68}{100}$	$\frac{0{,}62}{100}$
$^{210}_{83}RaE \rightarrow ^{210}_{84}Po$...	3,34	$30{,}65 \cdot 10^{-2}$	2,18	1,83	$\frac{12}{100}$	$\frac{12}{100}$

[pour les valeurs de R et ρ même convention que dans (I)].

b, D'ailleurs, pour Z élevé, $WR \leqslant 3a$, de sorte que ρ ne dépend pratiquement pas de W (ni de R). Dans la cas de l'émission, la forme du spectre n'est donc pas affectée. Le facteur correctif est sensiblement le même pour l'émission β^+ et la capture, le terme principal de ρ étant en a^2. On a le même résultat pour les spectres à forme unique (interdits d'ordre n avec $\Delta J = n + 1$), où interviennent aussi les fonctions radiales $g_1, f_{-3}, \ldots, g_n, f_{-n-2}, \ldots$. Mais ce résultat n'est plus valable pour les spectres à forme non unique (interdits d'ordre n avec $\Delta J = n$) comme on va le voir pour $n = 1$.

2° *Transitions interdites d'ordre* 1 ; $\Delta J = 0, 1$ (oui). — A côté d'intégrales comme celles de (1) il en intervient d'autres dans l'expression de P où $g_0 g_0^v$, $-f_{-2} f_{-2}^v$ sont remplacés par : $[(f_0/r) g_0^v]$, $[-f_{-2}(g_{-2}^v/r)]$, ou $[-g_0(f_0^v/r)]$, $[(g_{-2})/r] f_{-2}^v$, ou $g_1 g_0^v$, $-f_{-3} f_{-2}^v$ ces derniers varient peu. Les variations de g_{-2}^v/r, f_0^v/r sont négligeables, celles de f_0/r et $(g_{-2})/r$, données par (5) et (6) de (I) en fonction de $x = (r/R)$.

Il en résulte les variations relatives η_0, η_{-2} entre la surface ($x = 1$) et le centre ($x = 0$) du noyau : $\eta \pm (R/15a)$ avec

$$\eta = \frac{1}{5} - \frac{WR}{15a} + \frac{1}{10}(WR + 3a)^2 \qquad (4)$$

avec les mêmes approximations que dans (I).

Les variations sont donc importantes ~ 20 % dans tous les cas.

^{32}P : $\eta_0 = 0{,}160$, $\eta_{-2} = 0{,}134$,

pour $W = W_0$ et avec la valeur $r_0 = 1{,}43 \cdot 10^{-13}$ cm.

^{210}RaE : $\eta_0 = 0{,}287$, $\eta_{-2} = 0{,}278$,

([2]) Sauf cependant pour les spectres très énergiques $W_0 \sim 25$.

Pour les noyaux légers, η varie sensiblement avec W; les différentes intégrales correspondant à un même Ω'_X sont *multipliées par des facteurs différents dépendant de* W (q^2, q, etc.), ce qui modifierait les expressions usuellement admises. *Seul l'argument* (*a*) *justifie les formes théoriques usuelles*; pour faire une correction, il faudrait introduire à côté des éléments de matrice nucléaires en $\int \Omega'_X$, d'autres en $\int \Omega'_X (r/R)^2$ également mal connus.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du phosphore sur l'effet Kirkendall-Smigelskas dans les couples cuivre-laiton*. Note (*) de M. **André Accary**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans une précédente Note [1] nous avons étudié l'effet de la concentration sur la diffusion dans les couples cuivre-laiton. La présente Note a pour objet l'étude de l'influence, sur cette diffusion, de l'impureté phosphore, à l'aide des variations de l'effet Kirkendall-Smigelskas [2].

Nous avons préparé des cuivres contenant de 0,015 à 1 % de phosphore et des laitons à 35 % environ de zinc contenant 0,015 et 0,060 % de phosphore. Ces alliages ont été obtenus par fusion au four à induction, sous argon, en creuset de graphite; ensuite ils ont été homogénéisés.

A l'aide de ces alliages nous avons réalisé des éprouvettes en soudant sous pression à 600° sous vide une plaquette de laiton entre deux plaquettes de cuivre. Nous avons repéré les interfaces cuivre-laiton à l'aide de marqueurs constitués par des grains de poudre de molybdène.

Nous avons réalisé trois types d'éprouvettes :

Type I : cuivre au phosphore-laiton pur;

Type II : cuivre pur-laiton au phosphore;

Type III : cuivre au phosphore-laiton au phosphore.

Nous avons déterminé au microscope, à 1/100e de millimètre près, la distance des marqueurs d_0 après soudure et nous avons soumis les éprouvettes à un chauffage de diffusion pendant 240 h à 800°, en tube scellé. Nous avons alors déterminé à nouveau la distance d des marqueurs après diffusion.

Dans tous les cas, les marqueurs se sont déplacés vers le laiton et l'amplitude de leur déplacement a pour valeur

$$\Delta = \frac{1}{2}(d_0 - d).$$

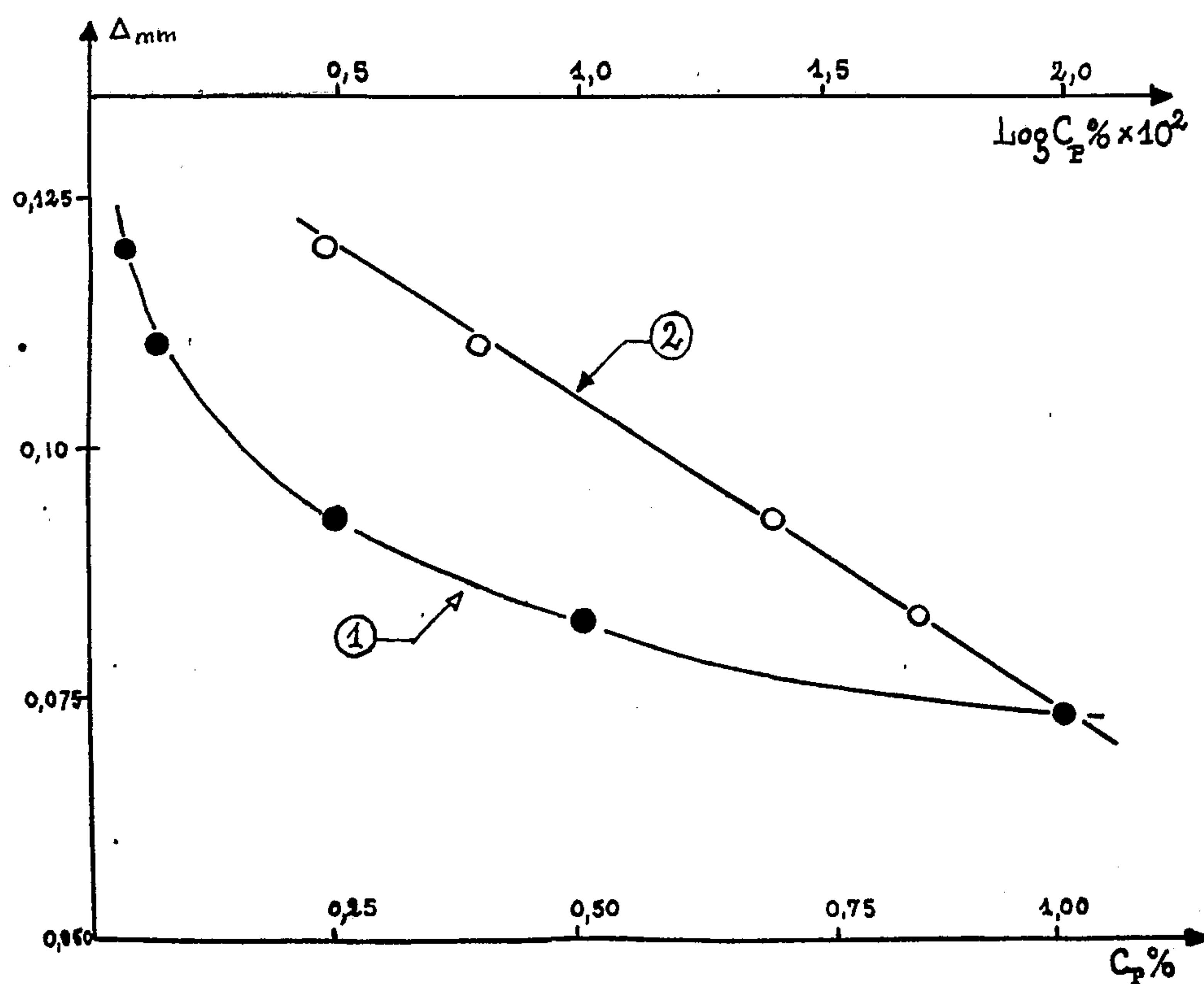
Les résultats relatifs aux éprouvettes du type I sont représentés par la

(*) Séance du 1er mars 1954.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2502.

(2) A. D. Smigelskas et E. O. Kirkendall, *T. A. I. M. E.*, 171, 1947, p. 130.

courbe n° 1. Celle-ci montre que l'effet Kirkendall-Smigelskas décroît quand la teneur du cuivre en phosphore croît.



Variation du déplacement des marqueurs. — *Courbe* n° 1 : en fonction de la concentration en phosphore. *Courbe* n° 2 : en fonction du logarithme de la concentration en phosphore.

La courbe n° 2, étant une droite, montre que, dans ce cas, le déplacement Δ des marqueurs est lié à la concentration C du cuivre en phosphore par une relation de la forme

$$\Delta = A + B \log C.$$

Les résultats relatifs aux éprouvettes des types II et III sont les suivants :

Type II.	P (%)........	0,015	0,06
	Δ (mm).......	0,07	0,08
Type III.	P (%)........	0,015	0,06
	Δ (mm).......	0,08	0,08

Ils montrent que, si l'on introduit du phosphore dans le laiton, l'effet Kirkendall-Smigelskas est constant, que le cuivre contienne ou non du phosphore. On constate que la valeur du déplacement est égale, aux erreurs d'expérience près, à celle que l'on observe pour 1 % de phosphore dans le cuivre seul (cette teneur étant la limite de solubilité).

D'autre part, l'examen microscopique des éprouvettes polies électrolytiquement n'a pas révélé de porosités visibles.

L'effet Kirkendall-Smigelskas étant dû à l'excès du coefficient de diffusion du zinc sur celui du cuivre (³), les résultats ci-dessus montrent que la présence de phosphore tend à égaliser ces deux coefficients de diffusion. Si l'on admet que l'excès de la quantité de zinc diffusant vers le cuivre sur la quantité de cuivre diffusant vers le laiton est compensé par un flux de lacunes, le phosphore provoquerait le phénomène constaté en diminuant la mobilité de ces lacunes.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la variation du* pH *avec la dilution.*
Note de M. **Alfred Eliahu Simchen**, présentée par M. Louis Hackspill.

On déduit, pour dpH/dpC, une formule de laquelle ont disparu les coefficients de condensation, et qui généralise les expressions plus anciennes. Les lois classiques du pH d'hydrolyse permettent de prévoir le signe de dpH/dpC, mais ne sont plus valables aux grandes dilutions.

La variation du pH avec la dilution de solutions aqueuses peut être approchée de deux manières : 1° pour les solutions de substances qui peuvent subir des condensations sous l'influence d'ions hydrogène (ou hydroxyle) on dispose d'une relation établie en 1942 par M. Byé (¹); 2° pour les substances qui, par dilution, entrent en réaction avec l'eau, il existe des formules où figurent, à côté du pH et de la concentration [C], les constantes de dissociation des substances produites par l'hydrolyse, et celle de l'eau (²). En considérant une substance C qui peut exister, selon le pH, sous deux formes A et B, de degrés de condensation α et β, et en définissant un *coefficient de partage* γ de C entre A et B, de façon que $\gamma[C] = \alpha[A]$, $(1-\gamma)[C] = \beta[B]$, on aboutit à une relation

$$[H^+]^m [C]^{a-b} \frac{\gamma^a}{(1-\gamma)^b} = K \frac{\alpha^a}{\beta^b} = \text{const.}, \tag{1}$$

où a, m, b sont les coefficients stœchiométriques de l'équation chimique



$$aA + mH^+ \rightleftharpoons bB;$$

et K est sa constante d'équilibre.

Par différentiation logarithmique suivie de passage à la notation cologarithmique on en déduit :

$$\frac{d\text{pH}}{d\text{pC}} = \frac{1}{m}(b-a) + \frac{2,3026}{m}\left(\frac{a}{\gamma} + \frac{b}{1-\gamma}\right)\frac{d\gamma}{d\text{pC}}. \tag{2}$$

(³) L. S. Darken, *T. A. I. M. E.*, 175, 1948, p. 185.

(¹) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9, 1942, p. 360, et *Ann. Chim.*, 20, 1945, p. 463.

(²) S. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry*, 2ᵉ éd., 1947, New-York, D. van Nostrand, éd., p. 984-989, équat. (213), (216) et (222).

Observons que $a\alpha = b\beta$; les cas particuliers $a = \beta$, $\alpha = b$ et $\alpha = b = 1$, ont été traités ailleurs ([3]), ([4]). Les coefficients de condensation, α et β, ont disparu de l'expression finale ([2]). La relation de Byé ([1]) apparaît comme cas particulier lorsque le dernier terme de (2) s'annule, ce qui n'a pas toujours lieu ([4]).

Lorsque la dilution n'est pas accompagnée de changement du degré de condensation, $a = b$ et $\alpha = \beta$, la formule de Byé ([1]) donne $d\text{pH}/d\text{pC} = 0$ qui n'est pas confirmée par l'expérience. L'équation (2) donne

$$\frac{d\text{pH}}{d\text{pC}} = \frac{2,3026}{m}\left(\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{1-\gamma}\right)\frac{d\gamma}{d\text{pC}} \tag{2'}$$

qui prend le signe de $d\gamma/d\text{pC}$. Pour la variation du pH d'hydrolyse on obtient à partir des relations classiques ([2]), selon le cas :

I. Acide faible, base forte........... $\dfrac{d\text{pH}}{d\text{pC}} = -\dfrac{1}{2}$

II. » fort, base faible........... $\dfrac{d\text{pH}}{d\text{pC}} = +\dfrac{1}{2}$

III. » faible, base faible.......... $\dfrac{d\text{pH}}{d\text{pC}} = 0$

Avec les nombres tirés des mesures de H.-E. Brown et J. A. Cranston ([5]) qui donnent le pH de sels divers à des concentrations variables, nous avons calculé, pour le domaine de concentrations de pC 1 à 3, les pentes $d\text{pH}/d\text{pC}$ dont une partie est présentée dans le tableau suivant; la dernière ligne du tableau donne l'intersection avec pH 7,07 de l'extrapolation de la droite qui représente la variation du pH en fonction de la dilution, dans le domaine envisagé, en supposant que la pente ne change pas.

Sel...	$NaHSO_4$.	$BeSO_4$.	$Al_2(SO_4)_3$.	$K_2Cr_2O_7$.	NH_4Cl, NH_4NO_3.	CH_3CO_2Na.	$(COONa)_2$.	KCN.
$\dfrac{d\text{pH}}{d\text{pC}}$....	0,88	0,68	0,39	0,41	0,98	−0,63	−0,64	−0,51
pC_f....	7,55	6,99	10,1	8,92	3,96	4,4	4,87	10,2

Le signe des pentes est donc correctement prédit par les formules classiques ([2]), mais il n'en est pas de même de leur grandeur absolue; car le bisulfate de sodium se comporte d'une manière analogue aux électrolytes faibles.

Comme il est improbable que les courbes représentant la variation de pH en fonction de la dilution, *coupent* la droite de neutralité, pH = 7,07, elles ne peuvent pas être des droites. Elles doivent donc s'approcher de pH 7,07 d'une manière asymptotique pour une dilution infinie.

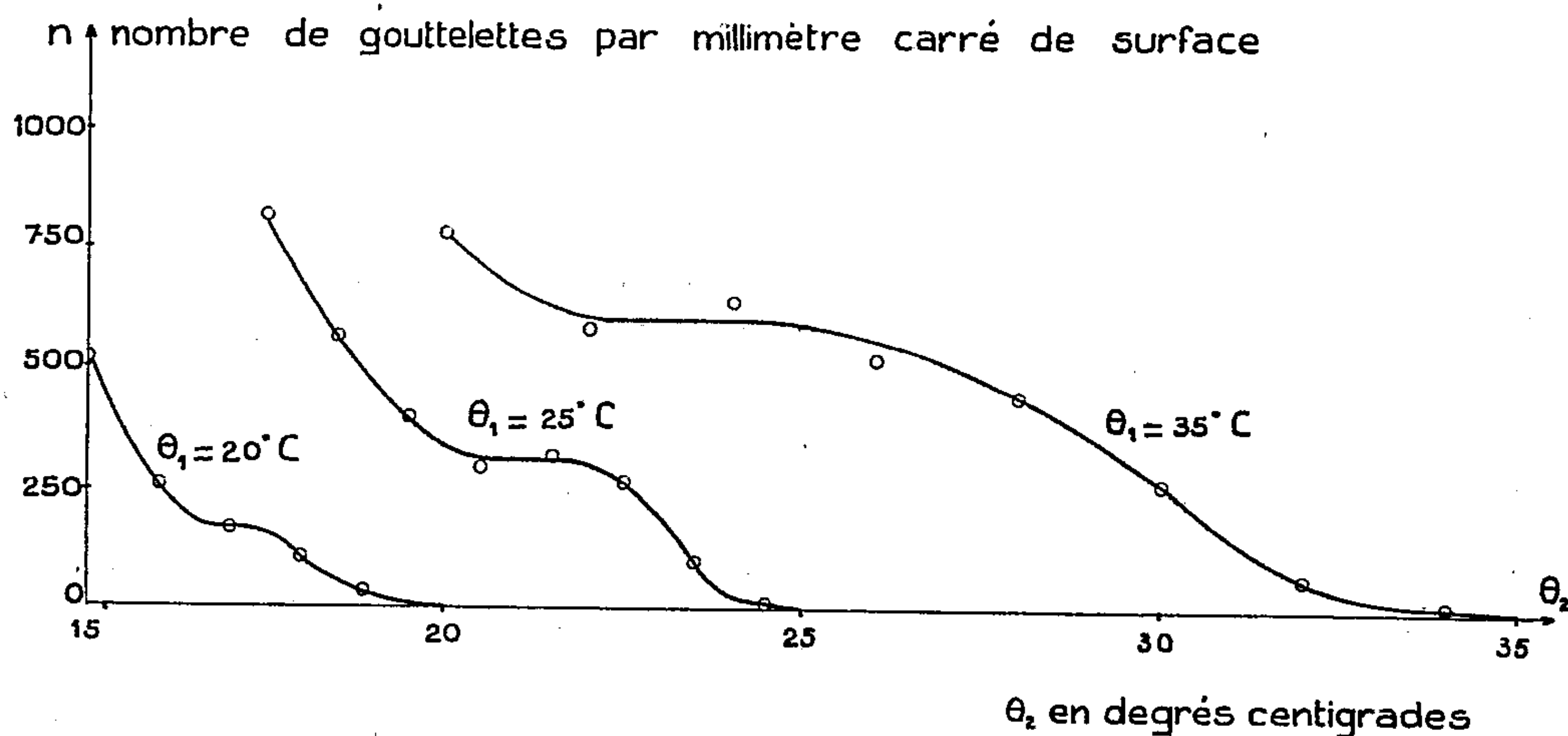
([3]) J. FAUCHERRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 20, 1953, p. 1117.

([4]) A. E. SIMCHEN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 977.

([5]) *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 1455 et *J. Chem. Soc.* (London), 1940, p. 578.

ÉTATS DE SURFACE. — *Condensation de la vapeur d'eau sur la paraffine solide* II. *Résultats statistiques*. Note (*) de M. **André Brin**, présentée par M. Eugène Darmois.

La surface de la paraffine solide (point de fusion entre 60 et 62° C) est à la fois maintenue à la température θ_2 et mise rapidement en contact avec la vapeur saturante à la température θ_1. Les gouttelettes qui apparaissent sont immédiatement photographiées (1). Une plus longue exposition de la surface à la vapeur, les deux températures θ_1 et θ_2 étant fixées, ne provoque pas l'apparition de nouvelles gouttelettes. Les gouttelettes grossissent avec une rapidité qui croît avec l'écart de température $\theta_1 - \theta_2$, et par fusionnement on aboutit finalement à une buée composée de quelques grosses gouttelettes.



Les gouttelettes sont dénombrées et l'on détermine le nombre n de gouttelettes par millimètre carré de surface. Si l'on refait cette expérience, pour une valeur de θ_1 donnée et pour différentes valeurs de la température θ_2, décroissante, on détermine n en fonction de θ_2. Les points représentatifs de n relatifs à une expérience ne sont pas toujours placés de façon régulière; par contre, si l'on effectue la moyenne des résultats obtenus pour une dizaine d'expériences identiques on obtient des courbes régulières (*fig.*) (2).

Ces courbes ont sensiblement la même allure : lorsque la température θ_2 est

(*) Séance du 1er mars 1954.

(1) A. Brin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1022.

(2) Il n'a pas été possible de prolonger les courbes correspondant aux températures $\theta_1 = 35°C$ et $\theta_1 = 25°C$ au delà de 30 et de 17°C, la croissance des gouttelettes étant alors trop rapide et des fusions s'opérant entre gouttelettes voisines avant que l'on n'ait pu prendre une photographie.

peu inférieure à θ_1, il y a très peu de gouttelettes sur la surface. Pour des écarts $\theta_1 - \theta_2$ plus grands, le nombre de gouttelettes est plus grand; la courbe présente un palier puis s'élève de nouveau.

L'existence du palier sur ces courbes, particulièrement net sur les courbes $\theta_1 = 35°$ C et $\theta_1 = 25°$ C, peut s'interpréter en supposant l'existence de deux types de germes : un premier type de germes préexistants et se développant les premiers pour les plus petites valeurs de l'écart $\theta_1 - \theta_2$; un deuxième type de germes se développant pour des écarts plus grands et correspondant peut-être aux fluctuations de densité de la vapeur d'eau au voisinage de la surface.

Les gouttelettes qui se forment en premier sont souvent liées au relief de la surface, visible au microscope : les irrégularités de la surface se comportent comme des germes du premier type. Des molécules polaires doivent se trouver dans la paraffine, malgré sa pureté et les précautions prises pendant la confection de la couche. Ces molécules polaires peuvent probablement constituer également des germes du premier type. Ces germes se développent successivement pour des valeurs de plus en plus élevées de la sursaturation de la vapeur d'eau au voisinage de la surface; en général les germes qui se sont développés au cours d'une expérience se développent au cours des expériences suivantes, effectuées à une température θ_2 plus basse, mais un certain nombre peuvent ne pas reparaître dans une ou plusieurs de ces expériences.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la pulvérisation cathodique des électrolytes fondus.* Note de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une Note précédente [1], nous avions fait allusion à la pulvérisation des sels fondus par l'étincelle anodique et nous indiquions que nous n'avions pas observé ce phénomène limité semblait-il aux électrolytes dissous.

En réalité, c'est qu'il existe un seuil d'intensité au-dessous duquel aucune pulvérisation cathodique des sels fondus, à la pression atmosphérique, n'a effectivement lieu; mais à partir d'une certaine intensité, voisine de 20 mA, le régime de l'étincelle change brusquement et, en même temps, se produit la pulvérisation du sel fondu.

Dans une zone de transition s'étalant dans les cas étudiés de 17 à 23 mA, le régime est instable, l'étincelle passant du régime I sans pulvérisation au régime II accompagné de pulvérisation, puis revenant au régime I et ainsi de suite avec une fréquence de deux à cinq changements par seconde.

Au delà de 23 mA, le régime II est installé d'une façon stable et la pulvérisation a lieu comme dans le cas des solutions aqueuses, mais avec un débit de brouillard nettement moindre. Dans le régime I, la région cathodique de

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1031.

l'étincelle a une forme bulbaire, elle n'émet pas le spectre métallique du cation. Dans le régime II, la région cathodique prend la forme en griffe que nous avions déjà signalée à propos de la pulvérisation des solutions aqueuses. Elle émet un spectre intense du cation. Le passage de I à II se traduit aussi par une variation sensible de l'intensité, de l'ordre de 2 mA, liée à une variation de la résistance de l'étincelle, plus faible d'environ 10 % dans le régime II que dans le régime I.

Le seuil existe pour tous les électrolytes étudiés, mais sa valeur n'est pas indépendante de leur nature, ni de la distance entre la surface du sel fondu et l'électrode extérieure. Par exemple, avec NaOH fondue, à 328° C (F 318° C), le régime instable transitoire entre I et II s'étale de 18 à 23 mA pour une distance des électrodes de 4 mm. Avec NO_3Ag fondu, à 222° C, le régime instable s'étale de 16 à 20 mA pour le même écartement des électrodes. Mais si l'on réduit l'écartement des électrodes à 2 mm, les valeurs limites du régime instable deviennent nettement plus élevées, de 24 à 29 mA.

Ainsi, ces premières expériences permettent de conclure à l'existence de la pulvérisation par l'étincelle anodique des électrolytes fondus sous une forme assez voisine de celle que l'on observe en solution aqueuse : comme dans ce cas, on voit s'élever un fin brouillard accompagné de gouttes plus grosses qui retombent dans le creuset de sorte que la confusion avec une simple vaporisation thermique n'est pas possible, d'autant plus que les expériences sont faites à une température aussi éloignée que possible du point d'ébullition des sels étudiés.

L'existence de la pulvérisation des sels fondus amène quelques réflexions au sujet des mécanismes envisagés jusqu'alors :

1° L'explication donnée par P. Jolibois ([2]) de la pulvérisation des solutions aqueuses d'électrolytes par l'énergie développée dans la réaction superficielle donnant de l'eau oxygénée d'après le schéma :



$$OH + OH = H_2O_2 + 91\ \text{Cal}$$

ne paraît guère pouvoir s'appliquer à l'électrolyse par étincelle des sels fondus puisque les OH étaient fournis par l'eau.

Cette explication devrait donc être abandonnée, car une bonne hypothèse doit être valable aussi bien pour les électrolytes fondus que pour les électrolytes dissous.

2° Toute explication attribuant au solvant un rôle essentiel se trouve dès lors sujette à caution à moins que l'on puisse considérer un sel fondu comme une solution d'ions parmi des molécules non dissociées ou parmi des ions associés n'intervenant pas électriquement. Toutefois, on considère les électrolytes forts fondus comme totalement dissociés ([3]).

([2]) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5, n° 5, II, 1938, p. 1440.
([3]) E. Darmois, *Colloque d'Électrochimie C.N.R.S.*, 1952, p. C 10.

3° Par contre, l'existence très nette d'un seuil permet de penser que le phénomène ne prend naissance qu'à partir d'une certaine densité de courant pour laquelle la concentration superficielle des charges devient explosive par suite du déséquilibre survenant entre les forces électrostatiques et les forces superficielles ce qui n'est pas en désaccord avec nos premières hypothèses concernant les sels en solutions aqueuses ([4]), ni avec les calculs de M. E. Darmois ([5]). Toutefois, en dessous du seuil, le rapport $R = p/p'$ est indéterminé, les valeurs de p et de p' étant nulles (p, quantité de solution vaporisée par une charge élémentaire; p', quantité correspondant à 1 anion).

Au-dessus du seuil, il faudrait admettre comme en milieu aqueux une formation d'associations de Bjerrum.

Enfin pour que nous puissions appliquer au milieu fondu les récents calculs de Mme G. Darmois ([6]) il faudrait disposer de valeurs expérimentales assez précises des pulvérisabilités des sels fondus dont les mesures assez délicates sont en cours dans notre laboratoire, en même temps que des mesures relatives à des électrolytes dissous dans des sels fondus peu conducteurs.

En résumé, le fait nouvellement observé de la pulvérisation cathodique des électrolytes fondus doit pouvoir être expliqué de la même façon que la pulvérisation des électrolytes dissous ce qui conduit, si l'on conserve les calculs jusqu'à présent élaborés et la notion de « charge effective » réduite dans le rapport R, à supposer une forme d'associations de Bjerrum dans les sels fondus.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des complexes des sels de cuivre et de la triéthanolamine.* Note (*) de Mme **Michelle Gibaud**, présentée par M. Louis Hackspill.

Détermination des formules et constantes des complexes formés par la triéthanolamine et les sels de cuivre en milieux acide et neutre. La « fonction de formation » calculée d'après des mesures de pH prouve l'existence de $[Cu, N(C_2H_4OH)_3]^{++}$ et $[Cu, 2N(C_2H_4OH)_3]^{++}$.

L'action de la triéthanolamine, $N(C_2H_4OH)_3$ en solution aqueuse sur les sels de cuivre a été étudiée par différentes méthodes et la variété des résultats obtenus laisse prévoir l'existence de plusieurs complexes. Citons : $SO_4Cu, 2N(C_2H_4OH)_3$ ([1]), $ClCuOC_2H_4N(C_2H_4OH)_2$ ([2]),

([4]) *Publ. Sc. et Techn. du Minist. de l'Air*, N.T., 48.

([5]) *Colloque d'Électrochimie C.N.R.S.*, 1952, p. C 63.

([6]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 89.

(*) Séance du 1er mars 1954.

([1]) A. Tettamanzi et B. Carli, *Gazz. Chim. Ital.*, 64, 1934, p. 315-321.

([2]) F. Garelli et A. Tettamanzi, *Gazz. Chim. Ital.*, 64, 1934, p. 474-485.

$Cu(OH)_2.N(C_2H_4OH)_3$ isolés à l'état solide, $\left[\begin{matrix} (H_2O)_2 \\ CuOH \\ N(C_2H_4OH)_3 \end{matrix}\right]^+$, $\left[\begin{matrix} (H_2O) \\ Cu(OH)_2 \\ N(C_2H_4OH)_3 \end{matrix}\right]^0$, et $\left[\begin{matrix} Cu(OH)_3 \\ N(C_2H_4OH)_3 \end{matrix}\right]^-$ ions déterminés en solution par spectro-photométrie ([4]).

La méthode présentée ici consiste à calculer, d'après des mesures de pH la « fonction de formation » ([5]) et à en déduire les formules et constantes des complexes. Soit T la triéthanolamine susceptible de former avec les ions Cu^{++}, N complexes successifs de terme général : T_xCu dont la constante s'exprime par

$$K_x = \frac{(T_xCu)^{++}}{(T_{x-1}Cu^{++})(T)}.$$

La fonction de formation s'écrit ainsi

$$\bar{n} = \frac{(\text{T complexée})}{(\text{Cu total})} = \frac{K_1(T) + 2K_1K_2(T)^2 + NK_1K_2\ldots K_N(T)^N}{1 + K_1(T) + K_1K_2(T)^2 + K_1K_2\ldots K_N(T)^N}.$$

Connaissant (T complexée), $\bar{n}$ se calcule aisément; ceci, joint à la détermination de (T) permet le calcul des différentes constantes par résolution de N équations simultanées. Si les constantes sont suffisamment différentes, on peut supposer que pour $n = x - (1/2)$, (T_xCu^{++}) et $(T_{x-1}Cu^{++})$ sont égales, d'où pour cette valeur de $\bar{n}$, $K_x = 1/(T)$.

Méthode de détermination de la triethanolamine libre ([5]). — La neutralisation de T, base faible, (au préalable, soigneusement purifiée) par un acide fort, ex : NO_3H donne un sel du cation TH^+ dont l'hydrolyse



(1) $$TH^+ + H_2O \rightleftharpoons T,\ H_2O + H^+$$

est régie par la relation $k = (T)(H^+)/(TH^+)$. Cette constante apparente est égale à : $7,8.10^{-9}$ à la force ionique 1. Si, partant d'un gros excès de nitrate de triethanolamine de concentration c_{sel}, on ajoute une concentration connue y_0 de base, on peut écrire

$$c_{sel} + y_0 = (TH^+) + (T), \qquad c_{sel} = (TH^+) + (H^+);$$

d'où

(2) $$(T) = y_0 + (H^+)$$

ou

(3) $$(T) = k\frac{c_{sel} - (H^+)}{(H^+)}$$

([3]) J. C. Duff et E. H. Steer, *J. Chem. Soc.*, (London) 135, 1932, p. 2861.

([4]) J. M. Bolling et J. L. Hall. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3953.

([5]) J. Bjerrum, *Metal ammine formation in aqueous solution*; P. Haase and Son Copenhague, 1941.

[cette dernière équation étant utilisée de préférence à (2) lorsque y_0 trop faible n'est plus connu avec précision]. La courbe $\mathrm{pH} = f(y_0)$ est représentée sur la figure 1 *a*.

A la même solution de nitrate de T, on ajoute du sulfate de cuivre de concentration c_{Cu}. Une addition de T de concentration y_1 se traduit par la formation de complexes de formule générale $T_x\mathrm{Cu}$, et par un abaissement du pH dû au déplacement vers la droite de (1) (*fig.* 1 *b*). Les équations correspondantes deviennent

$$c_{\mathrm{sel}} + y_1 = (\mathrm{T}) + (\mathrm{TH}^+) + x(\mathrm{T}_x\mathrm{Cu}^{++}), \qquad c_{\mathrm{sel}} = (\mathrm{H}^+) + (\mathrm{TH}^+);$$

d'où

(2') $$(\mathrm{T}) = y_1 + (\mathrm{H}^+) - x(\mathrm{T}_x\mathrm{Cu}^{++})$$

ou

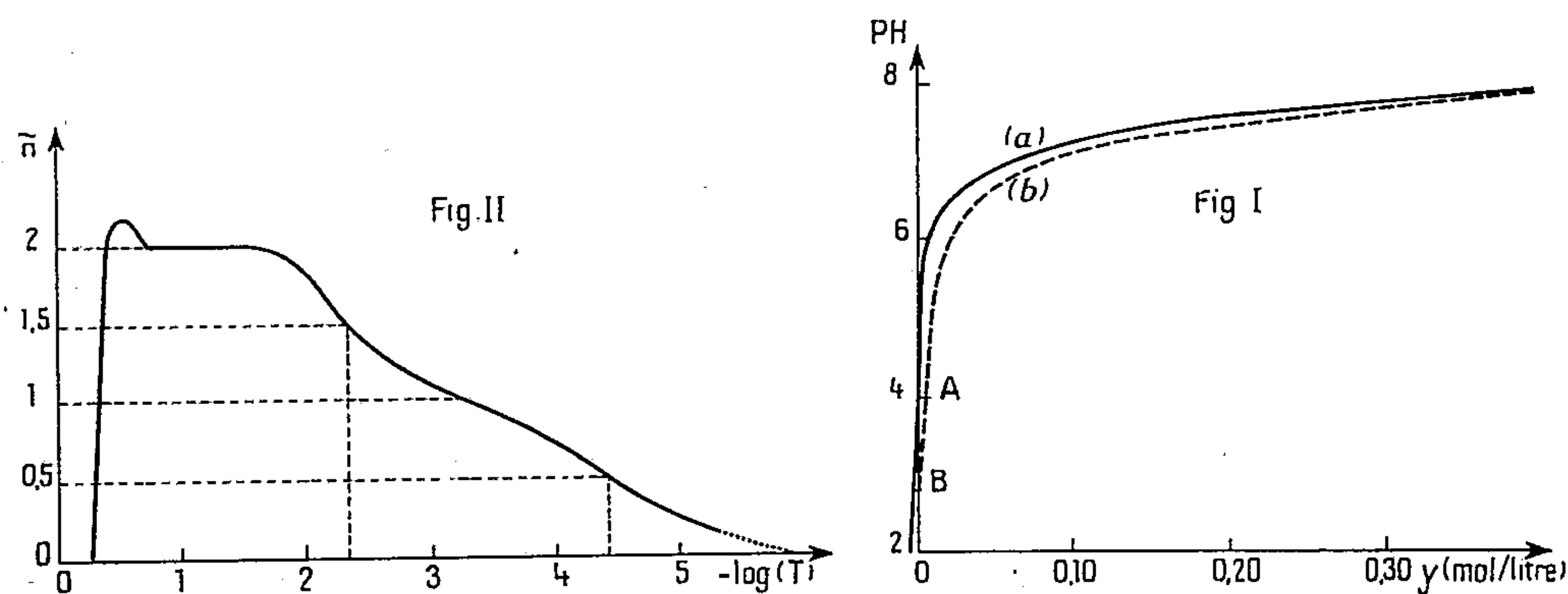
(3') $$(\mathrm{T}) = k\frac{c_{\mathrm{sel}} - (\mathrm{H}^+)}{(\mathrm{H}^+)}.$$

A un même pH, correspond d'après (3) une même (T); d'où en combinant (2) et (2'), il vient

$$y_0 + (\mathrm{H}^+) = y_1 + (\mathrm{H}^+) - x(\mathrm{T}_x\mathrm{Cu}^{++}),$$

(4) $$x(\mathrm{T}^{++}\mathrm{Cu}) = y_1 - y_0.$$

Sur la figure I, la différence, pour un pH donné, entre les abscisses correspondantes de *a* et *b* représente (T complexée). Pour les faibles valeurs de y_1 les y_0 correspondants peuvent devenir nuls ou même négatifs, ce qui revient à



une addition d'acide : branche AB de la courbe; dans ces cas, $x(\mathrm{T}_x\mathrm{Cu}^{++})$ est calculé d'après (2'). La fonction de formation s'exprime alors pour chaque pH par : $\bar{n} = [x(\mathrm{T}_x\mathrm{Cu}^{++})]/\mathrm{C}_{\mathrm{Cu}}$ et (T) se calcule d'après (2) ou (3). Sur la figure II est tracée la courbe : $\bar{n} = f[-\log(\mathrm{T})]$. Elle montre l'existence de deux complexes : TCu et $\mathrm{T}_2\mathrm{Cu}$. Le premier a un domaine d'existence étroit marqué par un simple point d'inflexion; sa constante de formation est voisine de $2,6.10^4$. Le second, moins stable ($\mathrm{K}_2 \# 2.10^2$) s'étend sur un domaine si vaste qu'il n'existe probablement pas de complexe plus riche en T que $\mathrm{T}_2\mathrm{Cu}$.

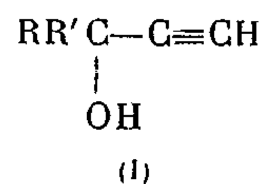
Le début de la courbe présente une anomalie due au fait que pour des (T) fortes le milieu devient alcalin et il semble qu'il y ait réaction de T_2Cu sur les OH^- pour donner naissance à de nouveaux complexes. Le nombre des facteurs entrant en jeu ayant varié, la fonction de formation précédente ne peut plus s'appliquer.

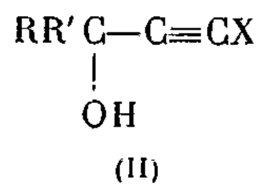
L'étude des phénomènes en milieu alcalin fera l'objet d'un prochain compte rendu, ainsi que l'action de T sur d'autres cations.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques réactions des carbinols acétyléniques halogénés.* Note de MM. **Marc Julia** et **Jean-Marie Surzur**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les carbinols acétyléniques chlorés (II, X = Cl) ont donné : par hydratation mercurique, des cétols halogénés, hydrolysés ensuite en dihydroxycétones; par action de la potasse méthanolique, des acides éthyléniques.

On obtient facilement les carbinols halogénés (II) par action des hypohalogénites en solution alcaline sur les carbinols acétyléniques vrais (I) ([1]).



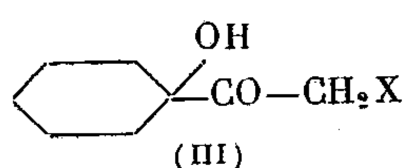


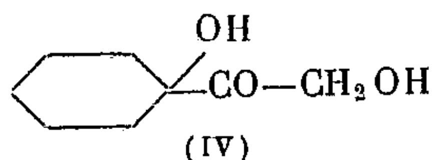
I. Hydratation mercurique de la triple liaison : on sait que les carbinols possédant un groupe éthinyl (—C≡CH) s'hydratent toujours en cétones ($—CO—CH_3$) et non en aldéhydes ($—CH_2—CHO$). Si les carbinols halogénés (II) se comportent de la même façon, on devrait obtenir des cétols halogénés tels que (III) et par suite des corps tels que (IV) possédant la chaîne latérale de la cortisone. Colonge et Cumet ([2]) ont effectivement pu hydrater de cette façon le carbinol (II) dérivé de la diéthyl cétone. Nous avons préparé le carbinol (II) dérivé de la cyclohexanone et l'avons traité par le réactif de Denigès en excès d'après Colonge et Cumet.

Nous avons obtenu ainsi, avec un rendement de 30 % la chlorohydroxycétone (III, X = Cl) qui présente les mêmes propriétés (F 65°) que le produit obtenu récemment par Billimoria et Maclagan ([3]) par une autre méthode. Il est remarquable d'ailleurs de constater que le carbinol bromé analogue n'a pas pu être hydraté ([4]).

([1]) Strauss, Kollek et Hein, *Ber.*, 63, 1930, p. 1868.
([2]) *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 841.
([3]) *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3067.
([4]) *Ibid.*, 1953, p. 2626.

Nous avons saponifié notre cétone chlorée et



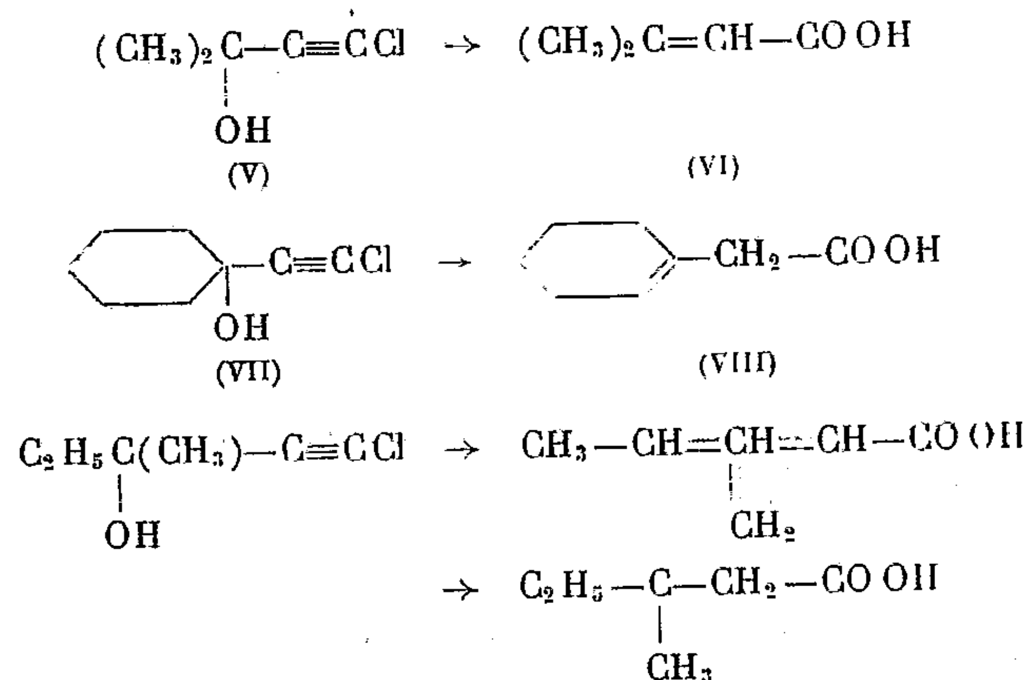


identifié le produit obtenu avec l'hydroxyacétyl-1 cyclohexanol (IV) par le Docteur Billimoria (F et F du mélange 89°).

Bien que le rendement ne soit pas très élevé, ceci constitue donc une méthode particulièrement simple pour construire le groupe dihydroxypropanonique.

2. Hydratation inversée de la triple liaison : Nef ([5]) et Truchet ([6]) ont montré que l'action de la potasse alcoolique sur certains carbures acétyléniques chlorés conduisait aux acides correspondants. Nous avons adapté cette réaction au cas des carbinols acétyléniques chlorés. Pour réussir il est essentiel de protéger le groupe hydroxyle. En effet les carbinols acétyléniques se coupent en mileu alcalin pour donner un carbure acétylénique et le composé carbonylé d'origine; les carbinols (II) ont donné un dégagement gazeux qui est probablement du chloracétylène. Nous avons pu faire réagir le dihydropyranne avec plusieurs carbinols chlorés même tertiaires. Il faut laisser la réaction se poursuivre plus longtemps qu'avec les alcools primaires (deux à trois jours) mais les rendements sont excellents. Après ébullition de 24 h dans la potasse méthanolique à 40 % puis hydrolyse acide du groupe protecteur, nous avons obtenu directement les acides éthyléniques correspondants avec des rendements de 40-50 %.

La position de la double liaison est déterminée par l'équilibre classique entre acides α-β et β-γ éthyléniques : ainsi le carbinol (V) a donné principalement l'acide α-β éthylénique (VI), F 68-70°, tandis que (VII) donnait



([5]) *Annalen*, 308, 1899, p. 309.
([6]) *Ann. Chim.*, 16, (10), 1931, p. 340.

l'acide β-γ (VIII) F 37°, hydrogéné en acide cyclohexylacétique (amide, F 168°), et que le carbinol dérivé de la méthyléthylcétone conduisait à un mélange d'acides α-β et β-γ hydrogénables en acide β-méthylvalérique [anilide, F 86°, seul ou mélangé à un échantillon authentique (7)].

Il apparaît donc que la substitution de l'hydrogène acétylénique par un atome de chlore modifie suffisamment la polarité de la triple liaison pour permettre ainsi l'hydratation en sens inverse du sens habituel. Il se passait un phénomène tout à fait analogue lors de l'hydratation des carbinols éthoxy-acétyléniques [(II), $X = OC_2H_5$] en esters éthyléniques (8).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constitution des « pseudohypochlorites » issus de phénols bromés*. Note de MM. **Léon Denivelle** et **Roland Fort**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une étude spectrophotométrique dans l'ultraviolet a permis d'apporter des précisions nouvelles quant à l'isomérisation (1) de ces dérivés en halogénocyclohexadiène-1.4 ones-3.

L'application aux phénols bromés des différentes techniques qui nous ont conduits à des « pseudohypochlorites d'aryle » (2), nécessite des précautions particulières pour éviter la substitution d'atomes de brome nucléaires par des atomes de chlore. Nous avons constaté, par exemple, que l'action ménagée de chlore à 0° sur des suspensions de bromophénates dans des solvants inertes tels que le « fréon I » ($CFCl_3$, $É_{760}$ 24°,9), permet la formation de « pseudohypochlorites d'aryle » dont les atomes de brome ont conservé la place qu'ils occupaient dans les bromophénols de départ. L'isolement de ces « pseudohypochlorites » comporte l'élimination du fréon sous vide à 0° et une purification par fractionnement à partir de ligroïne légère à basse température.

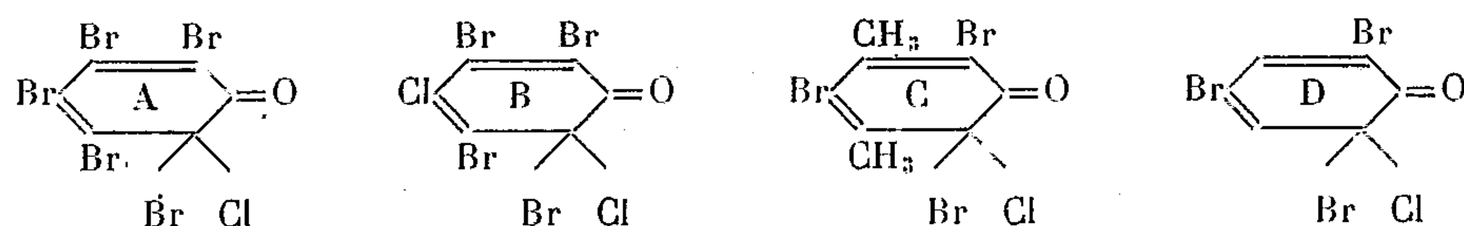
Ces « pseudohypochlorites », qui possèdent en fait une structure d'halogénocyclohexadiène-1.5 ones-3, sont moins stables que les composés chlorés correspondants et, la plupart d'entre eux, après des temps allant de quelques heures à quelques mois, libèrent du brome en donnant des produits complexes. Toutefois, avant même que cette décomposition soit apparente, ils subissent spontanément une transposition plus ou moins rapide en halogénocyclohexadiène-1.4 ones-3, de sorte que tous les composés isolés à l'état cristallisé renferment, à côté d'halogénocyclohexadiène-1.5 ones-3, de l'isomère 1.4.

(7) Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3214.
(8) M. Julia, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1374; Sir Ian Heilbron, Jones, Julia et Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1823.

(1) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1658 et 237, 1953, p. 340.
(2) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1514.

Cette isomération, qui se manifeste par une disparition progressive de la coloration jaune citron des produits fraîchement préparés, et par une élévation du point de fusion, peut être suivie quantitativement par spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet. Les bandes spécifiques des cyclohexadiénones-1.4 et 1.5, situées respectivement aux environs de 250-260 mμ et 350-360 mμ pour les dérivés complètement chlorés se trouvent déplacées respectivement vers 270-280 mμ et 370-380 mμ pour les dérivés bromés.

Notre étude a porté entre autres sur les dérivés suivants :



dont les caractéristiques, pour les produits fraîchement isolés sont les suivantes :

	Cl actif		Halogènes totaux		
	calculé.	trouvé.	prise.	XAg calc.	XAg trouv.
A. C_6OClBr_5, F 115-116° (iso F 122°)...	13,56	13,85	0,139	0,287	0,2866
B. $C_6OCl_2Br_4$, F 88° (déjà isomérisé)...	14,8	15,3	0,105	0,227	0,230
C. $C_8H_6OClBr_3$, F 73° (iso F 97-98°)...	18,05	19,0	0,1469	0,264	0,2648
D. $C_6H_2OClBr_3$, huile (iso F 160°).....	19,45	19,56	0,1031	0,1995	0,2015

Bandes caractéristiques d'absorption en ultraviolet.

« Pseudo-hypochlorites » en solution dans le cyclohexane.		Pour cyclohexadiènes-1.4 λ_{max}(mμ).	ε.	Pour cyclohexadiènes-1.5 λ_{max}(mμ).	ε.
A.	Non isolé, au « temps 0 » (3)..	280-285	6 360	375	2 500
	Isolé depuis 3 h.............	–	8 050	380-390	2 200
	» » 96 h.............	282-285	13 800	–	220
	» » 20 mois..........	286	14 050	néant	
B.	Non isolé, au « temps 0 » (3)..	275-276	5 830	365	1 430
	Isolé depuis 50 h............	279-283	13 420	néant	
C.	Non isolé, au « temps 0 » (3)..	270-272	5 900	370-375	2 000
	Isolé depuis 18 h.............	270	11 000	370	409
	» » 40 h.............	–	12 400	néant	
D.	Non isolé, au « temps 0 » (3)..	néant		355-362	1 100
	Isolé depuis 40 h.............	266-270	11 350	néant	

Il ressort de l'examen de ce tableau que l'évolution de ces produits se manifeste par la disparition de la bande située vers 370-380 mμ et l'augmentation

(3) « Pseudo-hypochlorites » préparés directement en solution dans le cyclohexane à une concentration connue et examen immédiat de cette solution brute, sans isolement

considérable d'intensité de la bande située vers 270-280 mμ; le dérivé le plus stable est celui du pentabromophénol qui n'est pas encore complètement transformé après 96 heures.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation catalytique de la méthoxy-3 diphényl-5.6 triazine-1.2.4.* Note de MM. **Michel Polonovski**, **Marcel Pesson** et **Pesia Rajzman**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant nos recherches sur la réduction des diaryl-5.6 triazines-1.2.4 et de leurs dérivés, nous avons étudié l'hydrogénation catalytique de la méthoxy-3 diphényl-5.6 triazine et de la méthyl-2 oxo-3 diphényl-5.6 dihydro-2.3 triazine qui correspondent respectivement au dérivé O méthylé de la forme lactime et au dérivé N_2 méthylé de la forme lactame de l'oxo-3 diphényl-5.6 triazine-1.2.4 (1). L'hydrogénation catalytique de la méthoxy-3 diphényl-5.6 triazine-1.2.4 (I), F 77°, en présence de platine conduit à des résultats différents, suivant les conditions de milieu :

1. *En milieu alcoolique.* — L'hydrogénation cesse après absorption d'une molécule d'hydrogène; on isole un dérivé dihydrogéné (II), F 160-161° (2), (trouvé %, C 72,65; H 5,57; N 15,89; CH_3O 12,00; calculé %, C 72,47; H 5,70; N 15,85; CH_3O 11,70) masse moléculaire trouvée 273 (Rast), calculée 265. Afin de préciser la structure de ce produit, nous avons étudié son comportement lors de l'hydrolyse et de l'acétylation : par hydrolyse ménagée (qui peut être aisément réalisée par chauffage en milieu acétique), ce dérivé hydrogéné conduit à l'oxo-3 diphényl-5.6 tétrahydro-2.3.4.5 triazine; par acétylation ménagée (à température ordinaire), il fournit un dérivé monoacétylé (III), F 123-124° (trouvé %, C 70,30; H 5,76; N 13,90, calculé %, C 70,31; H 5,58; N 13,68); par acétylation brutale, le groupement méthoxyle est scindé et l'on obtient le dérivé diacétylé de l'oxo-3 diphényl-5.6 tétrahydro-2.3.4.5 triazine, F 142-143°.

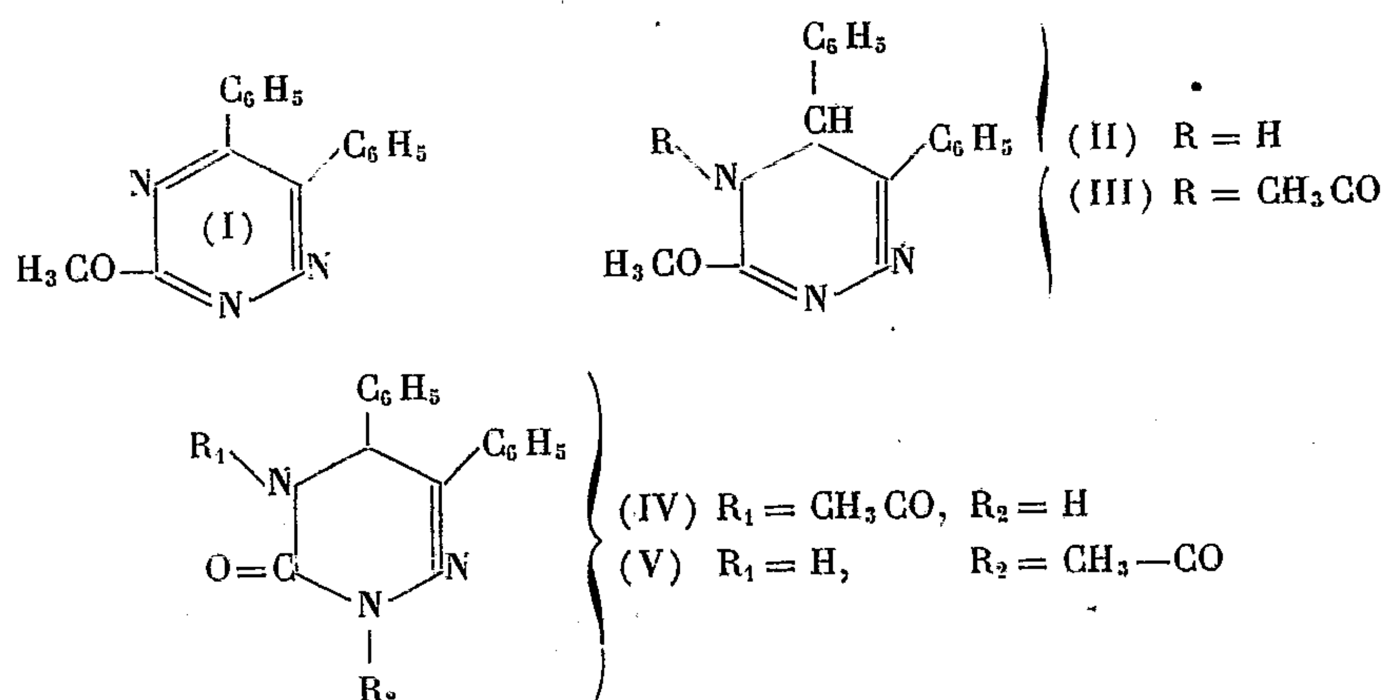
Par hydrolyse douce (chauffage en milieu acétique), le dérivé monoacétylé (III) donne le dérivé monoacétylé de l'oxo-3 diphényl-5.6 tétrahydrotriazine (IV) F 148-149° (trouvé %, C 69,10, H 5,10, N 14,38; calculé %, C 69,59, H 5,15, N 14,33); ce produit est différent du dérivé acétylé en 2 (V) (F 207-209°) que nous avons précédemment décrit (3). Ces résultats ne s'expliquent que si dans les dérivés (IV) et (III), le groupement acétyle est en position 4. D'autre part, parmi les différentes structures possibles pour le

(1) M. Polonovski, M. Pesson et P. Rajzman, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1310.

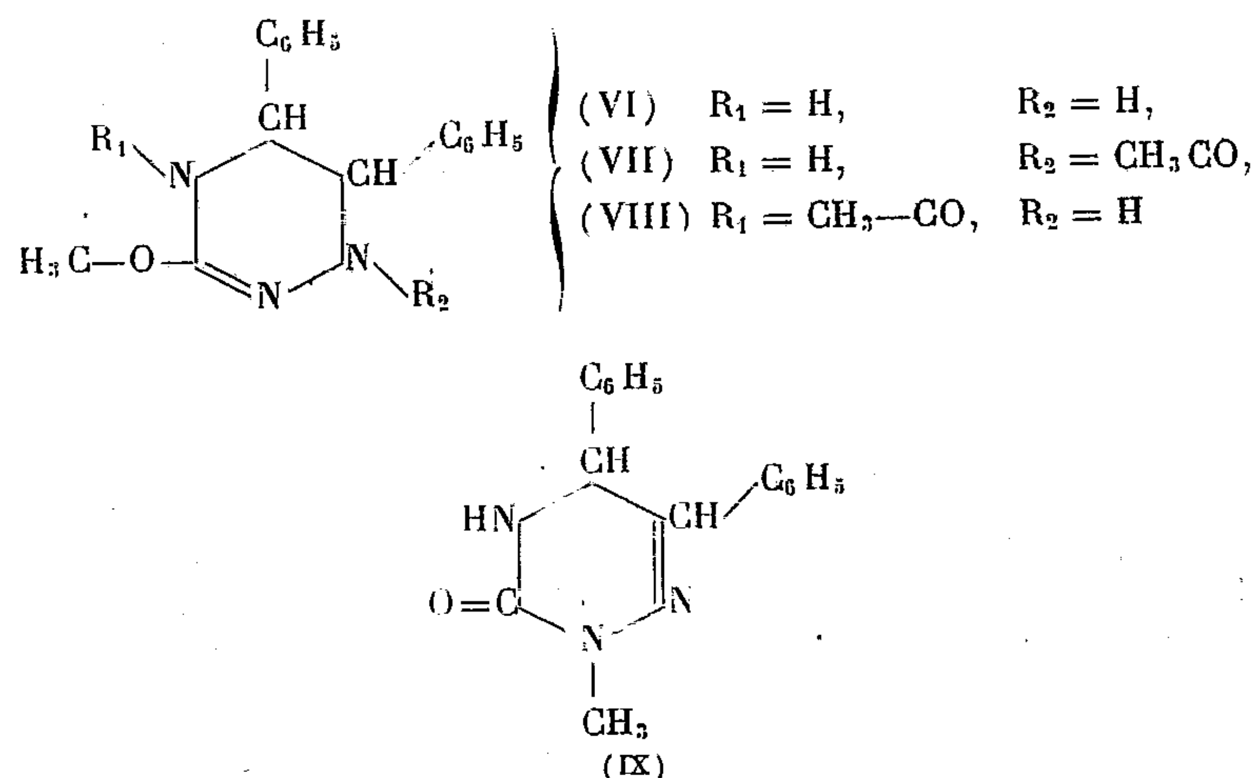
(2) Les points de fusion sont pris au bloc Maquenne.

(3) M. Polonovski, M. Pesson et P. Rajzman, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 695.

dérivé dihydrogéné de la méthoxy-3 diphényl-5.6 triazine, la structure (II) où la double liaison en 4.5 est saturée, est la plus vraisemblable.



2. *En milieu acétique*. — L'hydrogénation continue jusqu'à absorption de deux molécules de H_2 et conduit à la méthoxy-3 diphényl-5.6 tétrahydro-1.6.4.5 triazine (VI) F 179-180° (trouvé % C 71,90, H 6,40, N 15,94, CH_3O 11,58; calculé % C 71,98, H 6,41, N 15,73, CH_3O 11,61). Masse moléculaire trouvée 271,6 (Rast), calculée 267,16. La même substance peut être obtenue par hydrogénation de (II) en milieu acétique.



L'acétylation de (VI) par l'anhydride acétique, seul ou en présence d'acétate de sodium, ne fournit qu'un dérivé monoacétylé (VII) F 208° (trouvé %, C 70,02; H 6,07; N 13,58; CH_3O 10,25; calculé %, C 69,86; H 6,19; N 13,59; CH_3O 10,03).

Pour déterminer l'emplacement du radical acétyle dans ce composé (VII), nous l'avons comparé au produit obtenu par hydrogénation du dérivé (III)

(acétylé en 4). Or ce dernier fixe une molécule de H_2 en donnant une acétyl-4 méthoxy-3 tétrahydro-1.6.4.5 triazine fondant à 172-173° (VIII) trouvé %, C 70,01; H 6,03; N 13,74; calculé % C 69,86; H 6,19; N 13,59). Il est donc nettement différent du composé VII, ce qui fixe en 1 la position de l'acétyle dans cette dernière triazine.

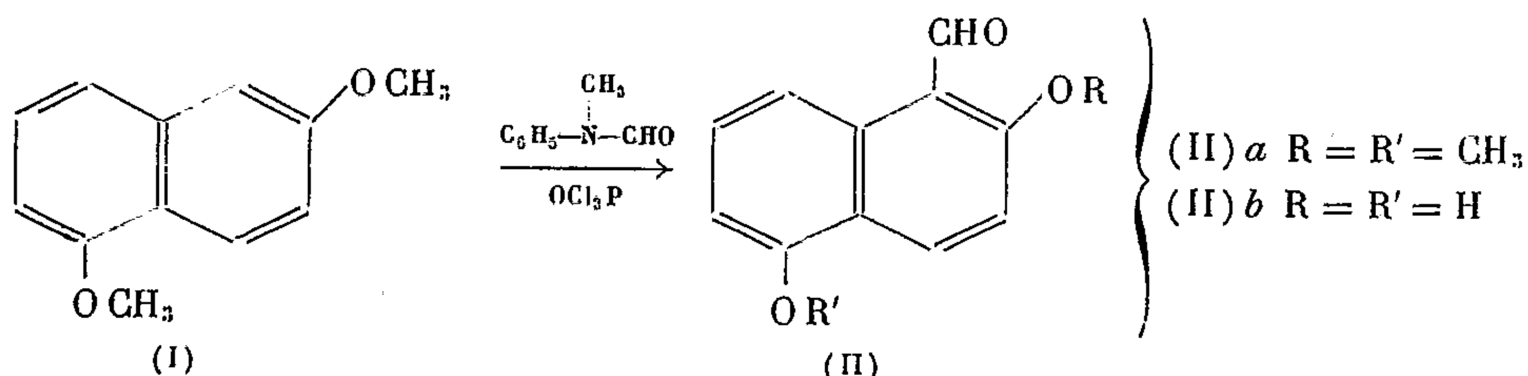
Par hydrolyse bromhydrique, la tétrahydrométhoxydiphényltriazine (VI) fournit l'oxo-3 diphényl-5.6 hexahydrotriazine-1.2.4 F 293° (déc.) (dérivé triacétylé F 204°), identique au produit que nous avons déja obtenu précédemment ([3]).

Enfin l'hydrogénation catalytique de l'oxo-3 métyl-2 diphényl-5.6 dihydro-2.3 triazine-1.2.4, en milieu alcoolique, en présence de nickel Raney donne le dérivé dihydré en 4.5 (IX) F 199°, identique au produit obtenu par Biltz et Arnd par l'action du zinc en milieu acétique ([4]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du diméthoxy-2.5 naphtaldéhyde-1.*
Note de M. **Nguyên-Hoan**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur décrit la synthèse aldéhydique utilisant l'action du N-méthylformanilide et du OCl_3P dans le cas du diméthoxy-2.5 naphtalène. La position du groupement formyle a été démontrée par voie chimique.

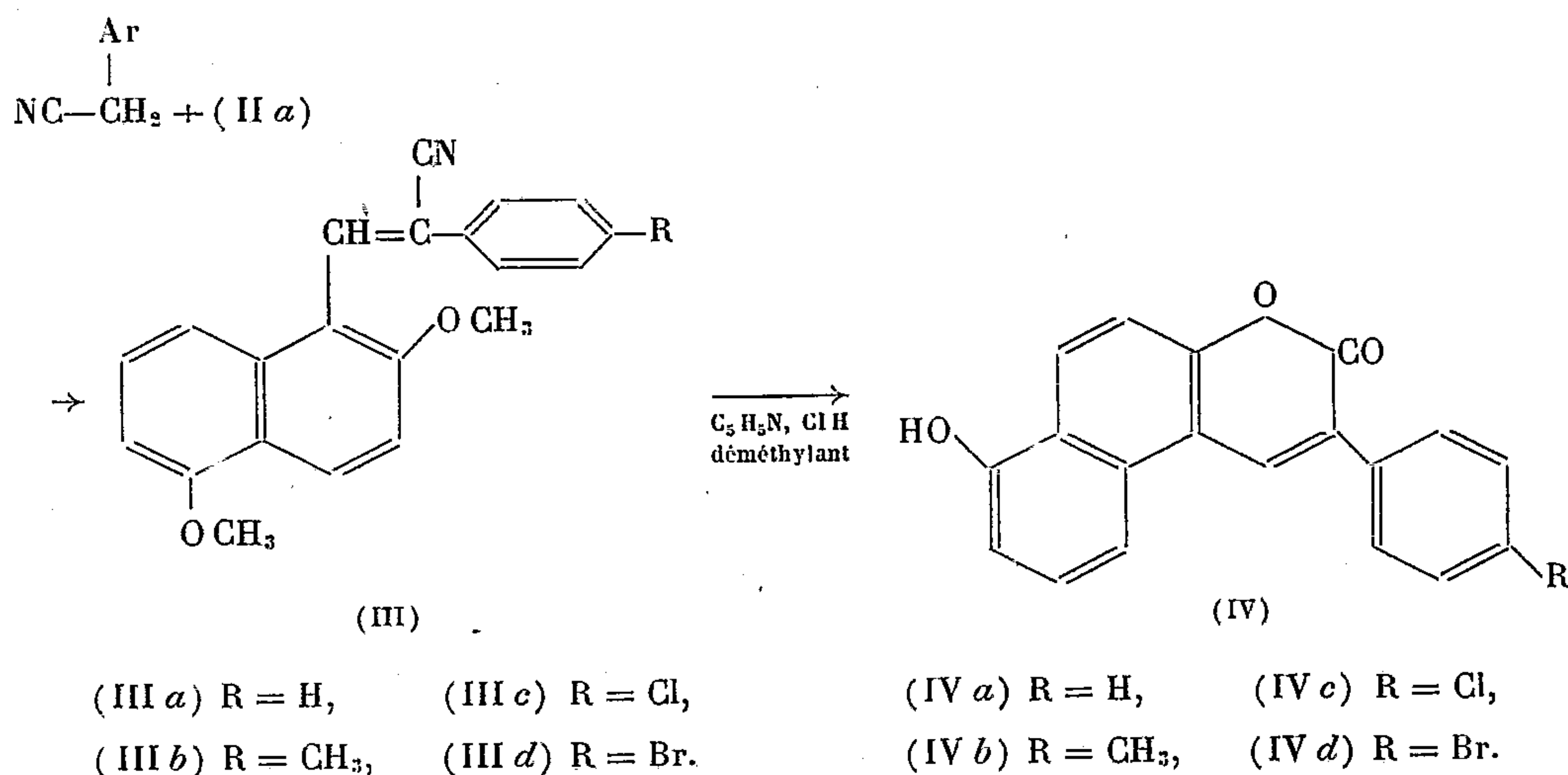
La synthèse aldéhydique utilisant l'action du N-méthyl formanilide en présence de OCl_3P a pu être appliquée au noyau du diméthoxy-2.5 naphtalène (I). Cette méthode nous conduit directement au diméthoxy-2.5 naphtaldéhyde-1 (II). En effet, en soumettant cet aldéhyde à l'action des arylacétonitriles, nous avons obtenu une série d'α.β-diarylacrylonitriles (III).



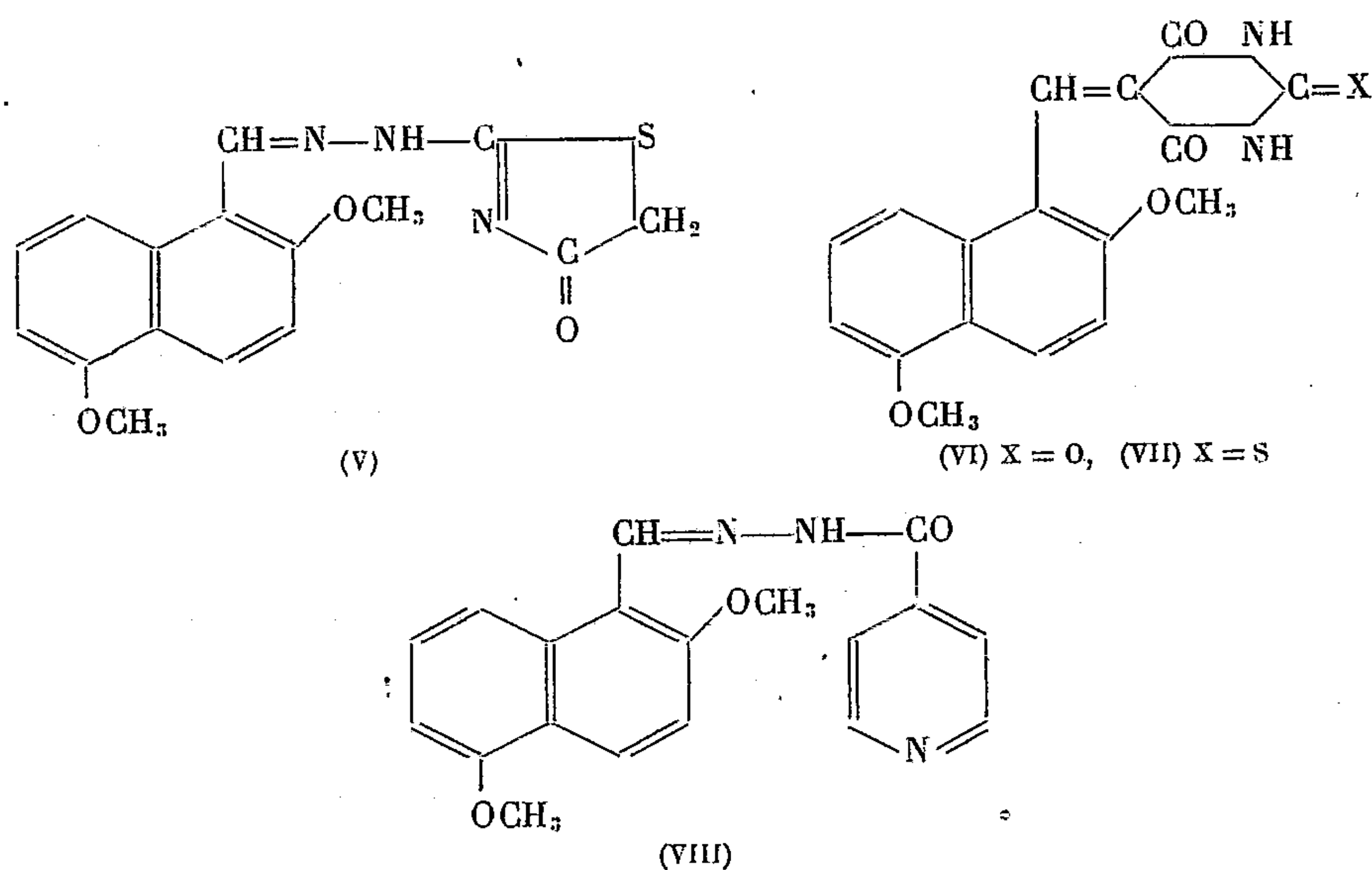
Le chlorhydrate de pyridine provoque une triple action sur ces acrylonitriles : *a.* hydrolyse du groupement nitrile; *b.* déméthylation et *c.* lactonisation en benzocoumarine (IV). Ce phénomène d'hydrolyse et de lactonisation simultanée ne peut se rencontrer que dans le cas où le groupement méthoxy se trouve en

([4]) Biltz et Arnd, *Ann. Chem*, 339, 1905, p. 262.

ortho par rapport au groupement acrylonitrile (1). Ceci nous permet de confirmer que le groupement formyle se trouve bien en position — 1.



L'aldéhyde (II*a*) donne une thiosemicarbazone qui, opposée à l'acide monochloracétique en présence de CH_3—COONa conduit à l'α-(diméthoxy-2.5 naphtaldéhyde-1) β-(céto-4 thiazolinyl-2) hydrazone (V), F 312°



Cet aldéhyde (II*a*) se laisse déméthyler en dihydroxy-2.5 naphtaldéhyde-1 (II*b*). Avec l'acide barbiturique et l'acide thiobarbiturique, il donne

(1) Ng. Hoan, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 309; Ng. Hoan et Coll., *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2130; 1951, p. 251 et 2307.

le (diméthoxy-2.5 naphtal-1) malonylurée (VI) et le (diméthoxy-2.5 naphtal-1) malonylthiourée (VII). Avec l'isoniazide en milieu alcoolique, il forme l'α-isonicotinyl β-(diméthoxy-2.5 naphtaldéhyde-1) hydrazone (VIII).

Partie expérimentale. — *Diméthoxy-2.5 naphtaldéhyde-1* (II*a*). — Un mélange de 50 g de diméthoxy-2.5 naphtalène, de 45 g de N-méthylformanilide (excès) et de 50 g de OCl_3P sont chauffés à reflux pendant 6 h avec 200 ml de toluène. Traiter avec 250 ml de $CH_3-COONa$ à 30 %. Extraire le résidu au benzène. $É_{15} = 220$-225°. Rendement : 31 g cristaux jaunes (de l'hexane du pétrole) F 79°. *Thiosemicarbazone* : fines aiguilles jaunes, F 224°. La déméthylation de II*a* par le chlorhydrate de pyridine à 180-200°, conduit au dihydroxy-2.5 naphtaldéhyde-1 (II*b*) : aiguilles violettes, brillantes (du C_6H_6) F 158°. *Thiosemicarbazone* : microcristaux ocres F 275°.

α-aryl β-(diméthoxy-2.5 naphtyl)-1 acrylonitriles (III). — Un mélange équimoléculaire de II*a* et d'un arylacétonitrile dans de l'éthanol est traité par de la potasse à 6N. Essorer et recristalliser. Nous avons obtenus les acrylonitriles suivants :

III*a* : α-phényl β-(diméthoxy-2.5 naphtyl)-1 acrylanitrile; F 151°; III*b* : α-(*p*-tolyl); F 159°; III*c* : α-(*p*-chlorophényl); F 174°; III*d* : α-(*p*-bromophényl); F 190°. Ils donnent tous avec SO_4H_2 une halochromie rouge sombre.

Aryl-3 (hydroxy-2' benzo)-5.6 coumarines IV. — L'hydrolyse et la lactonisation des diarylacrylonitriles précédents en aryl-3 benzo-5.6 coumarines se font par action du chlorhydrate de pyridine à 180-200°. Nous avons obtenu les benzocoumarines suivantes :

IV*a* : phényl-3 (hydroxy-2' benzo)-5.6 coumarine; F 226°; IV*b* : (*p*-tolyl)-3; F 231°; IV*c* : (*p*-chlorophényl)-3; F 244°; IV*d* : (*p*-bromophényl)-3; F 257°.

(*Diméthoxy-2.5 naphtal*)-1 *malonylurée* (VI) : aiguilles rouges (du C_6H_6); F 351°.

(*Diméthoxy-2.5 naphtal*)-1 *malonylthiourée* (VII) : microcristaux rouges (du toluène); F 345°.

α-isonicotinyl β-(diméthoxy-2.5 naphtaldéhyde-1) hydrazone (VIII) : cristaux jaunes (de l'éthanol); F 233°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la diméthyl-2.4, dihydroxy-2.4, pentanone-3* : $(CH_3)_2{=}C(OH){-}CO{-}C(OH){=}(CH_3)_2$. Note de MM. **Pierre Fréon**, **Frank Tatibouët** et M[lle] **Erica Basch**, présentée par M. Marcel Delépine.

Cette cétone-glycol a été préparée, par des méthodes différentes, en 1909, par J. Lemaire [1], puis en 1912, par Faworski et Umnova [2]. Toutefois, ces auteurs indiquent des points de fusion très discordants : 117-118°, pour le premier, et 42-43° pour les suivants. Aucun travail plus récent ne paraît avoir éclairci cette question.

Lemaire pensait avoir obtenu ce composé en faisant agir le bromure de méthylmagnésium, soit sur l'oxomalonate d'éthyle : $C_2H_5.CO_2{-}CO{-}CO_2.C_2H_5$, soit sur la pentane-trione $CH_3{-}CO{-}CO{-}CO{-}CH_3$. Les rendements étant d'ailleurs extrêmement faibles dans les deux cas.

Faworski et Umnova, de leur côté, avaient opéré par hydrolyse de la cétone dibromée correspondante : $(CH_3)_2{=}CBr{-}CO{-}CBr{=}(CH_3)_2$.

---

(1) *Rec. Trav. chim. P. B.*, 29, 1910, p. 27; Henry, *Comptes rendus*, 144, 1936, p. 1200.

Cette dernière méthode ne prête guère à critique, tandis que les deux méthodes, employées par Lemaire, pourraient conduire, de façon tout à fait normale, au tri-alcool $C_8H_{18}O_3$, $(CH_3)_2=C(OH)-C(OH)(CH_3)-C(OH)=(CH_3)_2$, ou penta-méthylglycérine, si l'action du dérivé organo-magnésien avait été complète. Or la penta-méthylglycérine a déjà été décrite ([2]) et fond à 118-119°, température correspondant au point de fusion du composé obtenu par Lemaire.

Il est à noter, d'autre part, que, plus récemment, Lapkin et Golovkova ([3]) ont déjà mis en doute les conclusions de Lemaire, en ce qui concerne l'action des dérivés organomagnésiens sur l'oxomalonate d'éthyle. En effet, ces auteurs ont montré qu'une action ménagée des dérivés organomagnésiens aromatiques permettait d'intéresser seulement la fonction cétone, sans toucher aux groupements esters. Il paraissait donc déjà douteux que l'action du bromure de méthylmagnésium laisse au contraire le groupement cétonique intact.

Certains d'entre nous ayant eu récemment ([4]) l'occasion de préparer l'oxime de la diméthyl-2.4, dihydroxy-2.4, pentanone-3 :



$$(CH_3)_2=C(OH)-C(=NOH)-C(OH)=(CH_3)_2,$$

nous avons pensé, par hydrolyse de ce composé, obtenir la cétone-glycol, d'une manière différente de celles employées jusqu'ici.

L'hydrolyse a été effectuée par dissolution de l'oxime dans un mélange d'aldéhyde formique (solution commerciale à 40 %) et d'acide chlorhydrique concentré. Après extraction à l'éther, neutralisation, séchage et distillation, on obtient, avec un rendement de 30 à 40 %, un liquide incolore, visqueux, d'odeur douce, bouillant entre 105 et 108° sous 17 mm. Par refroidissement, il cristallise en tablettes fondant à 42°.

Analyse. — $C_7H_{14}O_3$, calculé %, C 57,53; H 9,59; trouvé %, C 57,24; H 9,40.

Action de l'hydroxylamine. — On retrouve, avec un bon rendement, l'oxime initiale, fondant à 195°.

Action de la 3.5-*dinitrophénylhydrazine*. — On obtient facilement la dinitrophénylhydrazone, fondant à 145°.

Action de l'iodure de méthylmagnésium. — Un excès de ce réactif donne, avec un rendement de 55 %, la pentaméthylglycérine, fondant à 117°.

Ceci confirme donc bien les résultats de Faworski.

Nous avons ensuite repris l'étude de l'action des dérivés organo-magnésiens sur l'oxomalonate d'éthyle, pour vérifier le travail de Lemaire.

L'oxomalonate d'éthyle a été préparé par la méthode de Dox ([5]) $É_{10,5}$ 95-97°. L'iodure de méthyl-magnésium, agissant en excès, nous a donné un produit

---

([2]) *J. Russ. Phys. Chem.*, 44, p. 1380.
([3]) *J. gen. Chem. U. S. R. R.*, 18, 1948, p. 485 et 494.
([4]) P. Fréon, S. Samné et F. Tatibouët, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 123
([5]) *Organic Syntheses*, Collective, 1, p. 266.

cristallisant en aiguilles et fondant à 116-117°. Le mélange de ce produit et de la pentaméthylglycérine préparée plus haut n'accuse aucun abaissement du point de fusion.

Conclusions. — 1° Le produit obtenu par Lemaire (¹), et fondant à 117°, n'est pas la cétone glycol annoncée, mais la pentaméthyl-glycérine.

2° La diméthyl-2.4, dihydroxy-2.4, pentanone-3 n'est pas le composé décrit par Lemaire, fondant à 117°, mais celui obtenu par Faworski (²), fondant vers 42°.

3° La méthode que nous avons donnée pour la préparation de ce corps est actuellement la plus accessible. Il en est de même de la préparation de la pentaméthyl-glycérine qui peut s'obtenir par l'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la cétone-glycol précédente.

MINÉRALOGIE. — *Découverte de manganandalousite dans le massif du Ruwenzori, au Congo belge* [1]. Note (*) de M. **Pierre Thonnart**, présentée par M. Charles Jacob.

Au cours de recherches au Ruwenzori pour le Service géologique du Congo belge, j'ai découvert un minéral vert à pléochroïsme intense. Grâce à l'aide de M. F. Corin, ce minéral a pu être déterminé comme étant la Manganandalousite, très rarement signalée à ce jour.

Notre minéral a été rencontré dans la vallée de Lume au pied du massif du Ruwenzori, à quelques kilomètres en dehors de la limite du Parc National Albert. La manganandalousite s'y présente en traînées vertes dans des quartzites roses. Les cristaux ont des dimensions de 0,2 à 0,3 mm et montrent un clivage très bien marqué. En bordure des cristaux et à partir des clivages se développe une altération en séricite identique à l'altération d'andalousite. Le pléochroïsme est tout à fait remarquable en jaune, vert bleu et vert clair. Le relief est analogue à celui de l'andalousite. La biréfrigerence est environ 0,015.

L'étude du spectre d'absorption est en cours; mais dès à présent, on peut tenir pour certain que la manganandalousite du Ruwenzori présente les bandes d'absorption aux environs de 550 millimicrons signalées par M. Corin dans des cristaux d'autres provenances.

Nous indiquons enfin que les lames minces à manganandalousite montrent un autre minéral manganésifère : la Piedmontite, qui se présente en grains ou

(*) Séance du 18 janvier 1954.

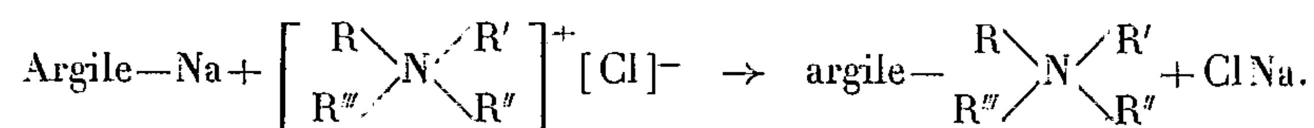
(¹) H. Baecstrom, *Geol. För. Förh*, 18, Stockholm, 1896, p. 386; G. Klemm, *Notizblatt d. Vereins für Erdkunde und d. geol. Landesanst Darmstadt.* 4 Folge, H. 32, Darmstadt, 1911; F. Corin, *Ann. Soc. Géol. de Belgique*, 57, 1934, p. 152-157; F. Corin, *Bull. Soc. Belge de Géologie, Paléontologie et Hydrologie*, 44, 1934, p. 313-315.

aiguilles dispersées dans la masse de la roche. C'est la Piedmontite qui donne la teinte rose aux quartzites. Le pléochroïsme est tout à fait caractéristique dans les tons jaune, rose violet et rose pâle.

MINÉRALOGIE. — *Sur l'existence de très grands écarts réticulaires* 001 *dans les argiles organophiles*. Note (*) de MM. **Charles Alexanian** et **Claude Sourisse**. présentée par M. Charles Mauguin.

La conversion d'une phyllite gonflante, comme la Montmorillonite-Na, de l'état hydrophile à l'état organophile, se fait par une réaction d'échange d'ions en phase liquide : le cation inorganique Na^+ étant remplacé par le cation d'un sel de base organique.

Pour les argiles organophiles, cette conversion est réalisée actuellement, surtout au moyen des composés d'ammonium quaternaire comportant diverses chaînes aliphatiques ou carbocycliques où l'échange d'ions s'effectue de la façon suivante



Le corps qui se précipite ainsi en phase aqueuse, appelé *Bentone*, est lavé, séché, finement broyé et livré. C'est l'argile organophile. Elle a acquis cette particularité de gonfler dans les liquides organiques ou dans les huiles minérales (mais pas dans l'eau) jusqu'à les transformer en gels semi-consistants (par exemple, graisses pour hautes températures), contrairement à l'argile de départ qui gonfle dans l'eau mais ne gonfle nullement dans un liquide organique.

Beaucoup d'auteurs, comme Smith ([1]), Hauser ([2]), Giescking ([3]), Hendricks ([4]), Bradley ([5]), Mac Ewan ([6]), Mlle Glaeser ([7]), Mackensie ([8]), Mlle Caillère et Hénin ([9]), et surtout Jordan ([10]) se sont penchés sur ce phénomène en associant la Montmorillonite (et quelquefois l'Halloysite) aux amines,

(*) Séance du 1er mars 1954.

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1561.

(2) *J. Phys. Chem.*, 41, 1937, p. 911 ; 42, 1938, p. 961 ; 43, 1939, p. 1037 ; *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1811.

(3) *Soil Sci.*, 47, 1939, p. 1.

(4) *J. Phys. Chem.*, 45, 1941, p. 65.

(5) *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 975.

(6) *Trans. Faraday Soc.*, 44, 1948, p. 349.

(7) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 935.

(8) *Trans. Faraday Soc.*, 44, 1948, p. 368.

(9) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 308.

(10) *Min. Mag.*, 28, 1948, p. 295 et 29, 1949, p. 598.

au glycol, à l'acétone, à la glycérine, aux différents alcools, et à d'autres composés organiques à longue chaîne. Ils ont mesuré, après traitement chimique, l'équidistance des feuillets (001). Cette équidistance comparée à celle des argiles de départ, n'a pas dépassé 29 Å (Montmorillonite organophile) et 17 Å (Halloysite organophile) contre 14 à 15 Å pour la Montmorillonite naturelle et 10 Å environ pour l'Halloysite naturelle.

La présente Note a pour objet d'exposer l'accroissement extraordinaire du dit écartement 001 dans le cas des Bentones que nous avons préparées au laboratoire.

Nous sommes partis de la Montmorillonite-Ca en provenance du Camp Berteaux (Algérie). Nous l'avons transformée d'abord en une Montmorillonite-Na par un traitement, devenu classique, au moyen du carbonate de soude. Nous avons associé ensuite cette argile sodique, et toujours en phase liquide, à un chlorure de diméthyloctadécylammonium comprenant deux chaînes longues aliphatiques à 18 atomes de carbone chacune; et nous avons examiné enfin la Bentone sèche ainsi obtenue par la diffraction des rayons X.

En faisant varier de 0 à 200 % le pourcentage de saturation de la capacité d'échange de base de la Montmorillonite-Na par le sel organique en question, voici les grandeurs que nous avons enregistrées et calculées par la diffraction des rayons X :

Argile.	% de saturation de la capacité d'échange de base. (%)	Écartement 001.		
		2 θ.		unités Å.
Montmorillonite-Ca	0	5°,9	ou 5°54′	14,96
Montmorillonite-Na	0	6,9	6 54	12,80
Bentone	50	2,75	2 45	32,08
Bentone	**100**	**2,40**	**2 24**	**36,77**
Bentone	125	2,20	2 12	40,10
Bentone	150	2,10	2 6	42,03
Bentone	200	1,90	1 54	46,44

Ainsi, suivant la concentration du sel d'ammonium quaternaire employé, l'écartement (001) croît *considérablement* pour atteindre des valeurs n'ayant pas été signalées jusqu'à ce jour.

Comme le sel organique est fixé sur l'argile même au delà de la saturation (100 %) de sa capacité d'échange d'ions, on peut penser que cet excédent de sel est également adsorbé par l'argile, probablement sous l'action des forces de Van der Waals, ce qui fait augmenter davantage ledit écartement.

Par ailleurs, ayant repris cette bentone à 100 % de saturation, nous l'avons malaxée dans le nitrobenzène jusqu'à consistance d'une pâte que nous avons soumise également aux rayons X dans les mêmes conditions opératoires. Voici les écartements (001) enregistrés pour cette graisse inorganique, en fonction du temps après préparation.

	Écartement 001	
	2θ.	unités Å.
Examinée immédiatement	2°05 ou 2° 3′	43,04
» après 15 m	2°	44,13
» » 1 h	1,95 ou 1°57′	45,24
» » 3 h	1,85 ou 1°51′	47,68

Contre 36,77 Å pour la bentone sèche préalablement saturée à 100 %.

Chaque spectre a donné cette fois, en plus, et d'une façon intense, les raies (002) et (003) comme s'il s'agissait de paraffines, de vaselines ou des acides gras *orientés*.

MINÉRALOGIE. — *Évolution thermique de la glauconite*. Note de MM. **Frans Hoebeke** et **Willy Dekeyser**, transmise par M. Charles Mauguin.

Dans le cadre des travaux du Comité pour l'établissement de la carte des sols et de la végétation de la Belgique, une étude systématique de la glauconite est entreprise, et dans cette Note nous donnons quelques résultats concernant l'évolution thermique d'échantillons soigneusement purifiés, provenant d'une bande noire formant la limite entre le bartonien et le lédien.

Les grains avaient une dimension maximum de 220 à 240 μ. Après broyage léger et sédimentation, pour séparer les cristallites, la fraction inférieure à 2 et 5 μ fut examinée par rayons X et analyse thermique différentielle.

Notons d'abord le fait important que l'évolution thermique de ce minéral est fortement influencée par la présence de traces de matière organique. Le produit obtenu à 1 000°, à partir de la glauconite lavée plusieurs fois à HCl dilué (1/10 N), est totalement différent selon que ces échantillons sont encore soumis ou non à l'action de H_2O_2.

Les courbes d'analyse thermique différentielle dont l'allure est reproduite par la figure 1 présentent :

a. un crochet exothermique à 350°;

b. un crochet endothermique ayant son amplitude maximum à 570°;

c. un crochet endothermique, assez net mais peu accentué, vers 925°.

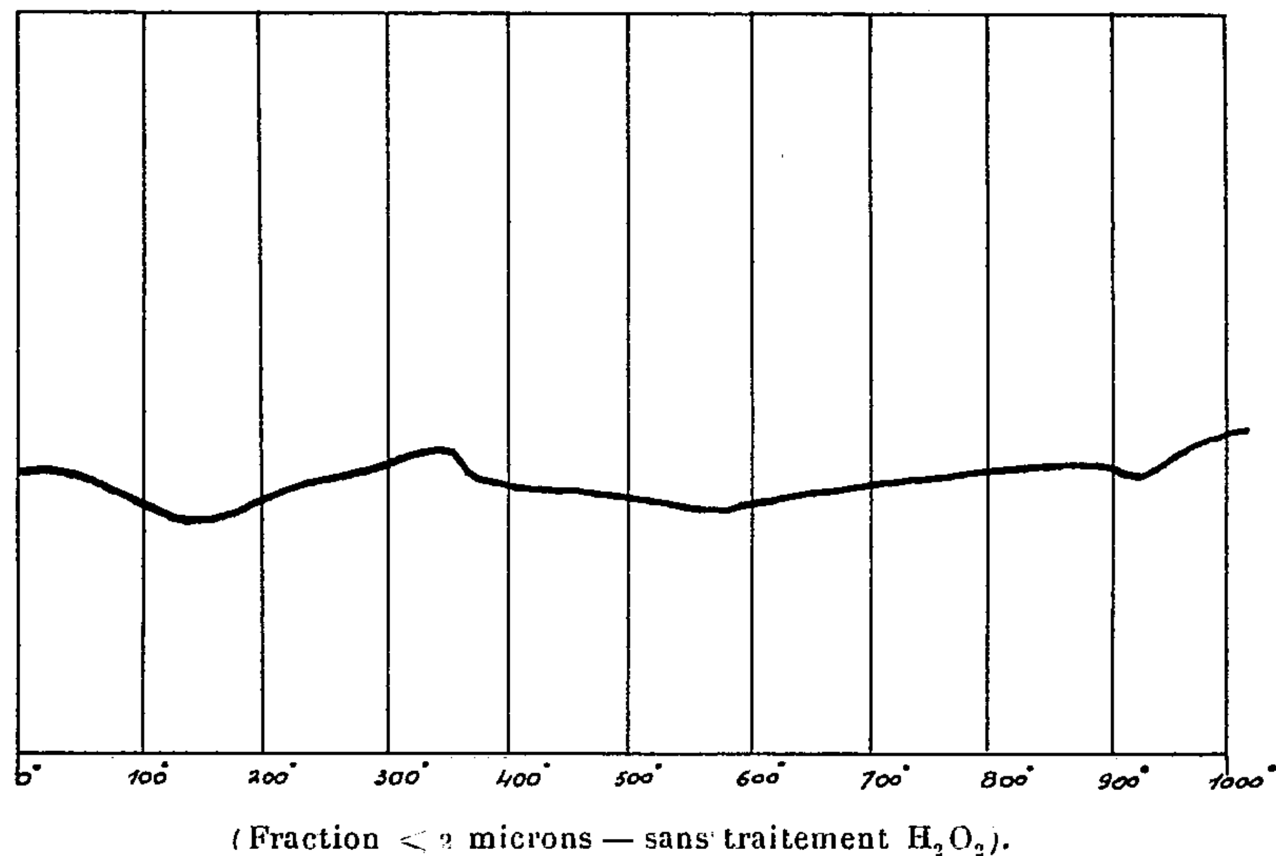
Le premier crochet n'est en général pas signalé comme étant très significatif par les auteurs [1] qui se sont occupés de cette question, le troisième est d'autant plus net que l'échantillon est plus pur.

Afin de mieux préciser la signification de ces phénomènes, les échantillons furent soumis pendant des temps variables, à des températures correspondant à ces accidents thermiques. Un chauffage de 4 à 5 h à 375° produit un change-

(1) G. W. Brindley, « *Thermal curves* ». *X-Ray identification and crystal structures of Clay minerals* (*Mineralogical Society*), 147, 1951.

ment complet de la couleur : la poudre verte devient rougeâtre, et accuse, si l'échantillon est chauffé jusqu'à poids constant, une perte de poids d'environ 4 % .

Diagramme d'analyse thermique différentielle.



(Fraction < 2 microns — sans traitement H_2O_2).

Ceci nous a conduit à supposer que ce changement pourrait être dû au passage, soit de la totalité, soit d'une partie du fer présent, de l'état bivalent à l'état trivalent. La perte de poids serait alors due au départ d'ions OH. Cette hypothèse se trouve confirmée par des dosages du fer ferreux dans le produit initial et le produit chauffé à une température bien déterminée. Nous reviendrons plus en détail sur cette question dans un travail ultérieur.

L'accident vers 550° de la courbe d'analyse thermique différentielle correspond au départ des hydroxyles. A 935° il y a modification complète et formation de Fe_3O_4 si le produit initial n'a pas été traité avec H_2O_2, et de αFe_2O_3 dans le cas contraire.

La température à laquelle la transformation s'effectue est bien définie. Comme il n'y a qu'une très légère perte de poids (inférieure à 1 %) entre 600 et 1000°, si le produit a été chauffé jusqu'à poids constant à 400°, on peut accepter que cette perte de poids serait provoquée par le départ des OH restants.

Il est très improbable d'après les d_{hkl} mesurés que la magnétite contienne du silicium en solution solide. La transformation semble être déterminée par le départ des alcalis, du silicium et des autres ions. Ceux-ci donnent un produit amorphe qui se manifeste par la formation d'un verre à 1100°. Ce produit amorphe n'est pas à séparer de la magnétite. La destruction des matières organiques impliquerait une réduction partielle du fer trivalent, ce qui rend possible la formation de la magnétite. Nous reviendrons sur cette question.

GÉOLOGIE. — *Désagrégation des roches cristallines sous l'action des sels.*
Note de M. **Pierre Birot**, présentée par M. Paul Fallot.

De nombreux auteurs ont envisagé la possibilité d'une désagrégation des roches sous l'action de cristaux salins en voie de croissance, ou par hydratation des sels ([1]). Une série d'expériences conduites pendant deux ans (1950-1952) ont montré qu'effectivement ce processus d'arénisation agissait avec une puissance et une rapidité extraordinaires.

Les échantillons ont été soumis au traitement suivant :

Ils étaient placés dans une étuve à la température de 70° (maximum normal en climat aride), maintenue approximativement constante, et immergés dans une solution saturée jusqu'à ce qu'ils soient entièrement recouverts d'une efflorescence saline. Ensuite, ils ont été arrosés de quelques gouttes d'eau matin et soir. Les expériences entreprises dans les années précédentes pour mettre en valeur la « Salzsprengung » n'avaient été que peu concluantes, parce qu'on avait versé sur les cailloux un excès d'eau qui dissolvait les cristaux. A la fin du traitement de trois mois, les fragments de granite de 100 g, soumis à l'action de l'hyposulfite de soude, ont été entièrement désagrégés en arène. Dans le carbonate de soude, ils ont perdu 4 à 5 g, et 3 ou 4 g dans le sulfate de soude.

Ces chiffres sont de 10 à 100 fois supérieurs à ceux que nous avons obtenus avec tous les processus d'attaque essayés jusqu'à présent. L'action du carbonate de soude et du sulfate de soude est plus énergique que celle de l'acide chlorhydrique à 25° mélangé à une quantité égale d'eau.

La cause première de la dislocation en arène est physique, et il existe toujours une limite bien tranchée entre la roche désagrégée et la roche saine, alors que, sous des climats humides, les roches grenues passent à l'arène par toutes sortes de transitions insensibles. En outre, au cours du traitement, des transformations chimiques sont intervenues dans l'arène : accentuation de la séricitisation des feldspaths, visible au microscope, production de montmorillonite décelées par Mlle Caillère. On notera qu'un échantillon de versant granitique, prélevé près de Djeddah, présente une altération du même type.

On peut trouver dans ces résultats un élément d'explication pour la faible résistance des granites à l'érosion différentielle en climat très aride. Les massifs cristallins sont évidemment saupoudrés de poussières salées arrachées par le vent aux « playas ». Le processus ne fonctionne que si les roches sont à peine humectées, ce qui est réalisé par les pluies fines, qui constituent une part notable des précipitations au Sahara comme

([1]) Mortensen, *Peterm. geogr. Mitt.*, 79, 1933, H. 5-6, p. 130-135.

dans le Désert Mohave, et dans les déserts côtiers par les brouillards. Il faut faire intervenir aussi les sels produits par la roche elle-même dans un régime climatique où le lessivage est très faible. C'est probablement dans ces conditions que les versants raides peuvent perdre leur substance et reculer parallèlement à eux-mêmes. Le rôle des pluies violentes est bien différent. En lessivant les poussières des versants raides, elles interrompent l'arénisation et se bornent à transporter les particules déjà désagrégées. Elles ne participent à la décomposition de la roche que dans les creux où l'arène s'amasse de façon durable, et qui conservent après la pluie une humidité suffisante pour la décomposition chimique.

On a soumis au même traitement des granites polis, des fragments d'aplite, des roches à deux temps de consolidation et des cristaux géants d'orthose. La perte de substance a été presque nulle pour l'aplite et, pour les roches à deux temps de consolidation, de cinq à dix fois moins forte que pour le granite, ce qui est conforme à l'action de l'érosion différentielle dans les régions arides. Ce phénomène a pour cause, outre la faible perméabilité à l'eau de ces roches, le fait qu'en cassure naturelle, elles sont très faiblement rugueuses, si bien qu'elles n'offrent pas d'anfractuosités pour que les cristaux en croissance se nichent, et aussi pour recueillir des poussières salées. Cette interprétation est confirmée par le comportement des échantillons offrant une surface lisse. La perte de substance des granites polis a été à peu près nulle, et celle des grands cristaux de feldspath très faible. Le comportement des calcaires, très variable à en juger par des expériences en cours, se place dans une position intermédiaire.

On s'explique également l'action protectrice exercée par le vernis du désert, cette croûte de ferromanganèse strictement localisée sur les roches renfermant une certaine proportion de silice, probablement parce que le fer a été mobilisé en relation avec la silice (Demolon). De même, les surfaces éolisées des versants et des galets sont frappées d'immunité vis-à-vis de la désagrégation par le sel.

GÉOLOGIE. — *Existence de deux niveaux de calcaire lacustre dans la région de Meknès (Maroc).* Note de M. **Jean Margat**, présentée par M. Paul Fallot.

Les calcaires lacustres de la région de Meknès appartiennent à deux niveaux distincts, séparés par les sables marins, considérés jusqu'ici comme miocènes, et des formations continentales. La stratigraphie du Néogène supérieur doit donc être révisée dans cette région.

Les formations de calcaires lacustres du Bassin de Fès-Meknès ont été rapportées jusqu'à présent, sous leurs divers facies, à une phase lacustre unique, dont l'âge est encore controversé.

Il est admis que ces calcaires reposent indistinctement sur le *Vindobonien*

(faciès *tortonien*), des sables marins considérés comme miocènes (*Vindobonien supérieur*, faciès *sahélien*) ([1]), ([3]), ([5]), ou des sables continentaux dits *Sables fauves*, développés dans la région de Meknès et considérés comme un faciès latéral des formations lacustres et d'âge pliocène ([6]).

Or, il s'avère que tout au long de la marge Nord du Plateau de Meknès, notamment entre Meknès et l'Oued Mikkès, deux niveaux de calcaire lacustre doivent être distingués.

Le calcaire lacustre inférieur dont la puissance peut atteindre 20 m repose directement sur le *Vindonbien* argileux (*Tortonien*). A sa base est fréquemment développé un horizon travertineux et pulvérulent à aspect de « croûte », tandis qu'aux abords des rides prérifaines (Dj. Kannoufa) le calcaire passe à un poudingue. A l'Est, il passe au calcaire lacustre du Saïs et vers le Sud s'enfonce, avec un pendage plus ou moins marqué, sous la série de sables et grès attribués au « faciès sahélien » et aux Sables fauves, qui se trouve donc en position intercalaire entre les deux niveaux lacustres.

Le calcaire inférieur ne s'étend cependant que fort peu vers le Sud. De nombreux puits et forages, ainsi que les vallées profondes, montrent qu'il s'achève au Nord de la limite d'érosion nord du calcaire supérieur (plateau de Meknès). Aussi les deux niveaux calcaires ne se trouvent-ils qu'exceptionnellement à l'aplomb l'un de l'autre, ce qui avait favorisé leur confusion.

Le calcaire lacustre supérieur est celui qui est bien connu sur le Plateau de Meknès, dont il constitue la plus grande partie. Sa puissance est moindre et se réduit souvent, au Nord, à quelques mètres. On peut proposer les dénominations de *Calcaire du Saïs* pour le calcaire inférieur et de *Calcaire de Meknès* pour le calcaire supérieur, en spécialisant des termes usités jusqu'ici indistinctement par les divers auteurs.

Cette découverte éclaircit l'interprétation et facilite la cartographie des affleurements de calcaire lacustre au Nord du plateau de Meknès. La conception d'un niveau lacustre unique impliquait en effet l'existence d'un système complexe de flexures et d'ondulations ainsi que l'hypothèse d'une topographie pré-lacustre assez accidentée ([6]) pour raccorder entre eux les affleurements des deux niveaux.

Plusieurs conséquences importantes découlent en outre de cette nouvelle interprétation :

([1]) F. Daguin, *Notes et Mém. Serv. Mines Maroc*, n° 1, Rabat, 1927.

([2]) J. Dresch, *Ann. Géogr.*, 39, Paris, p. 395, 1930.

([3]) J. Bourcart, *C. R. IVe Congr. ethnog. Géol. Slave*, Sofia, 1936.

([4]) H. Termier, *Notes et Mém. Serv. Mines Maroc*, n° 33, Rabat, 1936.

([5]) G. Choubert, *Notes du Serv. Géol. Maroc*, 3, Rabat, 1950.

([6]) P. Taltasse, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 115, Rabat, 1953.

En premier lieu, une révision de la stratigraphie admise pour le Néogène supérieur dans ce secteur du Sillon Sud-Rifain, semble nécessaire. En particulier, il y aura lieu de reconsidérer la question du *Vindobonien supérieur, faciès sahélien*, et l'hypothèse d'une extension du Pliocène marin plus profondément vers l'Est, dans le Sillon Sud-Rifain, est à envisager [(7) et Communications verbales de P. Taltasse].

Le problème de l'âge des formations lacustres se pose d'autre part sur une base nouvelle. L'existence de deux phases lacustres peut expliquer et aplanir certaines des divergences de vue relatives à l'âge du calcaire lacustre. Il devient difficile de considérer le *Calcaire du Saïs* comme Villafranchien (5) et les hypothèses de M. P. Taltasse, d'un âge pliocène de ce calcaire et d'un âge plus récent du Calcaire de Meknès (6) se trouveraient ainsi corroborées. Toutefois au lieu d'une transgression du lac de Saïs dans la région de Meknès, il s'agit de deux phases lacustres distinctes.

L'attribution d'un âge exact aux sables et grès marins dits « sahéliens » permettra de préciser la position du Calcaire du Saïs. La discordance qui sépare ce dernier du Vindobonien (6) semble toutefois être un obstacle à son attribution au Pontien.

L'âge villafranchien (5) resterait par contre valable pour le Calcaire de Meknès qui couvre les 2/3 du Bassin lacustre.

Les conceptions sur la structure du Bassin lacustre se trouvent également remises en question. L'interprétation par des flexures de certaines dénivellations de la surface des calcaires lacustres devra être modifiée en plusieurs cas, notamment en ce qui concerne la flexure majeure de Dar Aït Moussa séparant le Saïs du Plateau de Meknès, décrite par F. Daguin (1) et indiscutée ultérieurement.

GÉOLOGIE. — *Observations sur l'origine de la Craie.*

Note de M. **Constant-Pierre Nicolesco**, transmise par M. Pierre Pruvost.

De tous temps, les géologues de la région parisienne se sont demandé quelle peut être l'origine de ces masses de craie du Bassin de Paris, couvrant des milliers de kilomètres carrés et puissantes jusqu'à plusieurs centaines de mètres. Bien que cette formation soit une des mieux étudiées du monde, on hésite lorsqu'il s'agit de désigner la source de cette accumulation. L'hypothèse qui fait intervenir les feldspaths des massifs anciens en auréole autour de ce bassin n'est guère satisfaisante; car, si elle tente d'expliquer, en partie du moins, l'origine du carbonate de chaux de la craie, elle n'explique pas la silice de ses silex.

(7) G. Choubert et R. Ambroggi, *Notes du Serv. Géol. Maroc*, 7 (sous presse), Rabat, 1954.

Or, la craie et ses silex ont une histoire commune, liée par le même processus de sédimentation.

Il y a lieu de tenir compte de faits tels que : la rareté des silex dans la craie de l'Est de ce bassin, leur abondance dans celle de l'Ouest, leur absence totale dans les niveaux moyens du Turonien de cette dernière région, leur rareté dans la craie sableuse, turonienne et sénonienne, du Centre-Ouest de la France, où ils sont de taille réduite et bien différents de ceux de la craie de type normal.

Nous pensons qu'il faut faire intervenir à la fois la roche-mère et la paléogéographie.

Les eaux de la mer crétacée de ce bassin devaient battre des cotes formées de terrains jurassiques, peu différents de ceux qui tapissaient les fonds de cette mer, c'est-à-dire : portlandiens, séquaniens, rauraciens et argoviens (1), diversement calcaires et siliceux, mais dans l'ensemble plus calcaires et moins siliceux dans l'Est que dans l'Ouest.

Les transgressions et les régressions marines, sans oublier nombre de phénomènes connexes, ont dû jouer aussi un grand rôle.

Ainsi au cours de la transgression crétacée, l'origine des sables verts déposés serait imputable au remaniement du Portlandien inférieur et l'argile albienne plutôt à celui du Kimméridgien; la gaize, tout comme la glauconie sableuse, au Portlandien inférieur.

Au maximum de la transgression, la craie cénomanienne a dû provenir du Portlandien inférieur et moyen.

Dans les régions où la mer crétacée était en régression, la craie turonienne pouvait être originaire du Séquanien et, par exemple, le Turonien du Nord du bassin (entre Rouen et le Havre) laisse voir des intercalations marno-argileuses dans la craie, qui, comme l'argile albienne, auraient leur origine dans le lessivage des marnes du Kimméridgien.

La craie sénonienne proviendrait du remaniement du Rauracien, de l'Argovien et surtout du Cénomanien.

Cette interprétation trouve une confirmation dans la présence (rare certes, puisqu'au cours de 27 ans de tournées sur le terrain je ne les ai observées que deux fois, mais pourtant suggestives) de « dragées » recueillies dans la masse crayeuse, l'une est un calcaire pisolithique, argovien ou rauracien, trouvé dans le Turonien du Lieuvin, l'autre un grès glauconieux d'âge cénomanien recueilli dans le Sénonien du Pays de Caux.

Ceci admis, on doit se demander comment des calcaires oolithiques ou gréseux ont donné naissance à de la craie et non à des calcaires, à des silex et non à du quartz.

---

(1) P. Pruvost, *Ann. Off. Nat. combust. liquides*, 3e année, 3e livre, Paris, 1928, p. 429; R. Marlière, *Ann. Soc. Géol. Nord*, 55, Lille, 1931, p. 62.

Cela peut être dû au fait que le carbonate de calcium et la silice hydratée, en solution tous deux dans un eutectique complexe, carbonato-siliceux, tel qu'était l'eau de mer crétacée sédimentaire, se sont gênés mutuellement. Par suite, autant leurs compositions chimiques que leurs états cristallographiques respectifs ont souffert du fait de ce mélange intime du carbonate et de la silice, pour n'engendrer que des cristallites particulières à la craie et des fibres de calcédonite propres au silex.

Dans des eaux chimiquement pures, le carbonate de chaux seul donnerait du calcaire spathique, sinon de la calcite et la silice hydratée de la quartzine ou du quartz.

C'est ainsi que certains horizons du Turonien inférieur des environs de Fécamp, libres de toute trace de silex, se montrent formés d'une craie subcristalline, par place même d'un calcaire presque spathique.

Les théories de l'épigénie de la craie, de sa silicification en plusieurs temps, de la formation précoce et tardive des silex, etc., sur les fonds marins, émises par L. Cayeux ([2]), sont bien dépassées. Il en est de même de celle où il considérait les silex comme de simples « accidents ». Accidents seraient alors les concrétions de marcassite dans la craie, les rognons de phosphates dans certaines marnes, les cristaux de pyrite dans une ardoise, les amas de sel dans une argile salifère, les imprégnations de pétrole dans une roche pétrolifère, etc.

Par conséquent, la craie et ses silex, provenant d'une même roche-mère, calcaire et gréseuse, ont été déposés par un même bain eutectique et doivent être synchroniques, et ceci grâce à des phénomènes de sélection, de ségrégation et de concentration de la matière minérale. Cette origine n'exclut naturellement pas, dans notre pensée, le rôle de l'activité organique dans l'élaboration de ce sédiment.

Dans leur ensemble, ces conditions d'être de la craie du Bassin de Paris doivent se retrouver pour la craie de l'Angleterre méridionale, de la Pologne, etc.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence des concentrations relatives en éléments du milieu, principalement en azote, sur les déviations métaboliques chez* Aspergillus niger. Note (*) de M. **Roger Raveux**, présentée par M. Roger Heim.

On peut convenir d'appeler *milieu équilibré* en azote et en éléments minéraux, pour une source énergétique de concentration donnée, celui dont la concentration relative en chacun des éléments qu'il contient

---

([2]) *Mém. Carte Géol. Fr.*, Paris, 1929, p. 501, 603, 604 et *passim*.

(*) Séance du 1er mars 1954.

détermine une croissance optimum; celle-ci est représentée par les quantités maxima des constituants cellulaires suivants : acides nucléiques, protides, phosphatides. Le milieu de Czapek, à base de nitrate d'ammonium, est généralement accepté comme milieu équilibré pour *Aspergillus niger*. Toute *diminution relative* de la quantité d'azote ou d'un ou plusieurs éléments minéraux, par rapport à l'aliment énergétique tel que le glucose, entraîne des *déviations métaboliques* intrinsèques et extrinsèques. Il y a d'une part accumulation dans la cellule de produits tels que les lipides acétono-solubles, les glucides et les polyols, et d'autre part formation d'acide citrique et d'éthanol que l'on trouve dans le milieu. Cette action est indépendante des concentrations en valeur absolue en azote et en éléments minéraux.

Cependant, s'il y a déviation métabolique, les résultats mentionnés sont souvent contradictoires; avec une même diminution en un élément, certains trouvent un accroissement et d'autres une diminution de la production métabolique déviée. Nous avons pu lever ces contradictions en mettant en évidence qu'il y a une concentration relative déterminée d'un élément pour laquelle la quantité de produit formé est maximum, dans un temps donné de culture. Au-dessous de cette concentration relative, la formation de produit dévié est moindre et ceci tient vraisemblablement à ce que l'élaboration et le fonctionnement des systèmes enzymatiques responsables sont modifiés ou bien à ce que l'élément n'est plus en quantité suffisante pour être mobilisé. Nous pouvons ainsi définir une *concentration relative optimum* d'un élément pour une production déterminée, dans un temps donné de culture. Cette concentration a une valeur plus ou moins inférieure à celle de la concentration relative optimum pour la croissance; pour une même souche, les concentrations relatives optima pour diverses déviations métaboliques peuvent être différentes et pour une production donnée les concentrations relatives optima peuvent varier avec *chaque souche* utilisée. La même modification de la concentration relative en un élément peut donc avoir des résultats différents quand on s'adresse à des souches variées : augmentation de la production déviée avec les unes, diminution avec les autres, production inchangée avec un troisième groupe, suivant que l'on se place en deçà, en delà ou dans la zone de concentration relative optimum de la souche considérée.

A titre d'exemple, le tableau ci-après montre le comportement des souches d'*Aspergillus niger* 76 et 315, cultivées pendant 70 h sur un milieu de Czapek globalement cinq fois plus concentré (15 % de glucose) en tous ses éléments que l'habituel et sur ce même milieu renfermant des concentrations relatives en azote de plus en plus basses. Les chiffres indiqués dans ce tableau représentent les quantités totales de certains composés

cellulaires et celles de l'éthanol et de l'acide citrique déterminés dans le milieu (200 ml).

Rapport de la concentration azotée à celle du milieu de Czapek cinq fois plus concentré	Souche S. N. 76.				Souche S. N. 315.			
	1/1.	1/5.	1/10.	1/20.	1/1.	1/5.	1/10.	1/20.
N restant dans le milieu (mg)	789	49,4	23,5	11,9	770	45	23	11,5
N total du mycélium (mg)	261	160,6	81,5	40,6	280	165	82	41
Mycélium sec (mg)	4 431	3 821	2 262	1 157	5 808	4 904	3 116	1 995
Acides nucléiques (mg)	172	127	61	28,6	162	111,4	56	23,3
Protéides totaux (mg)	1 134	748	375	179	1 062	751	345	167
Phosphatides (mg)	187	153	104	52,5	186	176	98	49,7
Lipides acétono-solubles (mg)	220	358	242	115	279	418	248	156
Glucides et polyols (*a*)	899	1 559	1 052	535	1 328	1 838	1 650	1 211
Alcool (*b*)	62	154	161	209	60	654	339	141
Acide citrique (mg)	Traces	268	303	Traces	Traces	Traces	67	49

(*a*) Solubles dans la potasse à 10 % (mg).

(*b*) Et autres produits volatils, exprimés en milligrammes d'éthanol.

On voit que l'on peut trouver une concentration relative optimum pour la production d'éthanol et une autre pour celle d'acide citrique, et que pour chacune des souches étudiées ces concentrations peuvent être différentes. Ainsi, après 70 h de culture, la production maximum d'acide citrique par la souche S. N. 315 est obtenue pour un déséquilibre azoté de 1/10e et celle d'éthanol pour un déséquilibre de 1/5e, alors que l'obtention la plus élevée d'éthanol au moyen de la souche S. N. 76 a lieu pour un déséquilibre en azote de 1/20e. On voit donc qu'une variation du déséquilibre azoté de 1/10e à 1/20e amène une augmentation de la production d'alcool de 161 à 209 mg avec la souche S. N. 76 et que la même variation entraîne une diminution de la production d'alcool de 339 à 141 mg avec la souche S. N. 315, alors que pour ces concentrations les quantités de constituants cellulaires, tels que protéides, acides nucléiques et phosphatides, sont très voisines chez ces deux souches.

Une autre illustration des phénomènes rapportés est donnée par le déséquilibre en soufre. Il y a aussi une concentration relative optimum pour la production maximum de lipides acétono-solubles et il y en a une autre pour l'éthanol; ces concentrations optima sont plus basses que dans le cas de l'azote. Il y a une certaine ressemblance entre les déséquilibres relatifs en soufre et en azote. Cependant, nous n'avons pu obtenir aucune formation d'acide citrique par un déséquilibre quelconque en soufre avec les souches utilisées. La production d'acide citrique obtenu par un déséquilibre global est même diminuée par une carence en soufre.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la mise au point d'un test de substance de division : le test Radis.* Note de Mlle **Juliette Besset**, présentée par M. Roger Heim.

La plantule de Radis semble constituer un matériel commode pour évaluer l'activité des substances capables de stimuler la division cellulaire, qu'il s'agisse de composés synthétiques ou d'extraits de tissus.

Il existe de nombreux tests permettant de mettre en évidence l'activité des substances de croissance : test d'élongation cellulaire (test Avoine ou test Pois de Went), test de rhizogénèse (test Pois de Went ou test Balsamine de Bouillenne), test de morphogénèse (test sur les feuilles de Tomate de Zimmerman), test de parthénocarpie (test sur les ovaires de Tomate de Zimmerman et Hitchcock), etc. Aucun de ces tests ne met en œuvre l'action qu'exercent les auxines sur la prolifération cellulaire. Il nous a paru intéressant de mettre au point un test de ce type permettant de déceler et de doser les substances de division. Nous avons utilisé en ce but, des plantules de Radis qui sont très sensibles aux auxines.

Reprenant la technique décrite antérieurement (1) nous avons fait agir pendant trois jours un certain nombre de substances de division sur des hypocotyles de Radis venant d'être décapités au-dessous du nœud cotylédonaire. Les solutions ont fréquemment provoqué une prolifération cellulaire au niveau du cambium. Par contre le cambium des hypocotyles témoins n'a pas proliféré. Les résultats généraux de ces essais sont reportés dans le tableau ci-après.

Nous remarquons :

1° Que certaines substances moins actives que l'acide indole-acétique à l'égard du test Avoine, par exemple l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique ou l'acide naphtoxy-acétique, manifestent à l'égard de notre test de multiplication cellulaire une activité 100 à 1000 fois plus forte.

2° L'activité des hétéro-auxines varie considérablement en fonction de leur structure moléculaire. Le seuil d'action de l'acide orthochlorophénoxyacétique est par exemple beaucoup plus élevé que celui de l'acide parachlorophénoxyacétique.

3° Notre test peut être utilisé non seulement avec des substances synthétiques mais aussi avec des produits naturels tels que le lait de Coco ou des jus de fruits.

Nous avons également observé les réactions anatomiques provoquées par ces diverses substances. Certaines telles que l'acide indole-acétique, l'acide

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1058.
(2) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 198.

naphtalène-acétique, l'acide phényl-acétique et leurs dérivés ont provoqué une lignification très rapide des vaisseaux formés, d'autres telles que l'acide naphtoxy-acétique, l'acide phénoxy-acétique et ses dérivés n'ont agi que faiblement sur la lignification.

Il est donc possible, en utilisant ce test, de doser les substances de division synthétiques ou naturelles.

Seuil d'action des diverses substances sur la prolifération du cambium d'hypocotyle de Radis.

Substances utilisées.	Quantité minimum de substance pouvant provoquer le fonctionnement cambial (γ).	Activité par rapport à celle de AIA (ce dernier étant pris comme unité).
Acide indole-3-acétique (AIA)	0,15	1
» indole-3-propionique	0,015	10
» indole-3-butyrique	0,15	1
» indole-3-acétonitrile	1,5	0,1
» naphtalène-1-acétique	0,015	10
Hydrazide de l'acide naphtalène-acétique	0,015	10
Naphtalène-1-acétamide	0,15	1
α-Naphtyl-vinyl-acétate de potassium	0,15	1
» adipamate de potassium	1,5	0,1
Acide (1)1.2.3.4-tétrahydro α-naphtoïque	0,015	10
» β-naphtoxy-acétique	0,0015	100
» phényl-acétique	1,5	0,1
» phényl-cyclopropane carboxylique	0,15	1
Chlorhydrate N-méthyl-N-phényl glycocolle	1,5	0,1
Acide phénoxy-acétique	15	0,01
» orthochlorophénoxyacétique	1,5	0,1
» parachlorophénoxyacétique	0,015	10
» 2.4-dichlorophénoxyacétique	0,00015	1 000
Hydrazide de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique	0,00015	1 000
Acide 2.4.5-trichlorophénoxyacétique	0,0015	100
» benzoïque	inactif	inactif
» 2.4.5-triiodobenzoïque	1,5	0,1
Lait de coco	1 500	0,0001
Jus de Tomate	7 500	0,00002
» Raisin	3 750	0,00004

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des composés de l'acide phosphorique dans les racines d'une variété de blé de printemps.* Note de M. **Victor Caumartin**, présentée par M. Roger Heim.

Les racines ont été prélevées sur un peuplement maintenu homogène pendant toute la durée de la végétation, à divers stades définis en fonction de

la croissance de la partie aérienne de l'appareil végétatif. Nous avons procédé à 15 prélèvements.

Le matériel récolté, déshydraté à l'alcool absolu jusqu'à poids constant, a été soumis à la recherche du P_2O_5 total et de ses formes lipidique, protidique, glucidique et minérale et les résultats exprimés en pour cent de matière sèche comme nous l'avons indiqué dans une précédente Note [1].

Le P_2O_5 total dosé sur des parties aliquotes a successivement donné : 6,70; 11,05; 12; 11,57; 11,02; 10,50; 9,43; 8,78; 2,92; 1,08; 0,82; 0,63; 0,24; 0,72; 1,06. Le maximum obtenu au troisième prélèvement correspond au début du développement des feuilles primaires, il est lié à l'activité du coléoptyle. Le minimum apparaît au 13e prélèvement et correspond à la fécondation; une série de recherches non encore publiées, sur l'épi, montre que cette teneur minimum des racines correspond, quant au stade de prélèvement, à un maximum sur la courbe d'assimilation de l'épi. Après la fécondation (deux derniers prélèvements), la richesse en P_2O_5 des racines augmente; cette accumulation montre que les racines sont actives jusqu'au bout mais sans bénéfice pour les caryopses; nous savions déjà que la circulation de la sève est, à ce stade, suspendue au niveau du collet.

Nous n'avons séparé les formes organiques que pour les trois périodes principales : croissance des feuilles primaires, tallage et croissance des feuilles secondaires, maturation. Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Pour la période qui va de l'enracinement à la fin du développement des feuilles primaires : en P_2O_5 lipidique : 5,85; 5,25; 2,86; en P_2O_5 protidique : 4,86; 3,85; 5,69; en P_2O_5 glucidique : 0,34; 2,90; 3,02.

2° Pour le tallage et le développement des feuilles secondaires : en P_2O_5 lipidique : 1,63; 1,20; 0,41; en P_2O_5 protidique : 5,22; 1,23; 0,14; en P_2O_5 glucidique : 1,93; 0,49; 0,53.

3° Pour la maturation : en P_2O_5 lipidique : 0,14; 0; 0,51; en P_2O_5 protidique : 0; 0; 0; en P_2O_5 glucidique : 0,10; 0,72; 0,55.

Ces chiffres, comparés à ceux que nous avons publiés sur la germination, confirment l'orientation lipogénétique du métabolisme phosphoré pendant la première phase de la croissance (jusqu'à la sortie des feuilles du coléoptyle).

La protéogenèse phosphorée domine à son tour pendant la croissance des feuilles. Elle disparaît dès le début de la maturation. On sait, dans la pratique, qu'un apport par trop tardif d'engrais azotés retarde cette dernière, à condition qu'elle ne soit pas déclenchée; la prolongation anormale de la synthèse des composés phospho-azotés peut expliquer ce retard.

La présence des trois types classiques de combinaisons organiques du P_2O_5 et leur évolution montrent que le rôle des racines est beaucoup plus complexe qu'on ne l'admet habituellement; elles ne jouent pas un rôle exclusif de tissu

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 743.

conducteur et sont dotées d'un pouvoir de synthèse; la notion de sève brute et de sève élaborée ne saurait donc, dans le cas présent, être acceptée sans restrictions.

Enfin, ayant pris la précaution de délipider et de déprotéiniser nos échantillons avant d'extraire la portion dite acido-soluble, nous n'avons pas séparé de combinaisons minérales. L'acide phosphorique se serait donc trouvé d'emblée sous forme organique vraisemblablement glucidique; ses liaisons glucidiques dans les molécules plus complexes élaborées par le métabolisme protidique ou lipidique appuient notre hypothèse. La loi des équilibres de Donan a pu intervenir au niveau de la membrane externe pecto-cellulosique et acidoïde du rizophène des poils absorbants et l'assimilation se faire par éthérification de glucides vierges au niveau de sa membrane interne cellulosique où le pH est sensiblement neutre. La réversibilité en fonction du pH des actions diastasiques, la présence d'une diastase dans le rizophène des racines de blé corroborent encore cette interprétation. Ainsi, dans le cas présent, le mécanisme de l'introduction du P_2O_5 dans le métabolisme végétal serait sous la dépendance, d'une part, d'une diastase fonctionnant comme phosphatase au contact des combinaisons organiques des sols, comme phosphorylase dans le milieu neutre riche en glucides et en ions phosphoriques libres que constituerait le cytoplasme de la cellule des poils absorbants, d'autre part, de la photosynthèse pourvoyeuse de glucides.

ALGOLOGIE. — *Un exemple de l'importance systématique de l'appareil plastidial chez les Diatomées.* Note de M[lle] **Marie-France Simon**, présentée par M. Roger Heim.

Des Diatomées pennées, jusqu'ici confondues sous le nom de *Striatella unipunctata* (Lyngb.) Ag. présentent deux types entièrement différents d'appareil plastidial, joints à de légères différences de structure du frustule. Ceci justifie le démembrement de l'espèce et montre l'importance systématique des caractères cytologiques dans ce groupe.

La classification des Diatomées repose sur la forme et l'ornementation de leur frustule silicifié et ne tient pas compte des caractères de la partie vivante de la cellule. Mais, dans certains genres tout au moins, la structure cytologique peut présenter des différences importantes chez des Diatomées dont les frustules sont presque identiques.

On réunit sous le nom de *Striatella unipunctata* (Lyngb.) Ag. des Tabellariées marines assez communes. En hiver, elles se développent en colonies à peu près pures sur des Algues rouges et j'en ai trouvé en abondance à Roscoff, à un niveau assez élevé de l'étage intercotidal. L'examen de ces Diatomées vivantes permet de les séparer en deux groupes nettement distincts par la disposition de l'appareil plastidial. De nombreux auteurs

(Dujardin, 1841; Karsten, 1899; Hustedt, 1930) ont déjà noté cette particularité sans y attacher d'importance, ne faisant entrer en jeu, du point de vue systématique, que les caractères du frustule.

— Dans un de ces types (*fig.* 1), correspondant à la diagnose et à la figure originales de Lyngbye (1819), les plastes sont nombreux, petits, et ont une forme variable suivant l'état de la cellule. Ils sont légèrement renflés au centre, où l'on peut voir *in vivo*, et plus nettement après coloration, un petit pyrénoïde. Celui-ci, coloré par l'hématoxyline ferrique, se montre formé de deux bâtonnets fortement sidérophiles, parallèles ou formant un V, parfois reliés par un tractus sidérophile. Les plastes sont le plus souvent disposés en lignes rayonnantes autour du noyau de la cellule et formant deux couches pariétales le long des deux faces connectives.

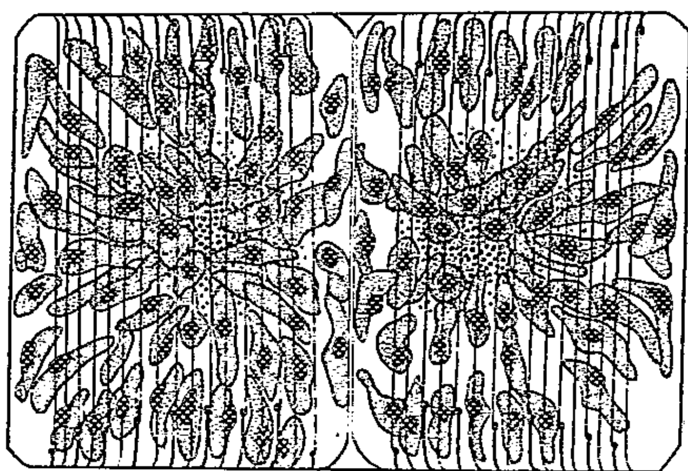


Fig. 1.

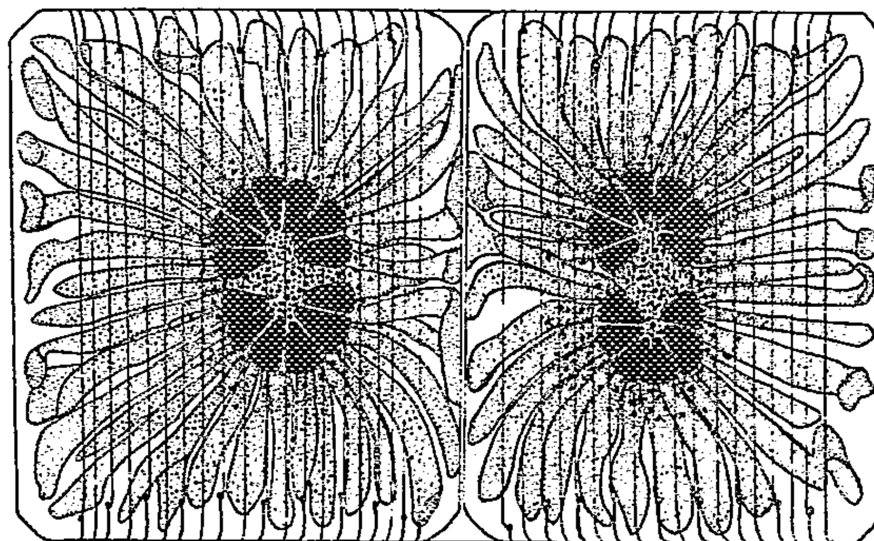


Fig. 2

— Le deuxième type d'appareil plastidial rencontré chez les *Striatella* est fort différent (*fig.* 2). Les plastes sont de longs rubans à section ovale, partant du centre de la cellule et s'allongeant jusqu'au bord. Le point d'attache de ces rubans est mal visible *in vivo*, où l'on n'observe qu'une masse importante et confuse entourant le noyau. Après une fixation rapide par un fixateur osmié, il est plus facile de voir que cette masse est constituée de cytoplasme granuleux entourant un pyrénoïde composé en rosette. A chacun des pyrénoïdes élémentaires pyramidaux correspond un ruban plastidial.

Les deux formes sont aussi sensibles l'une que l'autre aux variations de conditions ambiantes et manifestent rapidement sous le microscope les phénomènes de plasmolyse de stimulation qu'a décrits Prat (1934).

Avec l'aide de M. E. Manguin, j'ai cherché à voir si une différence dans la structure du frustule correspondait à l'existence de ces deux types d'appareil plastidial. La valve possède des stries diagonales entrecroisées

ayant sensiblement le même écartement dans les deux cas. Par contre, sur la ceinture connective, les stries perpendiculaires aux septa n'ont pas la même densité : on en compte 28 en 10 μ dans la forme à petits plastes et 22-23 seulement dans la forme à plastes rubanés.

On peut encore remarquer que le nombre des bandes intercalaires, à peu près constant dans la forme à plastes rubannés, ce qui donne aux cellules un contour carré en vue connective, est beaucoup plus variable dans l'autre forme où l'on observe de ce fait un certain nombre de cellules allongées soit dans le sens pervalvaire, soit dans le sens apical.

Il semble que les différences cytologiques essentielles de ces Diatomées, excluant la possibilité de passage d'une forme à l'autre au cours du développement, ajoutées aux particularités structurales des frustules, suffisent à justifier le démembrement de l'espèce. Le nom de *Striatella unipunctata* (Lyngb.) Ag. étant réservé à la forme à petits plastes isolés décrite par Lyngbye, la forme à plastes étoilés constituera une espèce nouvelle, *Striatella stellata*.

Si la différence constatée dans l'ornementation des frustules de ces deux espèces justifie aux yeux des Diatomistes leur distinction, il est par contre remarquable de noter que deux espèces, si voisines l'une de l'autre par la structure de la membrane, peuvent avoir des contenus cellulaires si totalement différents.

ÉCOLOGIE. — *Sur une méthode d'analyse écologique des cartes de la végétation.* Note de M. **Paul Rey**, présentée par M. Henri Humbert.

Les cartes de la végétation au 200 000ᵉ, établies par le Centre National de la Recherche Scientifique, fournissent en chaque point du territoire l'indication d'un type de végétation (série et stade physionomique) et d'un certain nombre de conditions stationnelles. On peut appeler *écotope* tout point ainsi défini, avec la précision de l'échelle utilisée, par des caractéristiques écologiques de *station* et géographiques de *localité*.

L'analyse statistique des écotopes d'une carte permet de dégager les relations liant, dans une région, la distribution des séries de végétation à certains facteurs écologiques, ou ces facteurs entre eux.

Échantillonnage. — La comparaison préliminaire de la carte botanique et des cartons qui l'accompagnent (relief, climat, pédologie) décèle les corrélations les plus apparentes et leur hiérarchie. Pour mieux les préciser, on réalise des coupes en série de la carte, équidistantes, orientées Nord-Sud (pour dégager l'influence de l'exposition); on reporte sur ces coupes : la végétation (série et physionomie), la nature du sol, la température et les précipitations annuelles moyennes.

Les écotopes retenus comme unités d'échantillonnage sont choisis à l'intersection des coupes avec les cotes d'altitude ou régulièrement répartis sur ces profils. Le relevé des unités est fait sur des fiches d'échantillonnage dont le dépouillement permet ensuite d'établir les tableaux et les graphiques utiles.

Analyse d'un seul facteur. — Les graphiques obtenus traduisent en général une distribution gaussienne (*fig.* 1); toute anomalie constatée dans une courbe attire l'attention sur l'influence déterminante d'un autre facteur ou sur l'hétérogénéité d'une série.

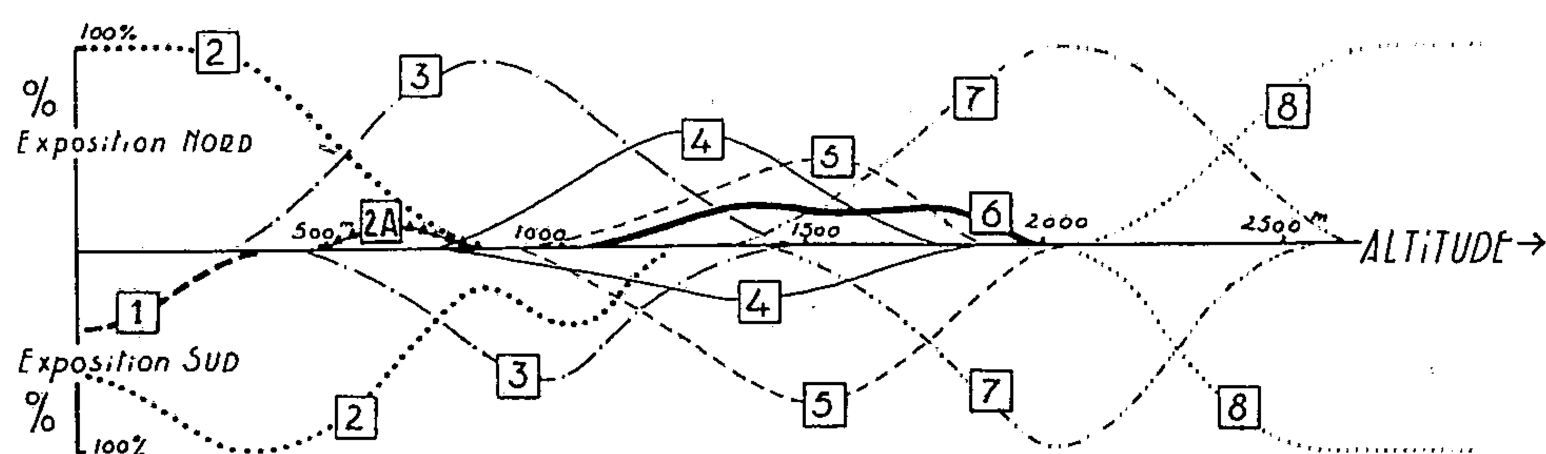


Fig. 1. — Distribution des séries de végétation en fonction de l'altitude (feuille 78 Perpignan, zone « Conflent ») : 1, chêne-liège; 2, chêne vert; 2A, pin de Salzmann; 3, chêne pubescent; 4, hêtre; 5, pin sylvestre; 6, sapin; 7, pin à crochets; 8, alpin.

Analyse de plusieurs facteurs. — L'analyse est conduite par stades successifs, d'après la hiérarchie apparente des corrélations. La figure 2

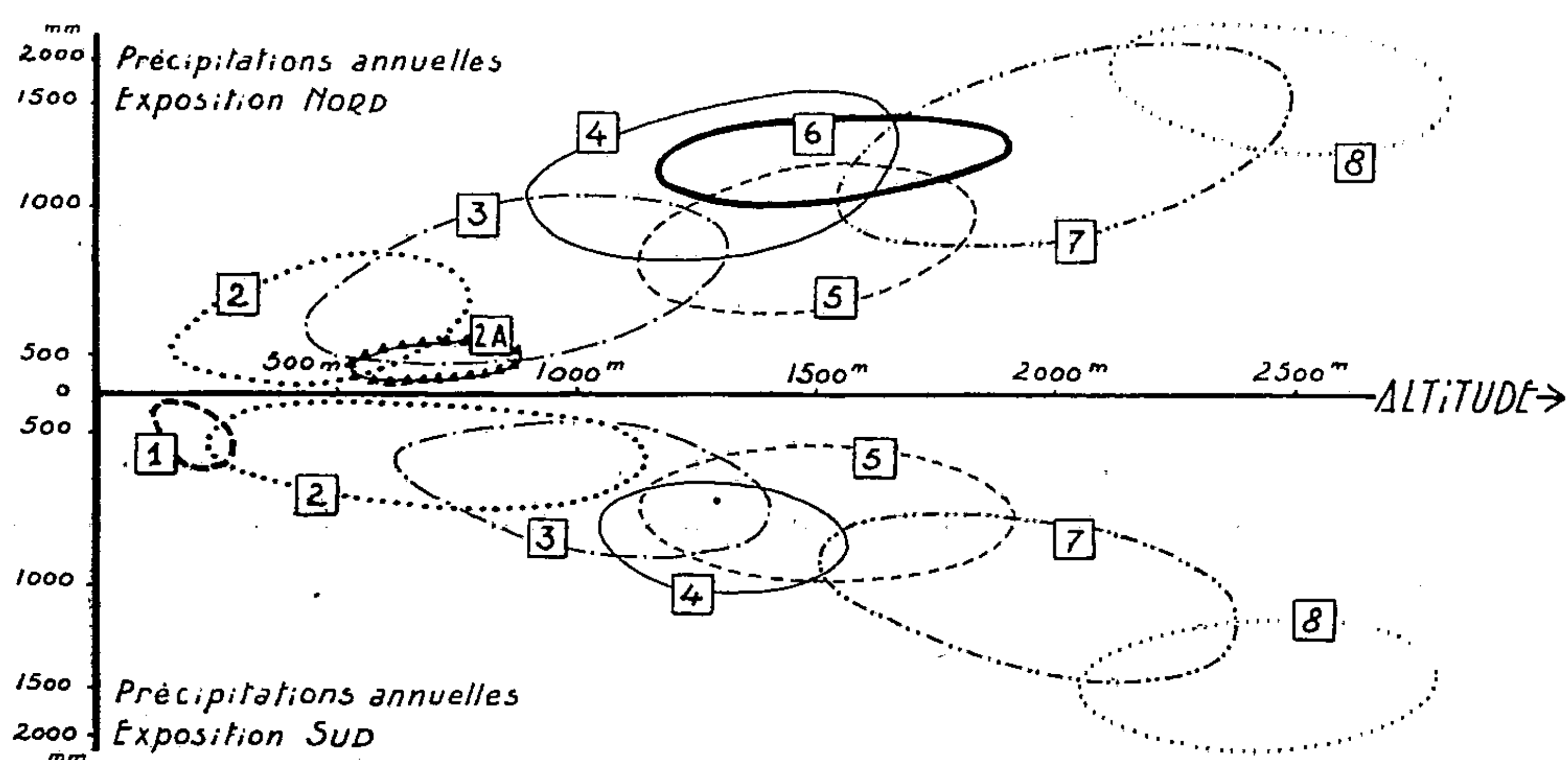


Fig. 2. — Dispersion des séries de végétation en fonction de l'altitude, des précipitations annuelles et de l'exposition. Même zone géographique, même légende que la figure 1. (Les nuages de points dans chaque série n'ont pas été figurés.)

donne un exemple de diagrammes de dispersion dont l'examen permet de dégager plusieurs types de conclusions :

1° L'enveloppe générale de l'ensemble des diagrammes reflète la distribution régionale des précipitations P en fonction de l'altitude A : on peut en dégager la corrélation éventuelle entre P et A et comparer les précipitations de deux versants ou de deux régions.

2° La disposition des diagrammes relatifs à chaque série révèle, dans les conditions d'altitude et de précipitations réalisées en fait dans une région, la distribution relative des séries et les conditions a et p qui leur correspondent, compte tenu de la concurrence locale des séries entre elles; on peut comparer la corrélation entre p et a pour chaque série à la corrélation régionale entre P et A.

3° L'étude de chaque diagramme sur ses lisières permet de rechercher l'influence des facteurs limitants dans les écotopes correspondants.

L'analyse sera poursuivie en faisant intervenir de nouveaux facteurs (température annuelle moyenne T par exemple, avec étude des corrélations entre T et P, entre T et A, et examen critique des anomalies).

En outre, en orientant l'analyse non seulement sur les séries elle-mêmes mais sur leur physionomie, on peut faire apparaître les modalités de l'utilisation actuelle du milieu par l'Homme.

Généralisation. — L'application de la méthode à d'autres régions, voisines ou non, permettra d'étudier le comportement général des séries de végétation vis-à-vis des conditions extérieures; l'analyse comparée de diagrammes de deux régions pourra parfois expliquer l'absence dans l'une d'elles d'une série existant dans l'autre. On constatera cependant qu'il y a lieu de tenir compte le plus souvent d'autres facteurs, écologiques ou historiques, non figurés sur les cartes et dont il faudra dans chaque cas apprécier l'importance.

Grâce aux résultats déjà obtenus, on peut envisager une utilisation intéressante des cartes de la végétation pour une meilleure connaissance des déterminants phytogéographiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la nature du triterpène isolé du bois de platane* (Platanus vulgaris). Note de MM. **Henri Pacheco** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Maurice Javillier.

La substance cristallisée que nous avons retirée du cœur de bois de platane (*Platanus vulgaris*) a pu être identifiée avec l'acide bétulinique déjà isolé antérieurement de l'écorce de *Platanus acerifolia*.

Poursuivant nos recherches sur la composition des extraits de bois, nous avons étudié, l'année dernière, le cœur de platane, dont la coloration paraissait liée *a priori* à la présence de pigments flavoniques. En effet, trois des six taches visibles sur le chromatogramme se comportaient comme celles de la plupart

des dérivés benzopyroniques. L'extraction par contre n'a, pour le moment, abouti qu'à une seule substance cristallisée dont l'isolement a pu être réalisé de la façon suivante : l'extrait éthéré provenant de l'épuisement au Soxhlet de 2 kg de poudre de cœur de platane a été évaporé à sec et le résidu d'évaporation repris dans du méthanol bouillant. Dans la solution méthylique filtrée à chaud, il apparaît après refroidissement un précipité floconneux qui est essoré après plusieurs jours (précipité A). Au sein du filtrat abandonné à l'évaporation spontanée, il se forme, après une quinzaine de jours, un produit cristallin B qui est essoré et recristallisé trois fois dans du méthanol, puis une dernière fois dans l'éthanol. Il se présente sous forme de fines aiguilles fondant à 315-318° après dessiccation sous vide (4 h à 140° sous 12 mm).

Analyse. — En admettant la présence d'un groupement carboxyle par molécule, le titrage à la soude N/100 permet d'attribuer au corps B un poids moléculaire de 420; mais la précision d'une telle détermination est très faible dans les conditions expérimentales mises en œuvre (erreur possible : jusqu'à 10 %).

Dosage du carbone-hydrogène. — $C_{30}H_{48}O_3$, calculé %, C 78,89; H 10,59; trouvé %, 78,62; H 10,39. Réaction de Liebermann positive (coloration d'abord rose, puis violette, enfin bleu verte).

Ces résultats, ainsi que l'absence de spectre ultraviolet au spectrophotomètre de Beckman, sont tout à fait en accord avec la nature triterpénique du composé B. D'autre part, l'existence dans l'écorce de *Platanus acerifolia* d'acide bétulinique de même formule brute (1) nous a incités à comparer notre nouvelle substance à un échantillon d'acide bétulinique. La comparaison a été effectuée, non seulement sur les deux composés purs, mais également sur plusieurs de leurs dérivés, comme le montre le tableau ci-après.

Il ressort de ces faits que l'acide bétulinique, obtenu tout d'abord par Ruzicka et coll. (2) par oxydation de la bétuline, puis découvert par Robertson et coll. en 1939 (3) dans les plantes, est bien plus répandu dans la nature qu'on ne l'avait jusqu'ici pensé. Au cours de ces dernières années, il a pu être isolé en partant de diverses espèces des familles suivantes : Myrtacées (4), Lorantacées (4), Apocynacées (4), Rhamnacées (5), Cornacées (3), Gentianacées (6). En ce qui concerne les Platanacées, seules les écorces ont été jusqu'ici analysées et semblent être des matières premières particulièrement riches en triterpènes.

(1) BRUCKNER, KOVAÈS et KOCZKA, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 948.
(2) RUZICKA et coll., *Helv. Chim. Acta*, 21, 1938, p. 1706.
(3) *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1267.
(4) ANSTEE et coll., *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4065.
(5) KAWAGUTI et KIM, *J. Pharm. Soc. Japan*, 60, 1940, p. 343 et *Chem. Abstracts*, 35, 1941, p. 1396.
(6) STABURSVIK, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 446.

Corps.	F (*) (°C).	F des produits mélangés (°C).	Analyse élémentaire (%).	Poids moléculaire	Formules brutes.
Produit B	315-318	315-318	C 78,62 H 10,39	420 (**)	
Acide bétulinique	315-318		C 78,89 H 10,59	456	$C_{30}H_{48}O_3$
Acétate B	304	304	C 76,53 H 10,26	–	–
Acétate acide bétulinique	304		C 77,1 H 10,1	–	$C_{32}H_{50}O_4$
Dérivé monobromé B	275	275	C 68,2 H 9,3	–	–
Dérivé monobromé de l'acide bétulinique [1]	275		C 67,3 H 8,8	–	$C_{30}H_{47}O_3Br$

(*) Les points de fusion (instantanée au bloc Maquenne) que nous avons mesurés sont notablement plus élevés pour l'acétate et le dérivé monobromé que ceux indiqués dans la littérature [1].

(**) La différence entre le résultat observé et la valeur théorique provient de la faible quantité de substance (10 mg) soumise au dosage acidimétrique.

La découverte de l'acide bétulinique dans les extraits du cœur de platane est assez inattendue et nous permet maintenant de classer les arbres de nos régions en deux groupes fondamentaux selon la nature chimique de la fraction jusqu'ici dite « indéterminée » de leurs extraits de bois : il y a d'abord ceux qui renferment principalement des dérivés flavoniques et peu de triterpènes et de stérols (Prunus et autres genres précédemment étudiés) [7] et, en second lieu, les genres comme Platanus, dont la fraction « indéterminée » contient avant tout des triterpènes et beaucoup moins de dérivés flavoniques.

Il est fort probable que ces données, dont l'importance en biochimie comparée est très grande, présentent, en plus de leur intérêt taxinomique, un intérêt physiologique non négligeable.

ÉCONOMIE RURALE. — *Dilution et conservation du sperme des Équidés dans des milieux au jaune d'œuf et à l'acide para-amino-benzoïque.* Note de M. **Jean-Marie Dorotte**, présentée par M. Gaston Ramon.

En dilution dans des milieux au jaune d'œuf additionnés d'acide para-amino-benzoïque, le sperme du Baudet et du Cheval peut être conservé, entre 4 et 8°. Les spermatozoïdes y sont mobiles 8 à 12 jours. Ils gardent leur pouvoir fécondant 48 h au minimum, ce qui rend possible l'application des techniques d'insémination artificielle, avec tous les avantages que permet l'utilisation différée de la semence.

En 1950, les effets de la sulfamidémie sur la qualité des éjaculats d'étalons

(7) Mentzer et Pachéco, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 956-962.

normaux nous ont conduit à l'étude de substances antisulfamides dans les dilutions de sperme d'Équidés. L'addition de procaïne, puis d'acide para-amino-benzoïque (P. A. B.) à divers milieux donna d'emblée des résultats encourageants dans la conservation de la motilité des spermatozoïdes du Baudet et du Cheval. Après une série d'études sur les dilueurs au citrate de soude, phosphates, plasma et sérum sanguins, les solutions de Locke et de Ringer, avec ou sans jaune d'œuf, il nous semble que le jaune d'œuf frais malgré tous ses inconvénients reste encore actuellement un élément indispensable de protection de la cellule sexuelle mâle. Pour le sperme d'Équidés, l'œuf incubé donnerait de meilleurs résultats, mais il est d'un emploi plus difficile dans la pratique courante de l'insémination à l'échelle régionale, telle que nous l'envisageons.

Les premières formules éprouvées par « breeding » test en 1952 et 1953 font appel à :

1° Une solution nutritive de glucose 4 g, lactose 2 g, sel de Seignette 0,8 g, gélatine 4 g, dans 100 cm^3 d'eau distillée, tamponnée à pH 6,0.

2° Du jaune d'œuf frais, débarrassé de toute trace d'albumine, de la membrane vitelline et des chalazes, et additionné de 0,1 g de P. A. B. pour 15 g d'œuf.

Au moment des récoltes de sperme, le jaune d'œuf ainsi préparé est émulsionné à la solution précédente maintenue aux environs de 30 à 35°. Les proportions de l'émulsion sont les suivantes :

Pour le Cheval (dilueur D IX) dilueur de base : 2 parties, œuf + P.A.B.. 1 partie, acide pantothénique : 0,05 g %.

Pour le Baudet (dilueur D VI) dilueur de base : 3 parties, œuf + P.A.B., 1 partie.

Le matériel de récolte mis au point, dérivé du modèle de Cambridge, nous permet, après étude de nos géniteurs, de récolter directement dans une quantité donnée de dilueur, variable selon les étalons. Plusieurs centaines de prélèvements ainsi effectués nous ont toujours donné les meilleurs résultats.

La première dilution obtenue extemporanément lors de la récolte est examinée sans hâte au laboratoire, débarrassée s'il y a lieu des sécrétions annexes qui surnagent, et ajustée selon la concentration de l'éjaculat à un taux variant du 1/3 au 1/5e, par addition convenable de dilueur. Refroidie progressivement et conservée entre 4 et 8°, la semence ainsi diluée forme un bloc élastique semblant protéger les cellules des chocs mécaniques, thermiques et lumineux. Elle peut être sans difficultés conditionnée en ovules de gélatine paraffinés intérieurement ou en capsules à canules en matière plastique de 25 à 30 cm^3.

Pour le service habituel des centres, la dilution est placée en flacons d'Erlenmeyer, transportée en caisses isothermes et réchauffée lentement

aux environs de 35° au moment de l'emploi. L'insémination intracervicale se fait à l'aide d'un catether jaugé à 25 cm^3. Le matériel nécessaire à la conservation et aux manipulations du dilueur et de la semence diluée doit être en verre neutre.

Résultats. — La première mule obtenue avec de la semence diluée et conservée 36 h est née le 27 janvier 1953 à Ain-Fekan (130 km d'Oran). Sur 21 juments inséminées en 1952 avec de la semence de 7, 24, 36 et 48 h, on compte 10 muletons vivants, ce qui constitue une proportion suffisante. Une jument, fécondée avec de la semence de 72 h, est morte accidentellement. En 1953, nous avons commencé, avec succès semble-t-il, les expéditions en caissettes réfrigérées, confiées aux transports publics. Une cinquantaine d'inséminations furent ainsi réalisées par des vétérinaires résidant à plus de 200 km du laboratoire. Deux avortements accidentels ont été enregistrés au cours de l'été. Plus d'une vingtaine de juments seraient actuellement en fin de gestation.

RADIOBIOLOGIE. — *Application de la méthode « trace-histophotographique » aux formations normales et sarcomateuses du Rat injecté au thorotrast.* Note (*) de MM. **Charles-Marie Gros**, **Pierre Cüer**, Mlles **Christiane Gegauff** et **Alice Knobloch**, présentée par M. Robert Courrier.

On a cherché à suivre le processus de diffusion du thorium et ses dérivés dans les cellules des diverses formations histologiques et cytologiques normales.

De plus la répartition détaillée du thorium a été étudiée dans un sarcome chez le Rat, engendré par le thorotrast.

A la lisière du sarcome, l'activité spatiale moyenne est de $\sim 10^{-5}$ $\mu c/mm^3$.

Depuis 1912 jusqu'à ces dernières années, nombreux ont été les travaux effectués sur l'action biologique et la répartition dans l'organisme du thorium et ses dérivés injectés sous forme colloïdale (1), (2), (3), (4).

La mise au point d'une méthode de repérage cellulaire des éléments radioactifs par leurs traces dans les émulsions nucléaires (5) apporte un moyen d'étude nouveau. En effet, elle donne la possibilité de mettre en évidence des petits groupes d'atomes, qu'aucune autre méthode, ni histologique, ni autoradiographique (par noircissement global) ne pourrait déceler. En outre, elle

(*) Séance du 1er mars 1954.

(1) O. Brill, A. Kriser et L. Zehner, *Strahlentherapie*, 1, 1912, p. 347.

(2) R. Huguenin, A. Nemours et G. Albot, *C. R. Soc. Biol.*, 108, 1931, p. 879.

(3) W. Metzener, *Z. klin. Med.*, 77, 1913, p. 394.

(4) G. Roussy, Ch. Oberling et M. Guerin, *Bull. Acad. Médecine*, 112, 1934, p. 809.

(5) C. M. Gros, P. Cüer et R. Rechenmann, *Comptes rendus*, 224, 1952, p. 2236; P. Cüer, C. M. Gros, R. Rechenmann et C. Gegauff, *C. R. Congrès Intern. Phot.*, Londres, 1953.

permet d'évaluer quantitativement la répartition topographique de l'énergie des α. Nous avons injecté du thorotrast (suspension colloïdale de thorine et des

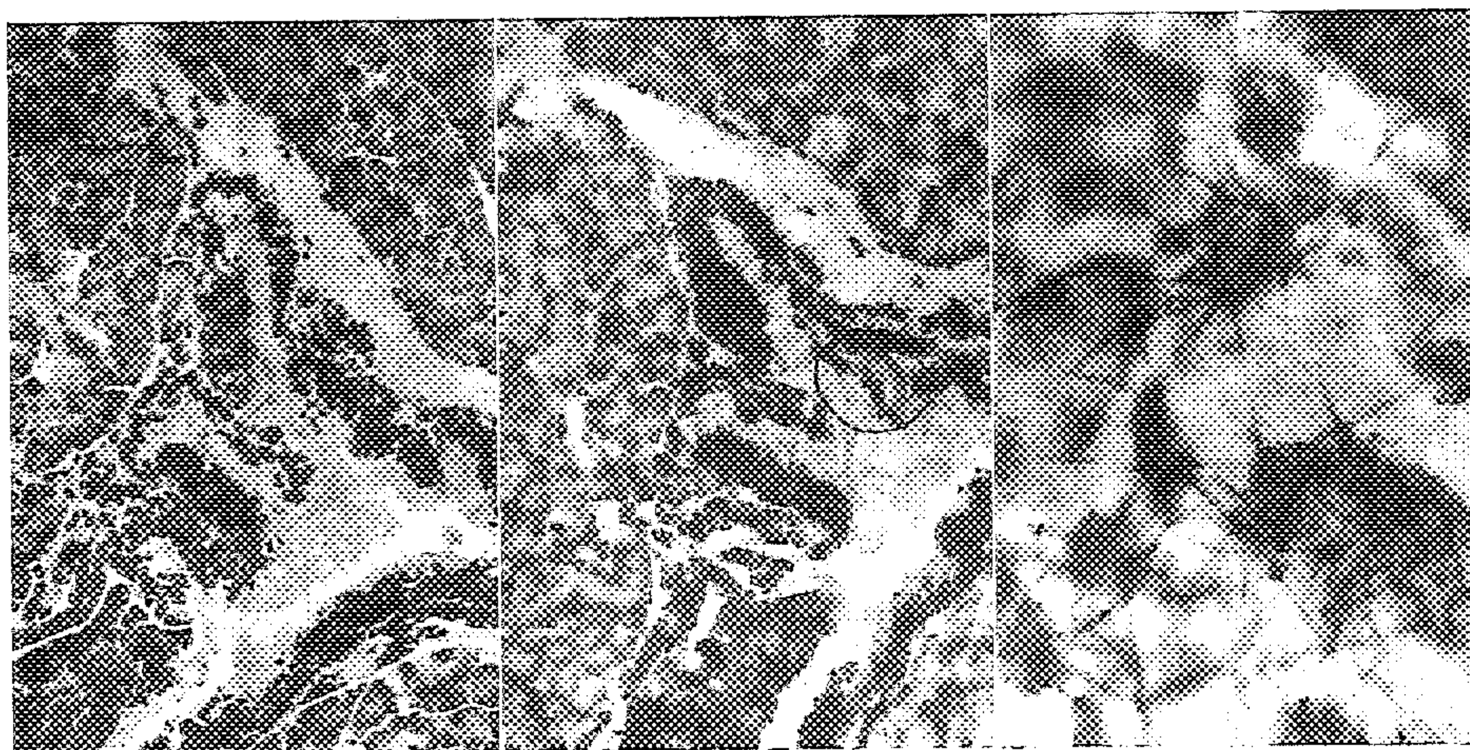


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Coupe témoin de $\sim 5\mu$ de pancréas d'un rat traité par injection intrapéritonéale de 5 cm³ de solution de thorotrast (environ 1,1 g Th + dérivés). ($\sim$ 0,8 μc.α). Coloration : Glychemalun. Le 19-7-52. Sacrifié le 26-1-53. (G $\sim$ 130).

Fig. 2. — Coupe suivante du même pancréas imprégnée et recouverte d'une émulsion sensible aux α (épaisseur $\sim$ 10 μ). On distingue les traces α et l'on reconnaît nettement les tissus malgré la présence de l'émulsion. Coloration : Glychemalun à travers l'émulsion. Temps d'exposition : 3 semaines. (G $\sim$ 130).

Fig. 3. — Plage marquée circulairement sur 2 à plus fort grossissement. On identifie les traces α sortant des macrophages. Les autres cellules ne présentent pas de traces. (G $\sim$ 530).

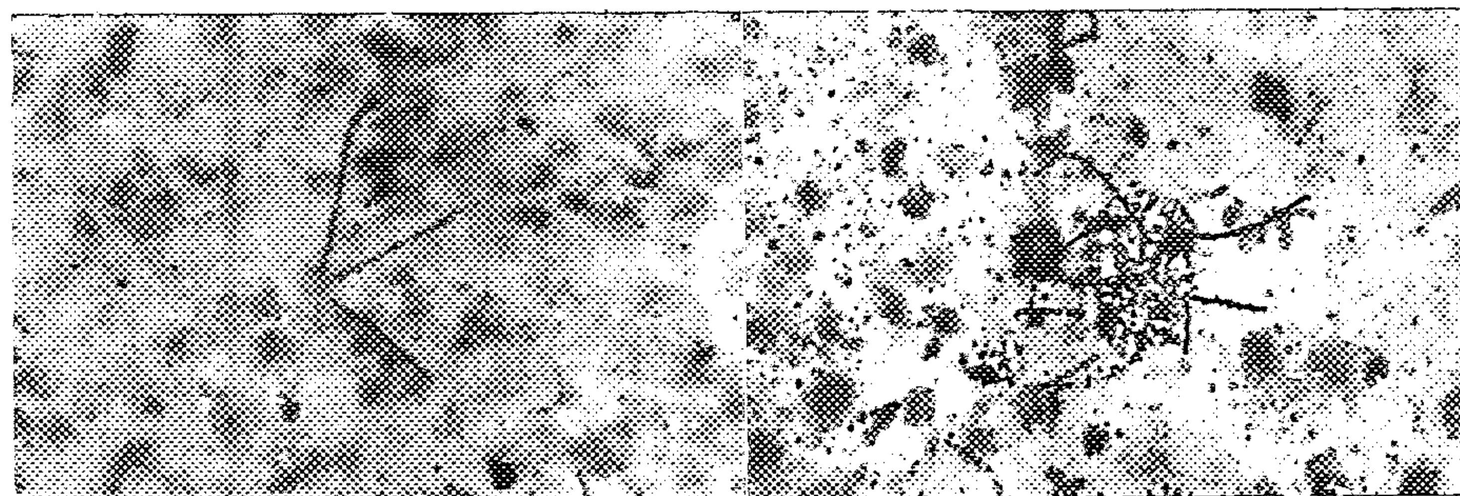


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Rate du même rat avec émulsion sensible aux α. Temps d'exposition : 3 semaines. On reconnaît une étoile α, caractéristique de la famille du Th. (G $\sim$ 540).

Fig. 5. — Foie du même rat avec l'émulsion α. Temps d'exposition : 3 semaines. On identifie de traces α sortant d'un macrophage. (G $\sim$ 540).

dérivés du thorium dans de la dextrine) à 15 rats, soit par voie sous-cutanée dans la cuisse, soit par voie péritonéale. Le processus de diffussion et de localisation du thorium + dérivés, dans l'organisme, a été ainsi étudié en détail

après avoir été suivi grossièrement par radiographie. Nous avons évidemment observé que la majeure partie des éléments radioactifs étaient répartis dans le système réticulo-endothélial (espaces portes, trame conjonctive des organes) à la fois exo et intracellulaire, mais aussi dans des formations parenchymateuses diverses.

Le composé actif apparaît tantôt en nappes, tantôt sous un aspect granulaire visible dans les macrophages radioactifs souvent agglomérés en amas de 5

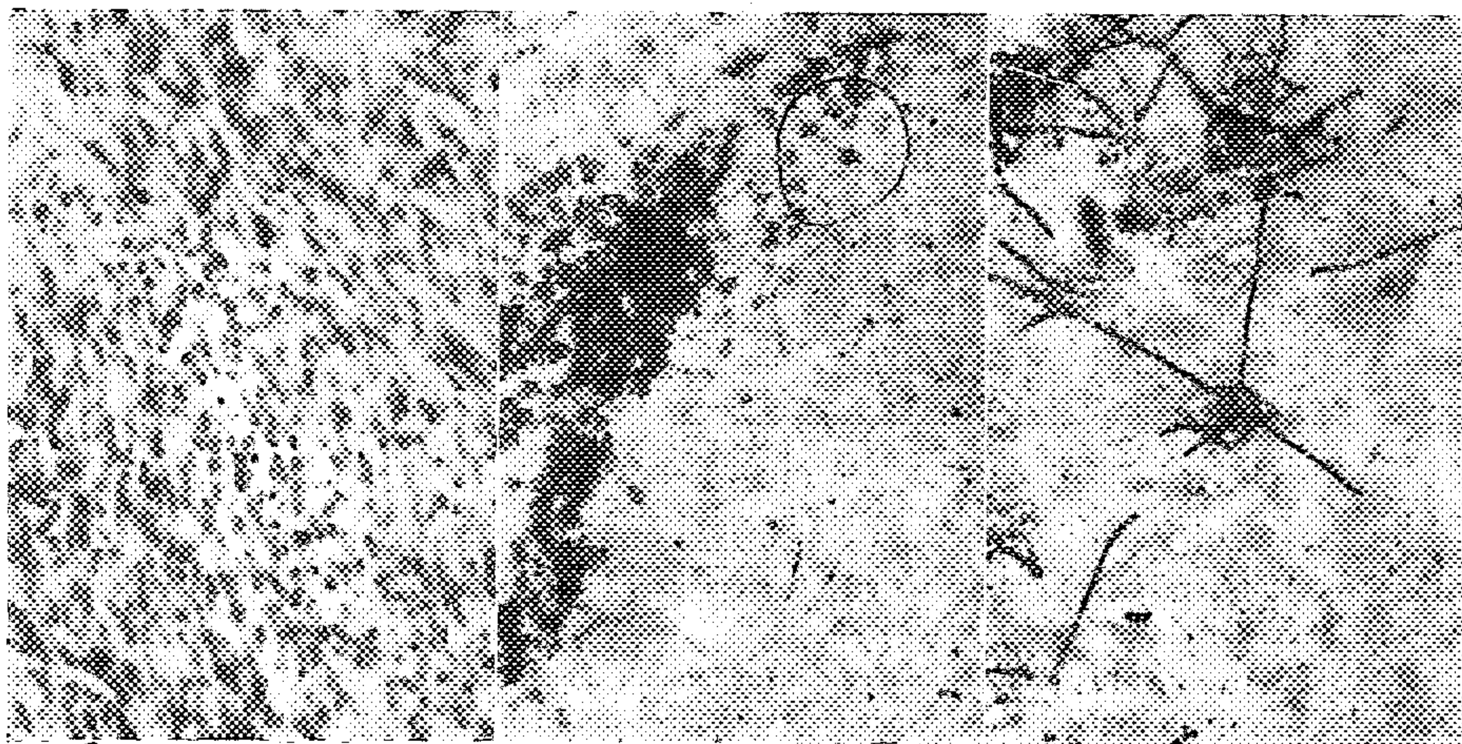


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

Fig. 6. — Tissu sarcomateux de rat traité par injection sous-cutanée de 5 cm^3 de solution de thorotrast. Le 19-7-52. Sacrifié le 30-7-53. (G $\sim$ 130).

Fig. 7. — Autres tissus sarcomateux avec nappes de macrophages en bordure. Coupe traitée avec l'émulsion α. Temps d'exposition : 3 semaines. La grande majorité des traces provient des macrophages, mais quelques zones de pénétration de Th sont dépourvues, à ce stade, de macrophages. (G $\sim$ 130).

Fig. 8. — Plage marquée circulairement sur 7 à plus fort grossissement. G $\sim$ 530. Le dosage corpusculaire est ainsi possible à la lisière du sarcome. (Équivalence de $\sim 2.10^{-9}\,\mu c/mm^3$ de tissu dans ce cas à ce stade de concentration des macrophages.)

à 30 μ. Parfois, les « étoiles » le révèlent en faible quantité alors qu'aucun corps étranger n'est décelable à l'histologie habituelle, même au contraste de phase. L'un des trois animaux qui ont présenté des nodules abdominaux a été sacrifié 375 jours après injection. Ces néoformations étaient de véritables sarcomes. Les traces sont rares à l'intérieur du sarcome; les amas thoriques sont visibles surtout à la périphérie et présentent une radioactivité instantanée moyenne équivalente à $\sim 10^{-5}\,\mu c/mm^3$. Quelques rares zones de pénétration de Th en faible concentration sont décelables.

Nous donnons quelques exemples typiques de la répartition du thorium dans divers organes. Les microphotographies se rapportent soit à des coupes-témoins, soit traitées par notre méthode « trace-histophotographique ».

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Séparation d'iodothyronines d'intérêt biologique par électrophorèse sur papier.* Note de M. **Serge Lissitzky**, présentée par M. Maurice Javillier.

La séparation microanalytique des iodothyronines, dont la 3.5.3′-triiodothyronine (TRITh) et la 3.5.3′.5′-tétraiodothyronine ou thyroxine (Tx) sont des hormones thyroïdiennes, nous a paru mériter d'être étudiée. Nous l'avons réalisée au moyen de l'électrophorèse sur papier. La chromatographie bidimensionnelle sur papier ([1]), ([2]) donne une bonne résolution de TRITh, Tx et de la 3.5-diiodothyronine (DITh). En une dimension, seul l'isopentanol saturé de NH_4OH 6N conduit à une bonne séparation des trois composés. mais en 48 h au minimum. Un travail récent ([3]) a proposé un solvant séparant TRITh de Tx en 18 h mais non DITh de TRITh. L'application de l'ionophorèse sur papier nous a permis de séparer les trois iodothyronines en 7 à 8 h.

L'appareil utilisé est du type de celui proposé par D. Cremer et A. Tiselius ([4]), à bande de papier ([5]) horizontale et imprégnée de NaOH 0,012 N contenant 20 ml de glycérol par litre. Après 7 h sous courant de 0,4 mA/cm et 300 V, la bande de papier est séchée et révélée à la ninhydrine (*fig.* 1), les distances de migration depuis l'origine sont respectivement : 4 cm pour DITh, 7,7 pour TRITh et 10,7 pour Tx. Les taches sont légèrement allongées mais bien limitées et non adjacentes ([6]).

En utilisant un tampon au véronal de pH 8,6 et de force ionique 0,1, on peut séparer la tyrosine de la monoiodotyrosine (MIT) et de la diiodotyrosine (DIT). Les iodothyronines, dans ces conditions, ne migrent pas, ce qui permet de les séparer très simplement des iodotyrosines (*fig.* 1).

L'électrophorèse peut être réalisée à l'échelle séparative grâce à un appareil du type de celui de Durrum ou de Grassman et Hannig ([7]), (5 mA sous 500 V) et l'on recueille alors séparément les fractions correspondant aux trois corps.

([1]) J. Roche, S. Lissitzky et R. Michel, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1228.

([2]) J. Gross et R. Pitt-Rivers, *Lancet*, 262, 1952, p. 439.

([3]) E. C. Albright, F. C. Larson et W. P. Deiss, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 84, 1953, p. 240.

([4]) *Biochem. Z.*, 320, 1950, p. 273.

([5]) Papier Arches, n° 302 pour chromatographie.

([6]) Quantité minimum décelable de l'ordre du microgramme grâce à la réaction proposée par C. H. Bowden et N. F. Mac Lagan, *Biochem. J.*, 56, 1954, n° 1, vii. La radioautographie de l'électrophorégramme sert de moyen de révélation dans le cas où les composés sont marqués par ^{131}I.

([7]) E. L. Durrum *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4875; W. Grassmann et K. Hannig, *Z. Physiol. Chem.*, 292, 1953, p. 32.

Enfin dans certains cas, il peut être utile d'associer la chromatographie à l'électrophorèse et l'on obtient *a fortiori* une excellente séparation des trois iodothyronines (*fig.* 2).

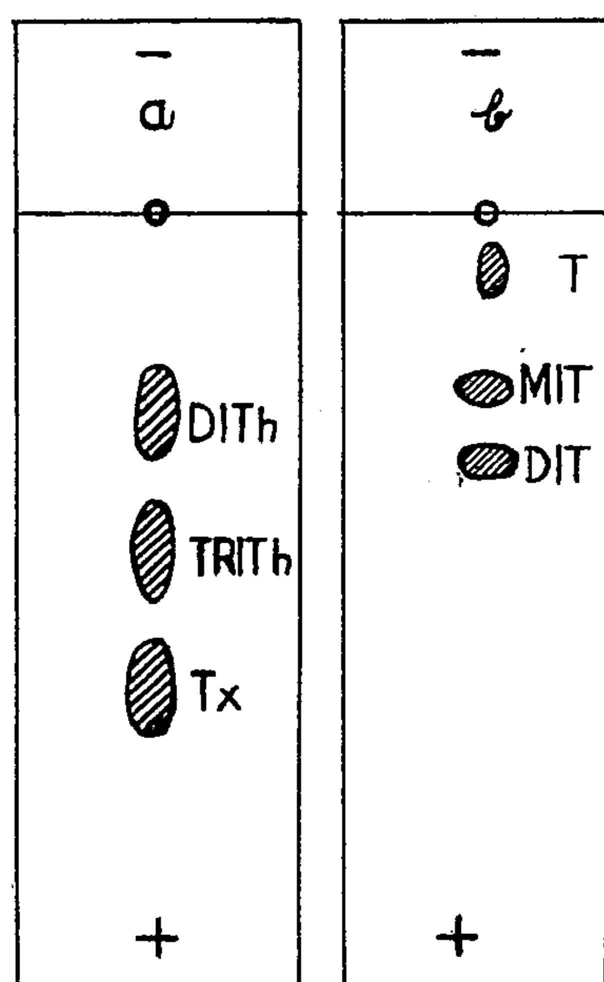


Fig. 1.

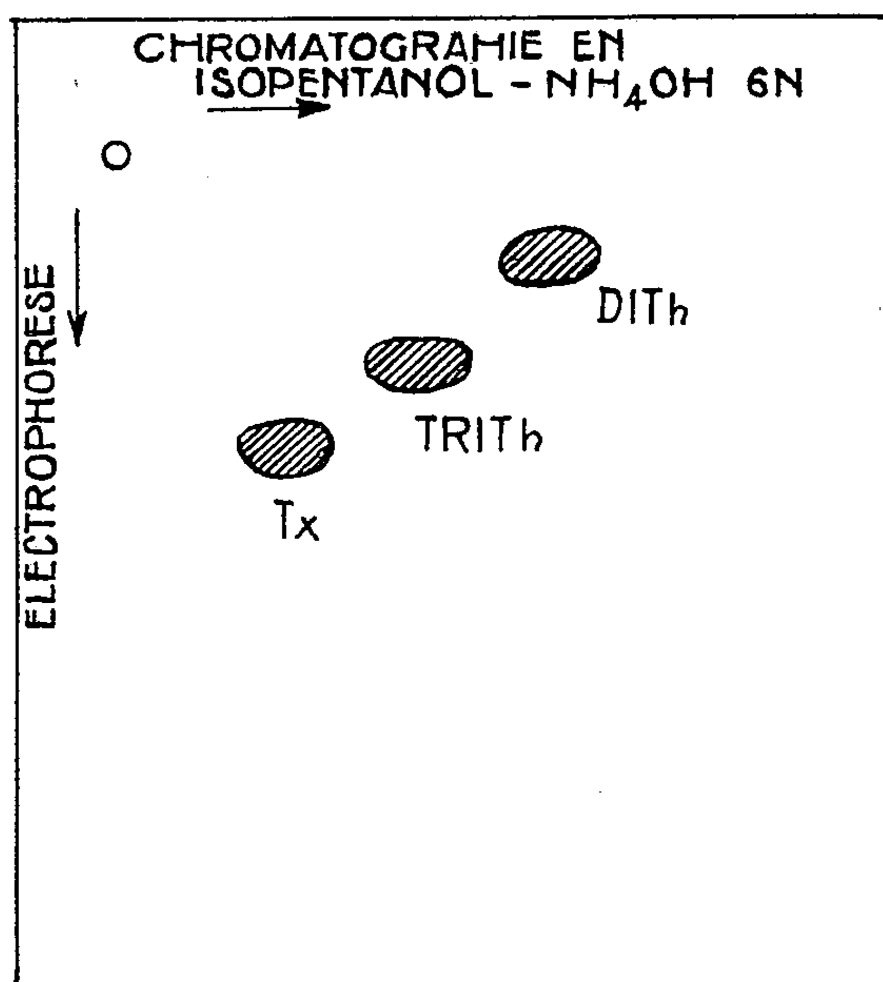


Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma montrant la séparation par électrophorèse sur papier : *a*, des iodothyronines étudiées, en NaOH 0,012 N contenant 20 ml de glycérol par litre. *b*, des iodotyrosines (MIT, DIT) en tampon au véronal à pH 8,6.

Fig. 2. — Association de l'électrophorèse et de la chromatographie sur papier pour la séparation des iodothyronines (schéma).

Conclusion. — La résolution complète et rapide de trois iodothyronines (DITh, TRITh, Tx) peut être obtenue grâce à l'électrophorèse sur papier. La méthode utilisée permet également de réaliser la séparation à l'échelle semi-préparative; elle peut être appliquée aux liquides biologiques (sérum) contenant les hormones thyroïdiennes marquées par ^{131}I.

CHIMIE MICROBIENNE. — *Influence des conditions de préparation de la suspension bactérienne sur la sensibilité de* E. coli *Fb tué à l'action d'une substance lytique non reproductible en série* (*lysine*). Note (*) de MM. **Joseph Huppert** et **Jacques Panijel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons dans une Note précédente (1) montré qu'il était possible de titrer la substance lytique accompagnant la production du phage Fcz par *Escherichia*

(*) Séance du 1er mars 1954.

(1) J. Panijel et J. Huppert, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 745.

coli Fb en mesurant par turbidimétrie la lyse subie par le substrat bactérien sous forme d'une suspension de poudre acétonique dans le milieu salin (milieu 70). Toutefois, on peut se demander si la substance agit directement par suite d'un pouvoir enzymatique propre commandant la protéolyse, ou indirectement en favorisant la mise en œuvre des mécanismes d'action autolytique de la bactérie.

A la vérité, l'hétérogénéité de la masse bactérienne par rapport au processus de lyse, mise en évidence précédemment ([1]), plaiderait en faveur de cette dernière hypothèse. Si celle-ci est fondée, on peut prévoir que l'action lytique sera d'autant plus nette : *a*. que la façon dont les bactéries ont été tuées provoquera moins d'inactivation dans le contenu enzymatique propre des cellules; *b*. que le milieu d'incubation favorisera davantage l'autolyse.

Nous avons vérifié ces deux points :

A. *Préparation des bactéries*. — *a*. Si les bactéries sont tuées par des moyens brutaux : 30 à 60′ de chauffage à 60°, exposition 15′ aux vapeurs de formol 40 %, la lyse est faible : 8 % d'une suspension à 8.10^8 bact/cm³ en 3 h d'incubation avec une concentration de substance LyA de 1/10ᵉ.

b. Si elles sont tuées par des moyens plus doux : exposition 15′ aux vapeurs de chloroforme, rayonnement U. V. de la lampe germicide à 60 cm/s pendant 15 à 20′, la lyse est renforcée : 10 % après incubation de 3 h avec LyA au 1/100ᵉ, 20 % avec LyA au 1/10ᵉ.

c. La poudre acétonique de bactéries donne toujours les meilleurs résultats.

On voit que parmi les moyens utilisés, ceux qui sont connus pour respecter le mieux le contenu enzymatique propre des cellules favorisent l'action lytique. De plus, la préparation en poudre acétonique, qui fournit le substrat le plus sensible, est particulièrement favorable à la conservation de l'équipement enzymatique et l'on sait que, en raison de l'élimination de la plupart des lipides ectoplasmiques, les conditions de perméabilité y sont très améliorées.

B. *Influence du milieu d'incubation*. — *a*. L'action de la substance dépend également du milieu de suspension des bactéries et sera d'autant plus nette que celui-ci favorisera mieux l'autolyse : l'addition au milieu 70 de toluène ou d'un mélange toluène-détergent qui augmente considérablement l'autolyse (30 % en 15 h pour le toluène au 1/20ᵉ, 40 % pour le mélange tween-toluène à la même concentration) renforce également la lyse provoquée par la substance : celle-ci peut alors atteindre 80 % avec LyA au 1/10ᵉ.

b. La mise en œuvre des mécanismes d'autolyse propres des bactéries étant liée aux conditions de pression osmotique, il importait d'étudier l'influence de la concentration ionique sur la lyse. De cette étude qui a porté sur divers milieux salins hypotoniques, hypertoniques et isotoniques, tamponnés à un pH (7,2) identique à celui de la suspension bactérienne dans l'eau pure, il ressort que la diminution de la concentration de sel favorise la lyse : en utili-

sant en effet une suspension de bactéries dans l'eau pure, la quantité de sel présente dans le milieu d'incubation (qui résulte de l'apport de sel dû à l'addition de LyA) est minima (dix fois plus faible que lorsque le milieu de suspension de bactéries est le milieu 70) : or, dans ces conditions, les pourcentages de lyse obtenus sont les plus importants. Les courbes des figures 1 et 2 montrent que la lyse est linéaire pendant les 35 premières minutes, le maximum de lyse étant atteint en 2 h, et que la lyse est proportionnelle à la quantité de substance active mise en jeu pour des concentrations allant du 1/300 000e au 1/5 000e. La sensibilité de la titration est donc dix fois plus grande dans l'eau que dans le milieu 70.

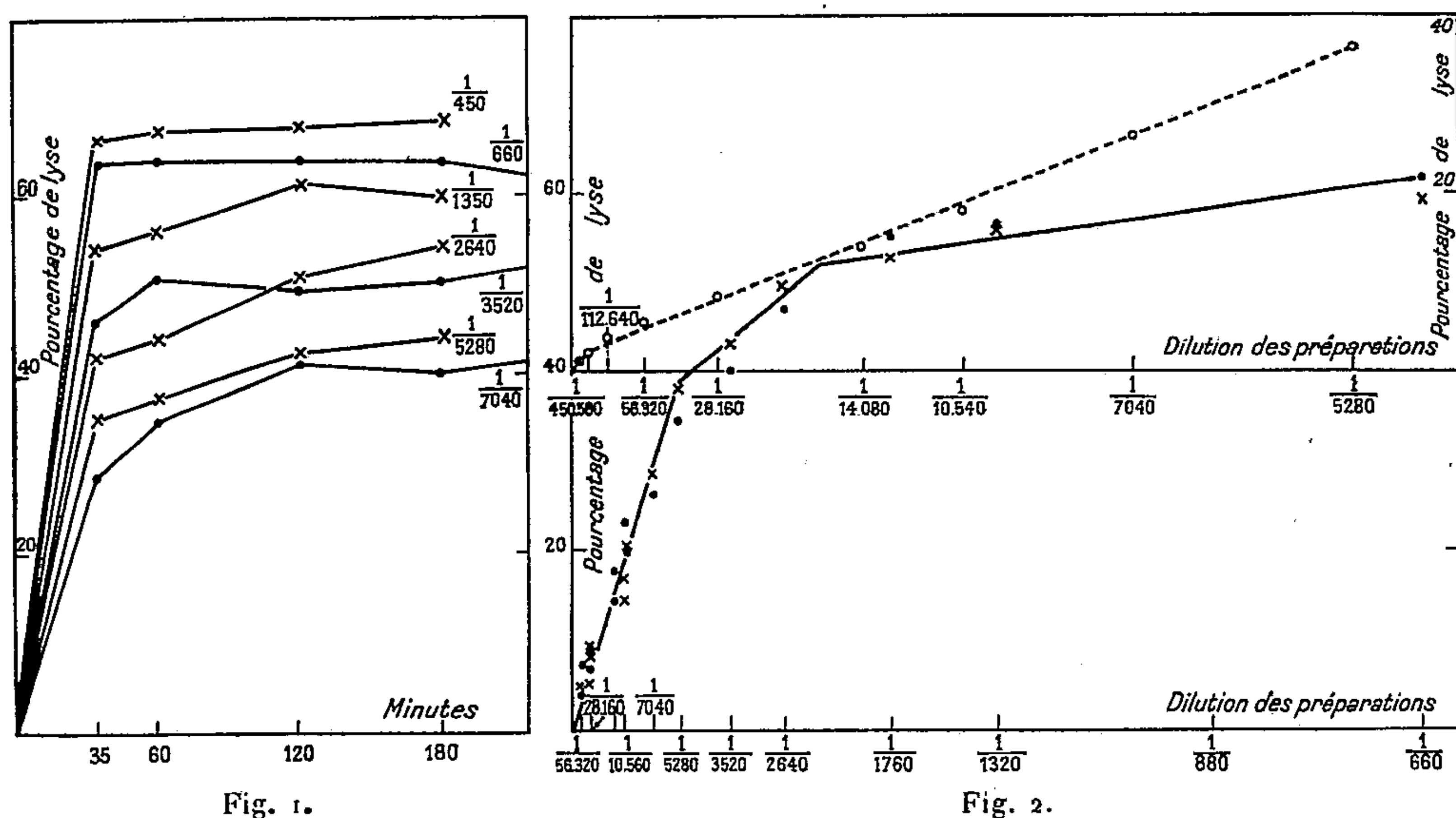


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — ● Ly A (préparation de référence). × Ly B (préparation de comparaison).
Fig. 2. — *Courbe inférieure* (dilutions moyennes) ● Ly A, × Ly B.
Courbe supérieure (très fortes dilutions) ○ Ly A.

Les courbes de titration dans l'eau présentent d'ailleurs le même aspect que dans le milieu 70 : une fraction très sensible de la masse bactérienne correspondant à 40 % de la d. o. subit une lyse linéaire en fonction de la concentration de substance; quant à la fraction 40-60 % au delà de laquelle est atteint le plateau, elle correspond à des zones de lyse où la substance se trouvant en excès peut être utilisée par addition d'une nouvelle quantité de poudre acétonique. La masse bactérienne comprendrait donc trois fractions différentes correspondant à des vitesses de lyse inégales et représentant chacune environ 20 % de la d. o.; une quatrième fraction (environ 40 % de la d. o.) serait « résistante » à la lyse.

Il est probable que cette hétérogénéité se retrouve dans l'ordre de sensibilité à l'autolyse puisque le vieillissement progressif d'une même suspension de

poudre bactérienne, soit à 37°, soit à 0°, se traduit par une diminution des pourcentages de lyse d'autant plus importante que la chute de d. o. due à l'autolyse spontanée a été plus notable : ceci conduit à penser que les fractions bactériennes les plus sensibles à l'autolyse sont également les plus sensibles à la lyse provoquée par la substance.

BACTÉRIOLOGIE. — *Démonstration expérimentale des formes filtrantes de certaines Mycobactéries.* Note (*) de M. **Paul Hauduroy** et Mme **Francine Tanner**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Après avoir rappelé les premiers travaux ayant permis de mettre en évidence les formes filtrantes des microbes, les auteurs indiquent comment, grâce au bactériophage, il leur a été possible d'obtenir les mêmes formes à partir de certaines mycobactéries. L'acido-alcoolo-résistance absente chez les formes filtrantes réapparaît intense chez les germes reconstitués.

L'un de nous a montré pour la première fois en 1924 qu'il était possible d'obtenir à volonté des formes filtrantes des bactéries en utilisant le bactériophage; il a trouvé ces formes dans des produits pathologiques et dans la nature et a indiqué les techniques à suivre pour les obtenir ([1]).

L'existence des formes filtrantes des mycobactéries a, par ailleurs, été discutée il y a une trentaine d'années, certains chercheurs l'admettant, d'autres la niant.

La découverte d'un bactériophage actif contre les mycobactéries non pathogènes ([2]) nous a permis d'obtenir à volonté les formes filtrantes de certains germes de ce genre.

Les souches de bacilles paratuberculeux portant les nos 169, 170, 908, 909 de notre collection sont lysables par différents bactériophages. Nous ajoutons à des cultures fraîchement ensemencées ou déjà développées quelques gouttes de bactériophage spécifique et nous filtrons à travers des bougies Chamberland L 3 soigneusement vérifiées quelques instants avant que le phénomène de d'Herelle ne se soit totalement accompli. Les filtrats sont parfaitement clairs et des séjours assez prolongés à l'étuve à 37° où des réensemencements montrent qu'ils sont stériles au sens habituel du mot. On ensemence ces filtrats sur gélose tournesolées mannitée à 10 % ([3]). Il apparaît après deux à trois jours, au lieu d'ensemencement un « dépoli » absolument identique à ceux obtenus avec les formes filtrantes

(*) Séance du 1er mars 1954.

([1]) Hauduroy, *Bull. Acad. Med.*, 133, 1949, p. 669. On trouvera dans cette Note toute la bibliographie de la question.

([2]) Hauduroy et Rosset, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 917.

([3]) Hauduroy, *C. R. Soc. Biol.*, 110, 1932, p. 559.

des autres germes. On prélève par raclage cette culture d'aspect inhabituel, on la repique en bouillon pour s'assurer de l'absence de contamination par un germe banal, puis on réensemence sur gélose mannitée tournesolée. Au cours des repiquages, les dépolis se transforment peu à peu et donnent finalement des colonies macroscopiquement visibles, naines d'abord, normales ensuite, qui, vers le vingtième passage environ, poussent en milieu ordinaire (bouillon par exemple) comme la culture originale dont elles proviennent.

Les souches de mycobactéries paratuberculeuses utilisées dans nos essais sont formées de bacilles fortement acido-alcoolo-résistants. Au cours de l'évolution des formes filtrantes, cette qualité n'existe plus dans les premiers éléments visibles qui ne sont composés que de formes granulaires. Elle réapparaît peu à peu au cours des repiquages (présence de grains rouges isolés ou situés dans les formes bacillaires après coloration par la méthode de Ziehl). Mais ce n'est vraiment qu'après plusieurs passages des formes bacilles sur milieu de Löwenstein que l'acido-alcoolo-résistance réapparaît franchement et totalement.

Les cultures définitivement reconstituées paraissent en tous points comparables à celles dont elles sont issues et sont comme elles sensibles au bactériophage spécifique.

Ces expériences montrent la possibilité d'obtenir à volonté des formes filtrantes de germes du genre *Mycobacterium* et de reconstituer à partir de ces formes des cultures identiques aux souches utilisées au départ et dont les éléments sont en tous points semblables. Elles apportent en même temps une preuve supplémentaire au fait que l'acido-alcoolo-résistance des mycobactéries n'est qu'un caractère apparaissant secondairement, un épiphénomène pour les microbes de ce genre.

VIROLOGIE. — *Effets du 2-4-dinitrophénol et du nitrure de sodium sur le système embryon de Poulet-virus grippal.* Note de M. **Claude Hannoun**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le DNP et le nitrure de sodium, inhibiteurs du couplage oxydations-phosphorylations inhibent la croissance de la membrane chorio-allantoïque de l'embryon de Poulet ainsi que la multiplication du virus grippal dans ce tissu. En présence de virus et de ces substances, la croissance de la membrane est encore plus réduite.

Au cours d'une étude d'ensemble sur les inhibiteurs de la multiplication du virus de la grippe dans l'embryon de Poulet, nous avons été amené à rechercher l'effet de certaines substances chimiques intervenant dans les processus de transfert d'énergie, telles que le 2.4-dinitrophénol (DNP) et le nitrure de sodium. La publication récente par deux groupes distincts de chercheurs

américains de travaux entrepris sur le même sujet (¹) nous incite à relater ici le résultat de nos expériences.

Effets sur la croissance de l'embryon. — Nous avons d'abord étudié l'action de ces substances sur le poids des embryons et des membranes dans des œufs normaux ou inoculés. Nous avons donc injecté 0,2 mg de DNP ou de nitrure dans la cavité allantoïque d'œufs incubés depuis 11 jours et, après 48 h d'incubation, nous avons pesé pour chaque œuf l'embryon et la membrane après un rapide essorage sur papier filtre. Les différents lots se composaient d'œufs de poids correspondant (les différences de poids ne dépassant jamais 2 %).

Le tableau donne la moyenne des résultats de deux expériences identiques réalisées selon ce protocole, exprimée en pourcentage des témoins. Chaque lot correspond aux pesées effectuées sur 40 œufs au moins.

	Poids		
	des embryons.	des membranes.	embryons + membranes.
1. œufs témoins	100	100	100
2. œufs + DNP	108	91	104
3. œufs + N_3Na	98	89	96
4. œufs + virus	88	105	92
5. œufs + DNP + virus	104	83	97
6. œufs + N_3Na + virus	92	82	90

Ces résultats montrent :

1° que les deux substances, injectées dans la cavité allantoïque, réduisent la croissance du tissu avec lequel elles sont en contact : la membrane chorio-allantoïque ;

2° que l'infection par le virus grippal inoculé dans la cavité allantoïque inhibe la croissance de l'embryon tout en augmentant le poids des membranes, ainsi que l'avaient déjà montré Parodi et coll (²).

3° que dans les œufs infectés recevant du DNP, la croissance de la membrane, loin d'être intermédiaire entre les valeurs trouvées pour le virus et le DNP seuls, leur est très inférieure alors que le poids des embryons est à peine supérieur à celui des témoins. Avec le nitrure, la croissance de la membrane est très retardée alors que l'embryon a un poids inférieur à la normale. La membrane est donc le siège d'un phénomène assez remarquable : l'infection par le virus qui s'accompagne normalement d'une augmentation de 5 % du poids de ce tissu amène au contraire en présence de DNP ou de nitrure une

(¹) ACKERMAN et JOHNSON, *J. Exp. Med.*, 97, 1953, p. 315-321 ; EATON et PERRY, *J. Inf. Dis.*, 93, 1953, p. 269-277.

(²) *Revist. Inst. Bact. Malbran*, 13, 1945-1948, p. 297-312.

diminution de 15 à 20 %, diminution qui sous l'influence des substances seules ne dépasserait pas 10 %. Cette anomalie traduit un trouble profond apporté aux mécanismes de synthèse dans les cellules de la membrane et suggère l'existence d'un lieu ou mode d'action commun au virus et aux produits utilisés.

Effets sur la multiplication du virus. — Dans les expériences décrites plus haut, les lots 5 et 6 n'avaient produit que moins de 50 % de la quantité de virus trouvée dans le lot 4. Des expériences plus précises ont alors été réalisées pour mesurer le pouvoir inhibiteur sur la multiplication du virus, du DNP et du nitrure de sodium. Nous avons utilisé la technique déjà succintement décrite [3] à l'occasion d'études sur d'autres inhibiteurs. Elle consiste à traiter des lots d'œufs embryonnés et à comparer 30 h plus tard la quantité de virus produite dans ces lots à celle produite dans les lots témoins. Les doses 50 % inhibitrices sont respectivement pour les deux substances de 180 et 125 μg par œuf représentant des concentrations dans le liquide allantoïque de 2 et 4.10^{-4} M.

Recherche du pouvoir virulicide. — Nous avons alors recherché le pouvoir virulicide de ces substances en les laissant en contact 2 h avec une certaine quantité de virus puis en titrant le virus par inoculation à l'œuf. Dans les deux cas, pour les quantités correspondant aux doses inhibant pour 50 % la multiplication du virus, aucun effet virulicide n'a pu être mis en évidence.

Cet ensemble d'expériences nous permet de conclure que les substances utilisées n'ont pas d'action directe sur le virus mais interviennent sur les mécanismes de sa synthèse. Le DNP, aux doses utilisées dans ces expériences, loin d'inhiber la respiration cellulaire, la stimule, mais il a été établi qu'il inhibe les phosphorylations qui président au transfert de cette énergie dans les réactions de synthèse. Dès lors, on conçoit que la synthèse des protéines et nucléo-protéines des particules de virus se trouve inhibée par le DNP. Quant au nitrure, il agit de la même façon que le DNP aux faibles doses alors qu'à des concentrations plus élevées, il inhibe les processus oxydatifs.

Conclusions. — 1° L'infection de la membrane chorio-allantoïque de l'embryon de poulet par le virus grippal inhibe la croissance de l'embryon en *détournant* certains matériaux nécessaires aux synthèses et provoque une augmentation apparente du poids de la membrane; 2° le DNP et le nitrure de sodium, injectés seuls dans la cavité allantoïque réduisent la croissance de la membrane chorioallantoïque en *inhibant* certaines réactions nécessaires aux synthèses; 3° l'action simultanée du virus et des substances étudiées provoque une réduction importante de la croissance de la membrane. Ces deux agents s'attaquent en effet à un même processus qui doit être le couplage des oxydations aux phosphorylations; le virus détourne cette réaction au profit de ses

---

(3) HANNOUN, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 864.

propres synthèses, le DNP et le nitrure l'inhibent; 4° dans les conditions précédentes, la multiplication du virus est partiellement inhibée bien que les substances n'aient pas de pouvoir virulicide.

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National, la délégation de la France à l'Assemblée générale de l'**Union internationale de Physique pure et appliquée**, qui doit se tenir à Londres, du 7 au 10 juillet 1954, est composée de MM. **Albert Pérard**, **Georges Darrieus**, **Gaston Dupouy**, Membres de l'Académie; **Edmond Bauer**, **Pierre Fleury**. Sont adjoints à la délégation : MM. **Georges-Albert Boutry** et **André Maréchal**.

La séance est levée à 16 h 45 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 18 janvier 1954.)

Note présentée le même jour, de M. *Paul Becquerel*, La théorie du télome est-elle conforme à la constitution et à l'évolution des plantes vasculaires :

Page 312, 17e ligne, *au lieu de* dichotoniquement, *lire* dichotomiquement.
» » 20e ligne, *au lieu de* pseudo-rhizome, *lire* rhizome.
» 313. 24e ligne, *au lieu de* qu'on l'a trouvée, *lire* qu'on les a trouvées.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1954.

Œuvres complètes, par ELIE CARTAN. Partie II. Vol. I. *Algèbre, formes différentielles, systèmes différentiels*. Vol. II. *Groupes infinis, systèmes différentiels, théories d'équivalence.* Publiées avec le concours du CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 2 vol. 25 cm (présentés par M. G. Julia).

Recherches sur l'électrolyse des silicates fondus. Thèse, par MAURICE DODERO. Grenoble, Allier Père et Fils, 1937; 1 fasc. 25,5 cm.

Œuvres de Henri Poincaré, publiées sous les auspices de l'ACADÉMIE DES SCIENCES PAR LA SECTION DE GÉOMÉTRIE. T. 9, publié avec la collaboration de GÉRARD PETIAU. Préface de LOUIS DE BROGLIE. Paris, Gauthier-Villars, 1954; 1 vol. 28,5 cm (présenté par M. G. Julia).

Recherches sur l'électrolyse des oxydes métalliques dissous dans l'anhydride borique ou dans les borates fondus, par LUCIEN ANDRIEUX. *Thèse.* Paris, Masson et Cie, 1929; 1 fasc. 25 cm.

Recherches sur la préparation des phosphures métalliques par électrolyse ignée, par MARCEL CHÊNE. *Thèse.* Paris. Masson et Cie, 1940; 1 fasc. 25 cm.

Recherches sur la préparation des composés binaires du molybdène et du tungstène par électrolyse ignée, par GEORGES WEISS. *Thèse.* Paris, Masson et Cie, 1946; 1 fasc. 25 cm.

Recherches sur la cémentation électrolytique dans les sels oxygénés fondus, par PIERRE BLUM. *Thèse.* Grenoble, Imprimerie Carnot, 1952; 1 fasc. 25 cm.

Recherches sur l'électrolyse des aluminates fondus, par ÉTIENNE BONNIER. Paris, Masson et Cie, 1953; 1 fasc. 25 cm.

Proceedings of the Seventh Pacific Science Congress of the Pacific Science Association, held at Auckland and Christchurch, New Zealand 2 nd february to 4 th march 1949. Vol. II. *Geology.* Wellington, Harry H. Tombs Ltd, 1953; 1 vol. 24,5 cm.

Consiglio nazionale delle ricerche. 3a giornata della scienza, indetta dal C. N. R. in occasione della 31. Fiera di Milano. *Convegno sulle vitamine.* Milano, 12-16 aprile 1953. Supplemento A, La ricerca scientifica, anno 23°, 1953; 1 vol. 25 cm.

Introduction à la géométrie non euclidienne par la méthode non élémentaire, par GUSTAVE VERRIEST, publié avec le concours de la FONDATION UNIVERSITAIRE DE BELGIQUE. Paris, Gauthier-Villars, 1951; 1 vol. 25 cm.

(*A suivre*).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 MARS 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Maurice Javillier** signale à l'Académie la présence de M. **William Henri Schopfer**, Professeur à l'Université de Berne, et M. **Paul Pascal** celle de M. **Roger Gaudry**, Professeur à l'Université Laval, à Québec. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

HYDRAULIQUE. — *Régime transitoire autour d'un cylindre circulaire.* Note (*) de M. **Léopold Escande**.

Le sillage reproduit les configurations successives qui caractérisent les régimes permanents relatifs à des nombres de Reynolds croissants.

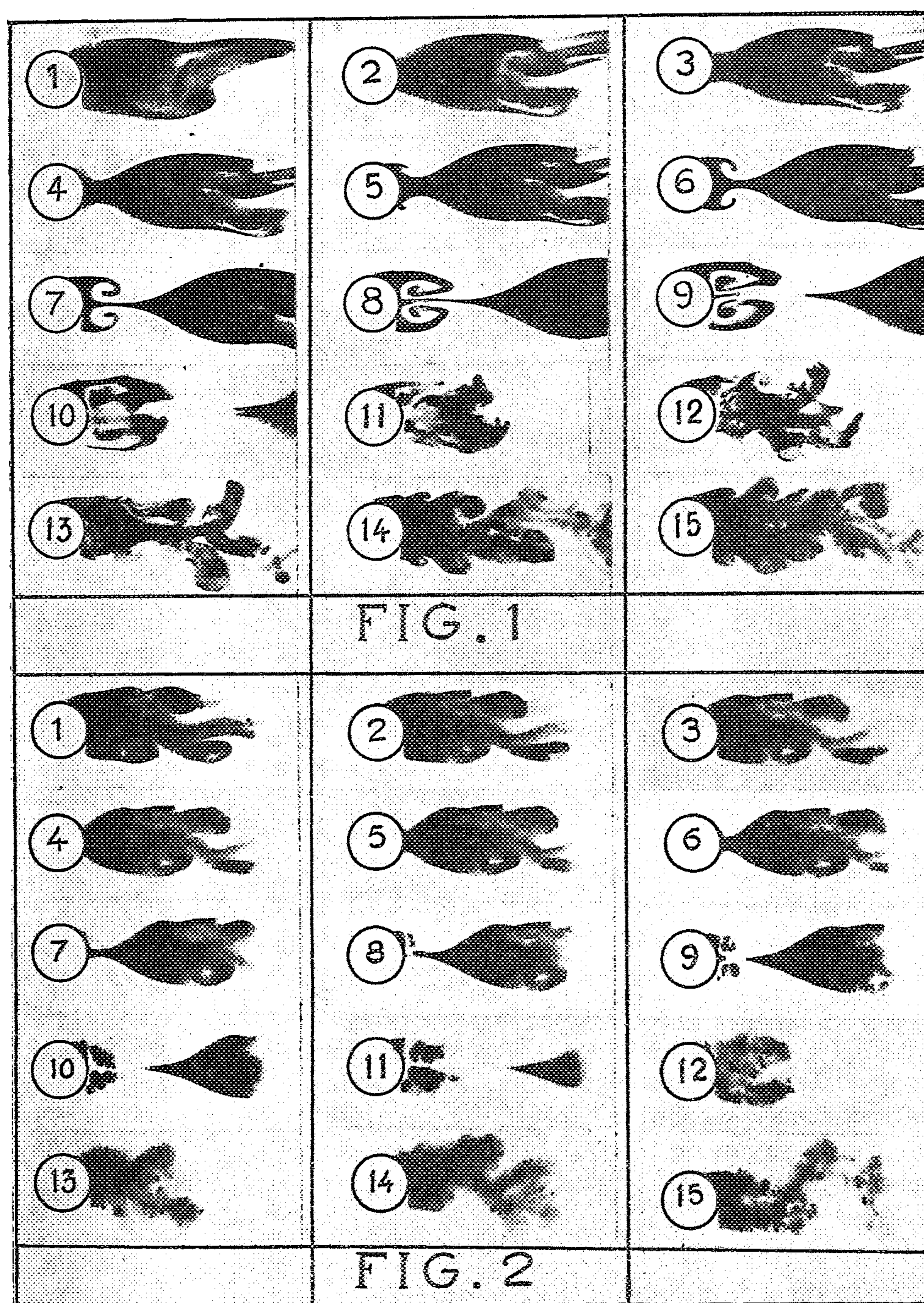
M. Camichel a mis en évidence le phénomène de rétrogradation des particules à l'aval d'un obstacle, et a entrepris, à la suite de cette observation, de fort intéressantes recherches, en collaboration avec MM. Baubiac et Crausse, sur le régime transitoire d'écoulement autour d'un obstacle, en régime laminaire et en régime turbulent. En particulier, M. Baubiac a montré que la résistance est, à chaque instant, supérieure à la valeur qu'elle aurait, en régime permanent, pour la même vitesses à l'infini; dans certains cas et, en particulier au début du régime transitoire, la résistance peut être doublée et même triplée.

Il nous a paru intéressant de compléter ces études en filmant, au moyen d'un appareil de prises de vues à cadence rapide, le sillage d'un cylindre, en régime transitoire.

Le cylindre, d'un diamètre de 2 cm est monté dans le plan de symétrie d'un ajutage à section droite rectangulaire, de 20 cm de largeur sur 5 cm de hauteur.

L'ouverture extrêmement rapide d'un robinet aval permet de faire varier quasi instantanément le débit de l'ajutage.

(*) Séance du 8 mars 1954.



Le cylindre est creux et deux fentes, placées sur la partie amont, permettent d'alimenter le sillage, au moyen d'une solution de nitrate d'argent renfermant de la poudre d'aluminium, sans perturber l'écoulement.

Les films obtenus mettent nettement en évidence la succession, pendant le régime transitoire, des configurations que l'on observe, derrière le cylindre, lorsqu'en régime permanent on étudie le sillage pour des valeurs successives croissantes du nombre de Reynolds :

— contournement du cylindre sans décollement (spectre analogue à celui de la solution de première espèce rencontrée dans le cas d'un fluide parfait);

— décollement et double tourbillon symétrique de sillage non turbulent (courbes α, β de M. Camichel);

— tourbillons alternés.

Il est à noter que cette succession de phénomènes s'observe, quel que soit le régime permanent initial, c'est-à-dire que celui-ci corresponde lui-même à un fluide immobile, à un sillage sans décollement, aux courbes α, β ou aux tourbillons alternés.

Les photographies de la figure 1 correspondent à une vitesse moyenne d'attaque, dans le régime permanent initial, égale à 0,0133 m/sec et à la limite d'existence des courbes α, β, lors de l'apparition des premières ondulations du sillage; dans le régime permanent final, la vitesse moyenne d'attaque est de 0,188 m/sec et le sillage est caractérisé par les tourbillons alternés.

Dans le cas de la figure 2, le régime final demeure le même, mais on part d'une vitesse initiale d'attaque de 0,0267 m/sec pour laquelle existent déjà les tourbillons alternés.

Dans les deux cas, on observe nettement, comme première conséquence de l'ouverture, un étranglement progressif du sillage initial, mettant en évidence la solution de première espèce; on voit apparaître ensuite et se développer progressivement, de l'amont vers l'aval, derrière le cylindre, les rouleaux caractéristiques des courbes α, β qui font place à leur tour aux tourbillons alternés, au bout d'un certain temps.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et propriétés de cétochlorures mésodiphénylanthracéniques.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse**, **André Étienne** et **Jean Bourdon**.

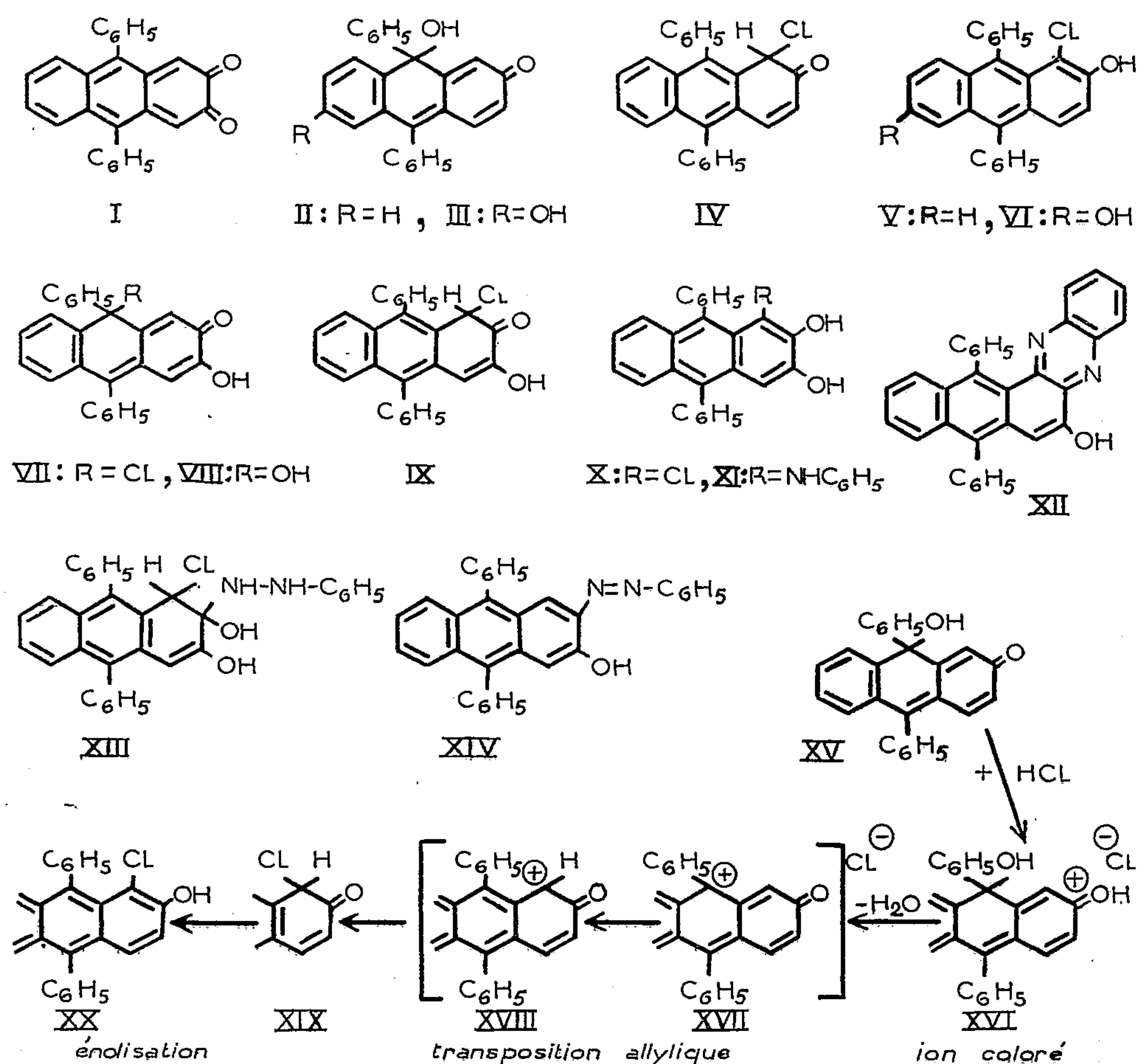
Obtention de cétochlorures mésodiphénylanthracéniques, intermédiaires dans la réaction de formation d'α-chloranthrols, par action d'acide chlorhydrique sur les fuchsones correspondantes.

Nous avons tenté, d'ailleurs sans succès, de déshydrater la fuchsone anthracénique, VIII, précédemment décrite ([1]), en vue d'obtenir la diphényl-9.10 anthraquinone-2.3, I. Ceci nous a conduits à étudier l'action des acides et, en

(*) Séance du 1er mars 1954.

([1]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Bourdon, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1126.

particulier, celle de l'acide chlorhydrique sur cette fuchsone. Ainsi traitée, sans précautions spéciales, par barbotage d'acide chlorhydrique sec dans une solution acétique, la fuchsone VIII conduit, non pas à la quinone cherchée, mais à un chloranthradiol, le chloro-1 diphényl-9.10 anthradiol-2.3, X, $C_{26}H_{17}O_2Cl$, aiguilles incolores (cyclohexane) F_{inst} 241°; dérivé diacétylé, $C_{30}H_{21}O_4Cl$, paillettes jaune pâle (acide acétique) F_{inst} 190°. Or, A. Étienne et J. Salmon ([2]) ont montré que, sous l'action de l'acide chlorhydrique, la fuchsone anthracénique plus simple II et son dérivé hydroxylé en 6, III, donnent des α-chloranthrols V et VI. Ils ont expliqué cette réaction par un mécanisme comportant une transposition allylique du chlore introduit en méso sur le sommet 1 du noyau anthracénique, puis une aromatisation ([3]).

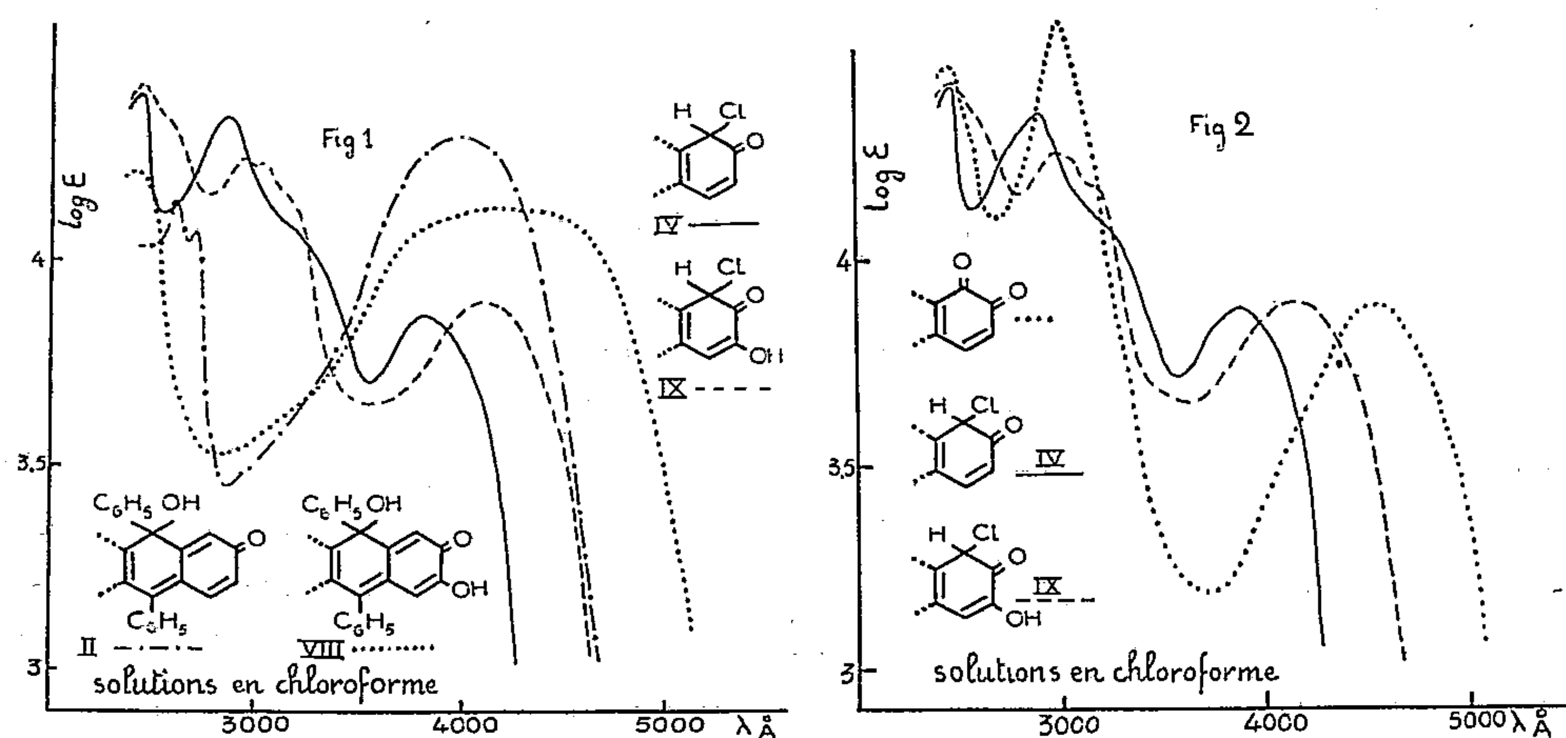


De ce fait, la formation de ces chloranthrols semblant être une réaction

([2]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 338 et 235, 1952, p. 70.
([3]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Salmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 62, 1953, p. 21-25.

caractéristique des fuchsones anthracéniques, nous avons voulu étudier d'une manière précise les conditions de cette transformation. Pour cela, nous avons fait agir la quantité théorique d'acide chlorhydrique dans l'acide acétique. Nous avons ainsi constaté pour la fuchsone II et pour son dérivé hydroxylé en 3, VIII, que l'on pouvait isoler, dans les deux cas, un composé intermédiaire chloré; pour la fuchsone III (hydroxylée en 6), cet intermédiaire n'a même pas été entrevu. Les deux composés chlorés isolés sont stables à l'état solide et en solution benzénique ou chloroformique. Mais ils présentent la propriété de se transformer spontanément en α-chloranthrols dans les solvants ionisants, neutres ou acides (alcool, acide acétique), ce qui rend leur séparation difficile. C'est cependant en solution acétique que leur préparation est la meilleure, si l'on emploie la quantité théorique d'acide chlorhydrique, comme nous l'avons indiqué, à la concentration de 3 % : dans ces conditions, le volume de solvant est insuffisant pour solubiliser le produit en réaction, et, grâce à sa faible solubilité, le composé intermédiaire cherché précipite au fur et à mesure de sa formation, ce qui le soustrait au milieu réactionnel. Le premier, le chloro-1 céto-2 dihydro-1.2 diphényl-9.10 anthracène, IV, $C_{26}H_{17}OCl$, aiguilles jaune clair (éther isopropylique), F_{inst} 200°, n'a pu être isolé qu'en faibles quantités et de façon très peu reproductible. Le second, le chloro-1 céto-2 hydroxy-3 dihydro-1.2 diphényl-9.10 anthracène, IX, $C_{26}H_{17}O_2Cl$, cristaux jaunes (benzène), F_{inst} 227°, peut être obtenu avec un excellent rendement, car son évolution vers la forme chloranthrol est moins rapide.

Les structures proposées ci-dessus (cétochlorures IV et IX) ont été préférées à la structure chloro-9 fuchsonique VII, également possible, en raison de l'étude spectrale et des propriétés chimiques exposées ci-après.



Les spectres, en effet, notablement différents de ceux des fuchsones (*fig.* 1), sont plutôt ceux de corps quinoniques 1-2, comme le montre la comparaison avec celui de la diphényl-9.10 anthraquinone-1.2 (*fig.* 2), compte tenu du

déplacement bathochrome normal de la première bande quand on passe du cétochlorure IV au cétochlorure hydroxylé IX, puis à la quinone.

Quelques réactions, qui ont été faites sur le cétochlorure hydroxylé IX, sont en accord avec ces conclusions.

L'action de l'aniline à froid donne, après élimination d'acide chlorhydrique et aromatisation, l'anilino-1 diphényl-9.10 anthradiol-2.3, XI, $C_{32}H_{23}O_2N$, cristaux incolores (benzène) F_{inst} 239°.

L'orthophénylènediamine en présence de carbonate de sodium sec à 125° fournit, par perte d'une molécule d'hydrogène, une phénazine, la (diphényl-1'-4' naphto-2'.3')-1.2 hydroxy-4 phénazine, XII, $C_{32}H_{20}ON_2$, prismes oranges (acide acétique) F_{inst} 280°. Cette dernière, par méthylation (ICH_3 et KOH), conduit à la phénazine méthoxylée correspondante, identifiée avec un échantillon authentique ([2]).

Nous n'avons pas pu caractériser le carbonyle du cétochlorure par les réactifs azotés habituels (chlorhydrate de phénylhydrazine dans l'alcool). Mais par action de la phénylhydrazine sur une suspension du cétochlorure dans une faible quantité d'éther, nous avons pu séparer un composé d'addition sur le carbonyle, peu stable dans le milieu réactionnel, le chloro-1 phénylhydrazino-2 dihydro-1.2 diphényl-9.10 anthradiol-2.3, XIII, $C_{32}H_{25}O_2N_2Cl$, prismes jaune-pâle (éther), F_{inst} 200° (décomposition). Ce composé peu stable, est l'intermédiaire dans la formation de la phénylhydrazone correspondante, que, toutefois, nous n'avons pas pu isoler : en effet, ce composé d'addition XIII se décompose à l'état solide à la température ordinaire et, par ébullition dans les solvants (acétone, cellosolve), il donne un produit que nous devons considérer, ainsi que nous le montrerons plus tard, comme le phénylazo-2 hydroxy-3 diphényl-9.10 anthracène, XIV, $C_{32}H_{22}ON_2$, aiguilles brun-violet (cellosolve), F_{inst} 277°, dérivé acétylé, $C_{34}H_{24}O_2N_2$, hexagones rouges (acide acétique), F_{inst} 195°.

L'obtention des deux composés intermédiaires IV et IX et les observations antérieures nous permettent de préciser et de compléter le mécanisme de la réaction de l'acide chlorhydrique sur les fuchsones anthracéniques. Celles-ci (par exemple XV), en présence d'acide chlorhydrique, donneraient d'abord l'ion fuchsonium coloré en rouge (par exemple XVI); puis, après le départ de l'hydroxyle et transposition allylique (par exemple XVII → XVIII), le chlore se fixerait en 1, formant ainsi les cétochlorures (par exemple XIX). Ceux-ci n'ont été isolés que pour les fuchsones II et VIII et, par énolisation, donnent les α-chloranthrols (par exemple XX) obtenus pour les trois fuchsones.

La relative stabilité du cétochlorure hydroxylé en 3, IX, peut être expliquée par l'existence d'une liaison hydrogène entre l'hydroxyle en 3 et l'oxygène du carbonyle en 2.

M. **Léon Binet** s'exprime en ces termes :

J'ai le plaisir de déposer sur le bureau de notre Compagnie un livre d'histoire, consacré à l'œuvre de médecins, de biologistes et de chirurgiens ([1]).

Après un avant-propos, sont développés les chapitres suivants :

I. Un artiste et un homme de science, Léonard de Vinci; II. Dans le grand amphithéâtre de la Sorbonne, Descartes et Lavoisier; III. Les débuts d'un clinicien de génie, R.-T. Laennec; IV. Mathieu Orfila; V. Un garçon barbier devient baron d'Empire et entre à l'Institut, Alexis Boyer; VI. L'éloquence des marbres (Vulpian, Cornil, Farabeuf, Brouardel, Bichat); VII. Un précurseur méconnu, Eugène Woillez; VIII. Un faux sceptique, Claude Bernard; IX. Brown-Séquard ou le Rêve de Faust; X. Problèmes de cœur, Marey et Chauveau; XI. Un homme de chez nous, Louis Pasteur; XII. Un esprit universel, Charles Richet; XIII. Un physicien et la médecine, A. d'Arsonval; XIV. L'organisateur de la neuro-chirurgie française, Clovis Vincent; XV. Avant Platon, la vérité, Henri Roger; XVI. Une gloire de la médecine militaire, H. Vincent; XVII. Trois chirurgiens au-dessus de la technique, Ed. Quénu, P. Duval et A. Gosset; XVIII. Un ambassadeur de la science française, Maurice Arthus; XIX. Le médecin de la douleur, J.-A. Sicard; XX. Grand savant et grand administrateur, G. Roussy; XXI. Un moraliste de la médecine, Louis Portes. — Un index bibliographique complète ce livre.

J'espère que ceux des lecteurs qui sont déjà familiarisés avec les disciplines biologiques et médico-chirurgicales n'estimeront pas absolument superflus mes efforts pour rappeler la vie et l'œuvre de quelques initiateurs. Mais mon vœu est que ce livre puisse intéresser aussi un public plus vaste en l'éveillant à la curiosité de la science biologique qui est la source et le fondement des progrès de la médecine et de la chirurgie.

M. **Émile Miège** adresse en hommage à l'Académie une collection d'Ouvrages et de brochures concernant ses travaux sur l'Agriculture au Maroc.

M. **Gabriel Foëx** adresse en hommage à l'Académie le texte de sa thèse présentée en 1921 et intitulée : *Recherches sur le paramagnétisme*, un Ouvrage écrit en collaboration avec M. Pierre Weiss : *Le Magnétisme*, 4e édition, et une série de fascicules relatifs à ses travaux sur le magnétisme.

([1]) L. Binet, *Médecins, Biologistes et Chirurgiens*, 281 pages, Sagep, Paris.

PLIS CACHETÉS.

A la demande des auteurs, le pli cacheté accepté en la séance du 4 février 1952 et enregistré sous le n° 12929, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Physique générale.

CORRESPONDANCE.

M. **Jean-André Thomas** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par le décès de M. *Emmanuel Leclainche*.

L'**Institut de Zoologie « Lazzaro Spallanzani »** de l'Université de Pavie informe l'Académie de la Cérémonie qui aura lieu, le 27 mars 1954, à Rovellasca, Province de Côme, à l'occasion du Centième anniversaire de la naissance de **Battista Grassi**.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Annuaire astronomique et météorologique Camille Flammarion*, 1954, publié par l'Observatoire de Juvisy.

2° Ministerio de agricultura. Division de Investigacion (Bogota). *Informacion tecnica*. Vol. I, n° 1.

3° Istituto di geodesia, topografia e fotogrammetria del Politecnico di Milano. *Miscellanea geodetica, topografica e fotogrammetica, di vari autori*. Vol. I à VI.

4° *Moçambique. Documentario trimestral*, n° 75, julho, agosto, setembro 1953.

Il signale également des feuillets polycopiés :

1° Union internationale de Physique pure et appliquée. *Rapport du Secrétaire général. — Circulaire d'information générale.*

2° Comité français de Physique. *Procès verbal succinct de la réunion du 25 février* 1954. — *Réunions internationales en* 1954.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un contre-exemple de fonctions quasi analytiques.*
Note de M. **Ricardo San Juan**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On sait que deux fonctions, l'une analytique, l'autre quasi analytique d'une classe déterminée qui coïncident en un point d'un intervalle ainsi que toutes leurs dérivées, coïncident dans tout l'intervalle. Ici on démontre que cette propriété n'est pas caractéristique des fonctions analytiques en ce point.

Lemme. — *Soit* $p(t) \geqq 0$ *une fonction dérivable* $(t \geqq 1)$ *telle que pour* $t \to \infty$ *en croissant* : $p'(t) \downarrow 0$, $tp'(t) \uparrow \infty$, $p(t) = O[tp'(t)]$ et $\int_1^\infty p(t) t^{-2}\, dt = \infty$; *par exemple*, $p(t) = t(2 + \log t)^{-1}$. *Nous faisons* $\mu_n = \int_1^\infty e^{-p(t)} t^n\, dt < \infty$ il vient :

$$\sum_{n=1}^{\infty} \mu_n^{-\frac{1}{n}} = \infty \qquad \text{et} \qquad \overline{\lim_{n \to \infty}} \left(\frac{\mu_n}{n\,!}\right)^{\frac{1}{n}} = \infty.$$

Étant donné que $e^{-p(t)} t^n$ atteint son maximum absolu pour la racine (unique) $t_n \uparrow \infty$ de $tp'(t) = n$, on a, successivement :

$$\mu_n < \int_1^{t_{n+2}} e^{-p(t)} t^n\, dt + \int_{t_{n+2}}^{\infty} e^{-p(t_{n+2})} t_{n+2}^{n+2} t^{-2}\, dt < e^{-p(t_n)} t_n^n t_{n+2} + e^{-p(t_{n+2})} t_{n+2}^{n+1}$$

$$< 2 t_{n+2}^{n+1} \int_{t_1}^{t_n} p(t) t^{-2}\, dt - p(t_1) t_1^{-1}$$

$$= - p(t_n) t_n^{-1} + \int_{t_1}^{t_n} p'(t) t^{-1}\, dt \leqq \int_{t_1}^{t_n} p'(t) t^{-1}\, dt$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \int_{t_{i-1}}^{t_i} p'(t) t^{-1}\, dt < \sum_{i=2}^{n} \int_{t_{i-1}}^{t_i} i t^{-2}\, dt$$

$$= \sum_{i=2}^{n} i(t_{i-1}^{-1} - t_i^{-1}) = t_1^{-1} + \sum_{i=1}^{n-1} t_i^{-1} - n t_n^{-1} < t_1^{-1} + \sum_{i=1}^{n-1} t_i^{-1}$$

d'où pour $n \to \infty$, il résulte : $\sum_{i=1}^{\infty} t_i^{-1} = \infty$; donc $\sum_{n=1}^{\infty} \mu_n^{-1/(n+1)} = \infty$; et par suite

$$(1) \qquad \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n^{-\frac{1}{n}} = \infty.$$

Au contraire :

$$\mu_n > \int_{t_n}^{t_n+1} e^{-p(t)} t^n\, dt > e^{-p(t_n+1)} (t_n + 1)^n = e^{-p(t_n)} t_n^n e^{-p'(\xi_n)} (1 + t_n^{-1})^n \qquad (t_n < \xi_n < t_n + 1)$$

---

(1) T. Carleman, *Les fonctions quasi analytiques*, Paris, 1925, p. 106.

et comme $p'(\xi_n) \leqq p'(t_n) \downarrow 0$, il résulte :

$$e^{-1} \overline{\lim_{n \to \infty}} \left(\frac{\mu_n}{n!}\right)^{\frac{1}{n}} = \overline{\lim_{n \to \infty}} \left(\mu_n^{\frac{1}{n}} n^{-1}\right) \geqq \overline{\lim_{n \to \infty}} \left(e^{-\frac{p(t_n)}{n}} t_n n^{-1}\right) = \overline{\lim_{n \to \infty}} \left\{ \frac{e^{-\frac{p(t_n)}{t_n p'(t_n)}}}{p'(t_n)} \right\} = \infty.$$

La fonction $f(x) = \int_1^{+\infty} e^{-p(t)-tx}\, dt$, est telle que : $|f^{(n)}(x)| \leqq f^{(n)}(0) = \mu_n$ $(f^{(0)}(x) \equiv f(x))$ pour $x \geqq 0$ et $n = 0, 1, \ldots$. Elle appartient donc à une classe quasi analytique $C(\mu_n)$ dans $0 \leqq x < \infty$ et elle n'est pas analytique pour $x = 0$. Si $f_1(x)$ appartient à une autre classe quasi analytique $C(m_n)$ dans $0 \leqq x < \infty$ et si $f_1^{(n)}(0) = f^{(n)}(0) = \mu_n$ $(n = 0, 1, \ldots)$, la fonction $F(t) = f(t) - f_1(t)$ est telle que $F^{(n)}(0) = 0$ $(n = 0, 1, \ldots)$; et comme on a $|f_1^{(n)}(x)| \leqq Ck^n m_n$ (C et k constantes) pour $0 \leqq x < \infty$, $n = 0, 1, \ldots$, en particulier, $\mu_n = f_1^{(n)}(0) \leqq Ck^n m_n$, il en résulte : $|F^{(n)}(x)| \leqq \mu_n + Ck^n m_n \leqq 2Ck^n m_n$ pour $0 \leqq x < \infty$, $n = 0, 1, \ldots$; on a donc $F(t) \equiv 0$.

Il y a donc des fonctions appartenant à certaines classes quasi analytiques $C(\mu_n)$ *dans* $0 \leqq x < \infty$ *qui, quoique n'étant pas analytiques pour* $x = 0$, *possèdent cependant la propriété suivante des fonctions analytiques pour* $x = 0$: *si une autre fonction* $f_1(x)$ *appartenant à une classe quasi analytique* $C(m_n)$ *(quelconque) dans* $0 \leqq x < \infty$ *est telle que* $f_1^{(n)}(0) = f^{(n)}(0)$ *pour* $n = 0, 1, \ldots$ *on a* $f(x) \equiv f_1(x)$ *dans* $0 \leqq x < \infty$.

Cette propriété ne caractérise donc pas l'analyticité pour $x = 0$; ce que l'on peut affirmer en utilisant un lemme de T. Bang ([2]), c'est que si toutes les fonctions d'une classe ont cette propriété, cette classe est contenue dans la classe analytique $C(n!)$; par conséquent, toutes ses fonctions sont analytiques.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Filtration d'Alexander-Čech de la cohomologie singulière. Répartition des points critiques d'une fonction numérique.* Note (*) de M. **René Deheuvels**, présentée par M. Jean Leray.

L'algèbre de cohomologie singulière d'un espace topologique X est canoniquement filtrée. L'algèbre graduée associée est la limite d'une suite spectrale dont le premier terme est l'algèbre de cohomologie d'Alexander-Čech de X à coefficients dans un faisceau « de connexion locale par arcs ». Application à une formule générale sur la répartition des points critiques d'une fonction numérique.

1. Dans la partie b du second théorème de la Note précédente ([1]), on peut prendre $X = Y$, et pour ξ l'application identique. Plus généralement, soit (A, B) une paire de parties de X. A chaque ouvert V de X, attachons l'al-

([2]) *Um quasi-analytiske funktioner*, Kjobenhann, 1946, p. 79.

(*) Séance du 25 janvier 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1089.

gèbre K(V) des cochaînes singulières de $V \cap A$, nulles sur les simplexes singuliers contenus dans $V \cap B$, à coefficients dans le faisceau $\mathcal{A}$ (localement constant, ou de Steenrod), à supports non vides. Les K(V) forment un faisceau stable : $[A, B_s; \mathcal{A}]$ [les hypothèses du premier théorème de (1) sont vérifiées]. On a donc, avec les notations de (1) :

$$H(X;[X_s; \mathcal{A}]) = H(X_s; \mathcal{A}), \qquad H(X_s;[A, B_s; \mathcal{A}]) = H(A, B_s; \mathcal{A}).$$

Le premier degré des algèbres bigraduées : $(X;[X_s; \mathcal{A}])$ ou $(X;[A, B_s; \mathcal{A}])$ détermine une filtration de $H(X_s; \mathcal{A})$, ou de $H(A, B_s; \mathcal{A})$: cette filtration peut être appelée filtration d'Alexander-Čech de la cohomologie singulière de X ou de (A, B). De plus :

Il existe une suite spectrale dont le terme E_2 est *l'algèbre de cohomologie d'Alexander-Čech de* X *relativement au faisceau* $H[X_s; \mathcal{A}]$ *ou* $H[A, B_s; \mathcal{A}]$, *dont la limite est* $GH(X_s; \mathcal{A})$ *ou* $GH(A, B_s; \mathcal{A})$.

Le faisceau $\mathcal{F} = H[X_s; \mathcal{A}]$ peut être considéré comme « faisceau de connexion locale par arcs », à coefficients dans $\mathcal{A}$, et la suite spectrale précédente reconstruit d'une certaine façon la cohomologie singulière de l'espace X au moyen de la cohomologie d'Alexander-Čech de X à coefficients dans $\mathcal{F}$.

En particulier, si X est HLC, $\mathcal{F}$ est localement de degré zéro et isomorphe à $\mathcal{A}$, la filtration d'Alexander-Čech se réduit au degré, et la suite spectrale à l'isomorphisme de la cohomologie d'Alexander-Čech et de la cohomologie singulière.

2. Désignons maintenant par A, pour abréger, le complexe séparé $(X_s; \mathcal{A})$ des cochaînes singulières à coefficients dans $\mathcal{A}$ (localement constant ou de Steenrod), et par A(V) le complexe $(V_s; \mathcal{A})$ où V est un ouvert quelconque de X. Soit φ une fonction numérique quelconque sur X : A, A(V) sont filtrés par φ(2). Si p est un nombre réel quelconque, le faisceau $[A^p/A^{p+}]$ des $A^p(V)/A^{p+}(V)$ est un faisceau stable (les hypothèses du premier théorème de (1) sont remplies). Son faisceau de cohomologie est le faisceau critique de φ pour la valeur p : Λ_p(2) et $L_p = H(A^p/A^{p+})$ est l'algèbre critique de φ pour la valeur p(3). On a donc

$$H(X; [A^p/A^{p+}]) = L_p.$$

Le premier degré de l'algèbre bigraduée $(X; [A^p/A^{p+}])$ détermine sur L_p la filtration d'Alexander-Čech (*cf.* § 1 ci-dessus), et *une suite spectrale dont le terme* E_2 *est l'algèbre de cohomologie d'Alexander-Čech de* X *à coefficients dans le faisceau critique pour la valeur p :* $E_2 = H(X; \Lambda_p)$ *et dont la limite est l'algèbre graduée associée à l'algèbre critique* L_p : $E_\infty = GL_p$ (filtrée par la filtration d'Alexander-Čech).

---

(2) R. DEHEUVELS, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1847.

(3) Dans la Note (2), les définitions sont données dans le cas où $\mathcal{A}$ est constant et égal à Z.

Or le faisceau Λ_p a, par définition, pour support, l'ensemble des points critiques de φ pour la valeur p : $E_2 = H(X; \Lambda_p)$ est donc l'algèbre de cohomologie d'Alexander-Čech d'un voisinage arbitraire de l'ensemble critique pour la valeur p, à valeurs dans le faisceau Λ_p.

La suite spectrale précédente régit la distribution des points critiques de φ et contient les théorèmes établis par M. Morse dans le cas où l'ensemble critique est la réunion d'un nombre fini de parties possédant des voisinages disjoints ([4]).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Délais d'attente des appels téléphoniques dans l'ordre inverse de leur arrivée.* Note de M. **Émile Vaulot**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons un groupe de x lignes recevant ensemble en moyenne y appels pendant la durée moyenne d'une communication prise pour unité de temps.

Par hypothèse e^{-t} est la probabilité pour qu'une communication ait une durée supérieure à t.

On fait les hypothèses suivantes :

les appels se présentent au hasard et il est répondu immédiatement à tous les appels qui se produisent à un instant où il existe au moins une ligne libre,

les appels non servis immédiatement restent en attente jusqu'à ce qu'ils trouvent une ligne libre, on a $y < x$ et l'on pose $y/x = \alpha$.

Nous désignerons par Π_j (j entier ≥ 0) la probabilité d'occupation des x lignes avec j appels en attente.

Ces probabilités sont indépendantes de l'ordre dans lequel les appels sont traités. Elles ont pour valeurs :

$$\Pi_j = \alpha^j \frac{y^x}{x!\,\Delta},$$

où nous avons posé

$$\Delta = 1 + \frac{y}{1} + \frac{y^2}{2!} + \ldots + \frac{y^{x-1}}{(x-1)!} + \frac{y^x}{x!}\,\frac{x}{x-y},$$

Supposons que les appels soient traités dans l'ordre inverse de leur arrivée, et désignons par $\mathcal{G}_n(t)$ la probabilité pour qu'un appel doive attendre encore pendant une durée supérieure à t sachant qu'à l'instant considéré n appels déjà produits doivent être servis avant lui.

On a

$$\mathcal{G}_n(0) = 1 \qquad \text{pour} \quad n = 0,\ 1,\ \ldots. \tag{1}$$

En comparant l'instant où la durée d'attente qui reste à courir est égale à t et l'instant suivant où cette durée sera égale à $t - dt$, on a pour $n > 0$ la relation :

$$(x + y)\,\mathcal{G}_n + \mathcal{G}'_n = x\,\mathcal{G}_{n-1} + y\,\mathcal{G}_{n+1}. \tag{2}$$

([4]) M. Morse, *Mémorial des Sciences Mathématiques*, 92.

Pour $n = 0$, cette relation serait remplacée par la suivante

(3) $$(x+y)\mathcal{G}_0 + \mathcal{G}'_0 = y\mathcal{G}_1$$

On vérifie que les équations (1), (2), (3) ont pour solutions :

$$\mathcal{G}_n(t) = \frac{2}{\pi\alpha^{\frac{n}{2}}} e^{-(1+\alpha)t} \int_0^\pi \frac{\sin\varphi \sin(n+1)\varphi}{1 - 2\sqrt{\alpha}\cos\varphi + \alpha} e^{2\sqrt{\alpha}\,t\cos\varphi}\, d\varphi,$$

l'intégrale qui figure dans le second membre s'exprimant d'ailleurs au moyen des fonctions I de Bessel.

On en déduit plusieurs résultats :

Si les appels sont traités dans l'ordre inverse de leur arrivée, la probabilité pour qu'un appel non traité immédiatement attende pendant une durée supérieure à t a pour valeur $\mathcal{G}_0(t)$.

Supposons maintenant les appels traités dans un ordre arbitraire. La probabilité pour qu'une période d'encombrement ait une durée supérieure à t a également pour valeur $\mathcal{G}_0(t)$.

Considérons maintenant un appel en attente traité par postériorité. La probabilité conditionnelle pour que cet appel attende pendant une durée supérieure à t a pour valeur

$$\frac{2}{\pi} e^{-(1+\alpha)xt} \int_0^\pi \frac{\sin\varphi}{1 - 2\sqrt{\alpha}\cos\varphi + \alpha} (\sin\varphi + \sqrt{\alpha}\sin 2\varphi + \alpha \sin 3\varphi + \ldots)\, e^{2\sqrt{\alpha}\,xt\cos\varphi}\, d\varphi$$

$$= \frac{2}{\pi} e^{-(1+\alpha)xt} \int_0^\pi \frac{\sin^2\varphi}{(1 - 2\sqrt{\alpha}\cos\varphi + \alpha)^2} e^{2\sqrt{\alpha}\,xt\cos\varphi}\, d\varphi.$$

On a ainsi pour la proportion d'appels qui attendent pendant une durée supérieure à t une borne supérieure valable quelle que soit la loi suivant laquelle les appels sont servis.

Les probabilités trouvées ne dépendent que des deux paramètres α et xt.

ÉLASTICITÉ. — *Sur l'application de la méthode des réseaux électriques au calcul de la déformation des plaques élastiques.* Note (*) de M. **Jean Boscher**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous avons montré dans une précédente Note [1] que deux réseaux (I) et (S) permettent de satisfaire aux équations

(1) $$\bar{V}''_{x^2} + \bar{V}''_{y^2} = -\frac{A}{m} U,$$

(2) $$V''_{x^2} + V''_{y^2} = -\frac{C}{p} \bar{V},$$

(*) Séance du 8 mars 1954.

[1] *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1093.

qui s'identifient aux équations de la déformation W d'une plaque homogène et d'épaisseur constante supportant une charge répartie $Q(x, y)$ (D étant la rigidité de flexion):

$$(1') \qquad \Delta M = -Q,$$

$$(2') \qquad \Delta W = -\frac{M}{D}$$

en posant

$$\frac{A}{m} U = Q \qquad \text{et} \qquad \frac{C}{p} = \frac{1}{D}.$$

Dans la pratique il faut en outre transformer analogiquement les conditions aux limites des plaques. Les formes les plus usuelles sont : bord appuyé, bord encastré et bord libre. Je me limiterai ici aux cas des contours polygonaux qui sont d'un usage fréquent. Je signale toutefois, que dans le cas des plaques encastrées, les conditions aux limites : $W = 0$ et $dW/dn = 0$, s'appliquent à un contour quelconque. Afin de fixer les idées, j'étudierai le cas des plaques rectangulaires, l'extension aux contours polygonaux ne présentant aucune difficulté.

a. Plaques simplement appuyées. — Supposons par exemple que le côté $y = 0$ de la plaque soit simplement appuyé, les conditions sont alors :

$$(W)_{y=0} = 0 \qquad (W''_{y^2} + \nu W''_{x^2})_{y=0} = 0.$$

Or, au contour $W''_{y^2} = 0$, ce qui entraîne $W''_{x^2} = 0$ et par suite, $\Delta W_{y=0} = 0$.

Il est alors possible d'effectuer successivement l'intégration de (1') et (2') et les expériences analogiques s'effectuent au moyen d'un *seul réseau*; les nœuds du contour $y = 0$ sont portés à un potentiel nul et chaque nœud intérieur est alimenté par l'intermédiaire d'une conductance A de faible valeur. Dans une première expérience, on détermine le champ de $M(x, y)$ en prenant A proportionnel à $Q(x, y)$; dans une seconde expérience, on détermine $W(x, y)$ en prenant A proportionnel aux valeurs correspondantes de M trouvées précédemment.

b. Plaques encastrées. — On peut traiter ce problème directement : le contour du réseau (I) est alors porté au potentiel nul ($W = 0$) et l'on règle les potentiels de contour du réseau (S) de façon à vérifier la seconde condition $dW/dn = 0$ au contour du réseau (I). On peut encore résoudre ce problème par différence avec le cas de la plaque appuyée. En effet, w et w_1 étant les déformations respectives des plaques encastrée et appuyée soumises à des charges *identiques* $Q(x, y)$, supposons que w_1 soit connu d'après l'expérience *a* ainsi que sa dérivée normale dw_1/dn au contour. On introduit la fonction $W = w - w_1$, soumise au contour aux conditions $W = 0$ et $dW/dn = -dw_1/dn$ et telle que $\Delta\Delta W = 0$. Le problème se trouve ainsi

ramené à la détermination d'une fonction biharmonique W selon la méthode utilisée dans l'étude des états élastiques plans ([2]).

c. Plaques à bords libres. — Supposons par exemple que le côté $x = 0$ soit libre, les conditions sont alors :

$$(3)\qquad (-\Delta W + (1-\nu) W''_{y^2})_{x=0} = 0,$$

$$(4)\qquad \frac{\partial}{\partial x}[\Delta W + (1-\nu) W''_{y^2}]_{x=0} = 0.$$

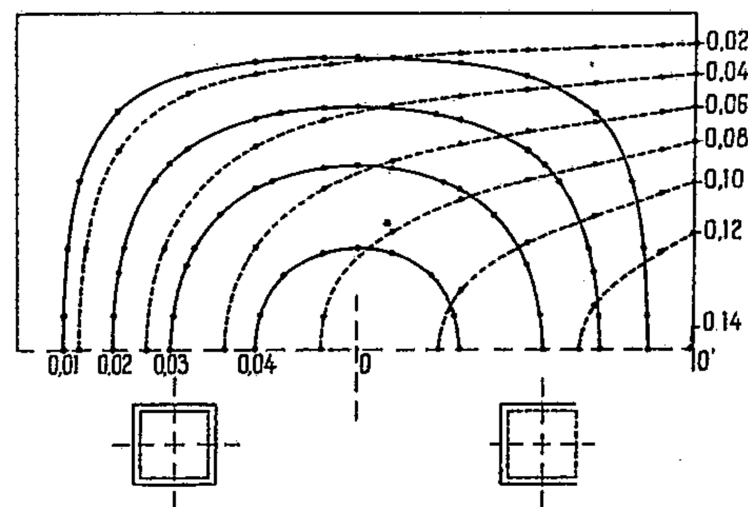
Il est commode d'introduire $M = -D\Delta W$, d'où

$$(3')\qquad \frac{M}{D} + (1-\nu) W''_{y^2} = 0,$$

$$(4')\qquad \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{M}{D} - (1-\nu) W''_{y^2}\right] = 0.$$

Le problème peut se résoudre par approximations successives. On part de $[(\partial/\partial x) W''_{y^2} = 0]$ qui d'après (4′) donne $(\partial M/\partial x = 0)$. Cette condition ne concernant que le réseau (S), on peut réaliser la détermination analogique en deux temps à l'aide d'un *seul réseau*. Dans une première expérience, A étant proportionnel à $Q(x, y)$, le côté $x = 0$ n'est pas alimenté; on relève les valeurs de M sur le bord $x = 0$ et l'on intègre (3′) afin d'obtenir la valeur de W correspondante. Dans une seconde expérience, A étant proportionnel aux valeurs de M préalablement trouvées, on impose sur le côté $x = 0$ les valeurs de W précédemment déterminées. Les valeurs de W au voisinage du côté $x = 0$ permettent d'obtenir à l'aide de (4′) une nouvelle valeur de $(\partial M/\partial x)_{x=0}$. Puis on recommence la série des opérations jusqu'à convergence.

		Expérimental.	Théorique.
1.	$(W)_0$	$0{,}0443\,Qa^4/Eh^3$	$0{,}0443\,Qa^4/Eh^3$
	$(M)_0$	$0{,}0736\,Qa^2$	$0{,}0737\,Qa^2$
2.	$(W)_{0'}$	$0{,}1409\,Qa^4/Eh^3$	$0{,}1404\,Qa^4/Eh^3$
	$(M_y)_{0'}$	$0{,}111\,Qa^2$	$0{,}112\,Qa^2$
	$(M)_0$	$0{,}0920\,Qa^2$	$0{,}0915\,Qa^2$



La précision de ces diverses méthodes a été éprouvée sur différents cas d'application. A titre indicatif, je donne l'exemple d'une plaque carrée de côté *a* soumise à une charge uniforme, qui est, soit simplement appuyée sur les quatre côtés, soit appuyée sur trois côtés et libre sur le quatrième. Les expé-

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 44.

riences ont été faites à l'aide d'un seul réseau constitué de résistances de 100 Ω et alimenté en chaque nœud à travers des conductances A variables d'une valeur moyenne de 100 kΩ. Dans le cas du bord libre, la convergence fut obtenue de façon satisfaisante en cinq approximations. Le tableau ci-dessus donne la comparaison de quelques valeurs expérimentales et calculées pour $\nu = 0,3$. La figure ci-dessus représente les champs de la déformation dans les deux cas.

D'autres applications de ces méthodes sont en cours d'étude et un compte rendu des expériences analogiques sur la vibration des plaques fera l'objet d'une prochaine publication.

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Mesure de la vitesse de propagation de la flamme des mélanges air-combustible liquide.* Note de M. **Jean Rappeneau**, présentée par M. Maurice Roy.

1. On sait que l'utilisation de brûleurs cylindriques donnant des flammes à cône bleu permet de déterminer la vitesse de déflagration des mélanges gazeux.

Si l'écoulement du mélange air-combustible dans le brûleur est laminaire (nombre de Reynolds R_e, basé sur la vitesse moyenne et le diamètre; $R_e < 2300$) la vitesse fondamentale de déflagration laminaire V_l est définie par

$$V_l = \frac{Q_M}{\rho_M \Sigma}$$

(Q_M, débit-masse total du mélange; ρ_M, densité de ce mélange; Σ, surface du cône bleu).

Si l'écoulement est turbulent ($R_e > 3000$), on peut montrer que la vitesse de déflagration turbulente $V_t = Q_M/\rho_M \Sigma$ est une fonction du nombre de Reynolds, soit

$$V_t = k R_e^x \equiv k' V_l R_e^x,$$

où k et k' sont des constantes spécifiques du mélange air-combustible.

2. Les vitesses de déflagration de nombreux combustibles gazeux ont été mesurées par la méthode du cône bleu. Par contre, les combustibles liquides ont été peu étudiés. Les relations théoriques précédentes peuvent être appliquées au combustible liquide à condition de posséder un brûleur spécialement adapté.

On a réalisé un brûleur pour déterminer dans l'air les vitesses de déflagration des hydrocarbures liquides ou des mélanges d'hydrocarbures (kérosène).

Ce brûleur se compose d'un tube cylindrique terminé par une tuyère profilée interchangeable. Il est alimenté par de l'air, provenant d'un compresseur, qui peut être préchauffé jusqu'à des températures de l'ordre de 300° C. Le débit d'air est mesuré au moyen d'un diaphragme.

Le combustible est introduit à la base du brûleur par un injecteur à tour-

billonnement qui donne une bonne pulvérisation pour de très faibles débits, mesurés au moyen d'un rotamètre préalablement étalonné.

3. Ce brûleur a permis d'étudier la flamme des mélanges air-kérosène. Des flammes turbulentes (*fig.* 1) ont été obtenues pour des nombres de Reynolds compris entre 3 000 et 7 000. En apportant à ce brûleur des modifications convenables on observe des flammes laminaires (*fig.* 2), le nombre de Reynolds restant inférieur à 2 000.

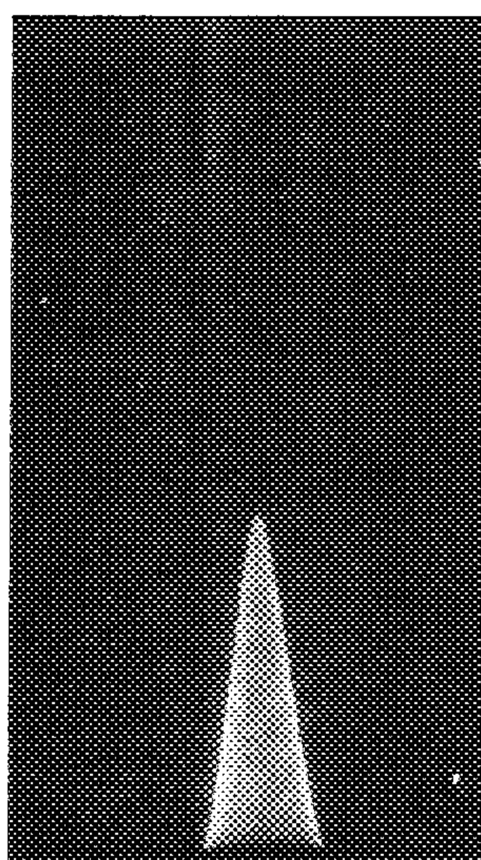


Fig. 1.

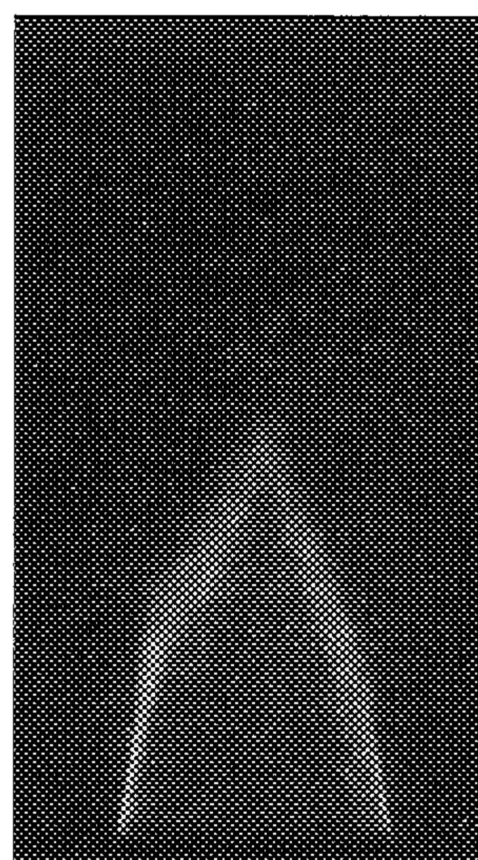


Fig. 2.

Le kérosène injecté dans l'écoulement se transforme en vapeur pour une température de préchauffage de l'air égale à 150° C. Toutes les mesures ont été effectuées en conservant constante cette température.

Par photographie de la flamme dans des conditions de fonctionnement définies du brûleur, on détermine la surface Σ du cône bleu. On en déduit les vitesses de propagation V_l et V_t.

La vitesse de propagation laminaire V_l varie de 33 à 38 cm/s pour des rapports air/combustible compris entre 10 et 17. La vitesse V_l maximum apparaît pour un rapport A/C = 13,75 un peu plus riche que le stoechiométrique $(A/C)_{st} = 14,70$.

La vitesse de propagation turbulente V_t est ici une fonction du nombre de Reynolds assez bien représentée par la relation empirique

$$V_t = 0,2677\, V_l R_e^{0,262}.$$

La température de la flamme au sommet du cône bleu a été repérée par la méthode de renversement des raies du sodium. Elle évolue de 2 300 à 2 500° K lorsque le rapport A/C varie de 10 à 17. La température maximum correspond à la vitesse de propagation maximum.

Les valeurs des températures mesurées sont en accord satisfaisant avec les valeurs théoriques calculées, l'écart restant compris entre 1 et 5 %.

Les possibilités d'utilisation de ce brûleur sont nombreuses : convenablement adapté, il peut permettre d'étudier les flammes et les conditions de vaporisation de divers combustibles liquides.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Étude de l'élargissement de la raie rouge coronale dans les centres actifs.* Note de M. **Donald E. Billings**, Mme **Charlotte Pecker**, et M. **Walter O. Roberts**, présentée par M. André Danjon.

W. O. Roberts (¹) et F. Dolder (²) examinant des spectres pris au coronographe de Climax avaient déjà remarqué un élargissement Doppler de la raie coronale λ 6374 dans certains cas exceptionnels, généralement associés avec des régions anormalement actives du Soleil caractérisées par des protubérances actives et une émission de la raie jaune λ 5694. Dans un travail fait sous les auspices de l'Office of Naval Research (U. S. A.) nous avons essayé de mesurer cet élargissement et d'en donner une interprétation.

1. Nous avons tracé les enregistrements des plaques coronales étudiées au microphotomètre du High Altitude Observatory. Le pouvoir de résolution de l'ensemble microphotomètre et coronographe a été déterminé en comparant la forme des raies du sodium tracées sur notre enregistrement, avec celles des mêmes raies calculées à partir de l'atlas d'Utrecht en utilisant des pouvoirs de résolution différents.

Les profils expérimentaux obtenus ont été comparés avec des profils théoriques calculés avec le même pouvoir de résolution que celui de la plaque étudiée (T variant de 10^6 à 2.10^7 degrés).

2. Nous avons d'abord tracé un profil non perturbé de la raie en choisissant une plaque où le Soleil présentait très peu d'activité. Ce profil a été obtenu en faisant la moyenne de cinq tracés successifs de la raie en dehors des centres actifs.

La demi largeur expérimentale obtenue correspondait à une largeur réelle de 0,92 A ± 0,05 (compte tenu du pouvoir de résolution). Cette valeur est en accord avec les dernières mesures de Lyot et A. Dollfus (³) plus précises que les nôtres.

Le profil ayant une forme très régulière de profil thermique, la tempéra-

---

(¹) *Ap. J.*, 115, 1952, p. 488.

(²) *H. A. O. Technical Report « Solar Activity and the Yellow Coronal Line* 5 694 A », 10 november 1952.

(³) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 996.

ture T de la région où se forme la raie sera donnée par

$$b = \frac{2\lambda}{c}\sqrt{\frac{2kT}{\mu m_0}\log_e 2} = 7{,}16.10^{-7}\lambda\sqrt{\frac{T}{\mu}}$$

où b est la demi-largeur de la raie, et μ le poids atomique de l'élément responsable.

La température T déduite de la demi-largeur de la raie rouge pour le soleil calme est environ $2{,}3.10^6$ degrés.

3. Nous avons ensuite étudié plusieurs plaques présentant une forte activité solaire. Les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous.

Dans les deuxième et troisième colonnes nous avons porté les températures obtenues en comparant profil expérimental et profils théoriques dans la région calme (T_q) puis dans la région active. Lorsque les deux ailes de la raie n'étaient pas rigoureusement symétriques, nous avons pris la moyenne des températures obtenues car la faible intensité de la raie rouge, l'importance du grain, rendent difficile et hasardeuse l'interprétation d'une asymétrie dans le tracé de la raie.

La quatrième colonne donne l'excès de température de la région active par rapport à la région calme, supposée toujours à $2{,}3.10^6$ degrés.

Dans les cinquième et sixième colonnes nous avons porté les vitesses V et ξ correspondant à T_a et à $T_a - T_q$. La vitesse additionnelle pouvant être due soit à l'agitation thermique, soit à des mouvements de matière de petite ou de grande échelle. Nous en discuterons en détail dans un article plus important.

	Température apparente moyenne.				
Date.	Région calme T_q.	Région active T_a.	Différence $T_a - T_a$.	V_{active} (km/s).	ξ (km/s).
14 juin 1947	$2{,}3.10^6$	–	–	26	–
	–	$1{,}5.10^7$	$1{,}27.10^7$	67	61
31 décembre 1947	–	$5{,}5.10^6$	$3{,}2.10^6$	40	31
3 décembre 1948	$2{,}3.10^6$	–	–	26	–
	–	$3{,}25.10^6$	$0{,}95.10^6$	31	17
	–	$4{,}75.10^6$	$2{,}45.10^6$	37	27
24 juillet 1949	–	$6{,}25.10^6$	$3{,}95.10^6$	43	34
	–	$6{,}50.10^6$	$4{,}2.10^6$	44	35
7 novembre 1949	$2{,}3.10^6$	–	–	26	–
	–	$7{,}0.10^6$	$4{,}7.10^6$	45	37
19 novembre 1949	–	$5{,}5.10^6$	$3{,}2.10^6$	40	31
2 février 1950	–	$6{,}0.10^6$	$3{,}7.10^6$	42	33
	–	$5{,}0.10^6$	$2{,}7.10^6$	38	28
	–	–	–	–	–
	–	$6{,}0.10^6$	$3{,}7.10^6$	42	33
	–	$4{,}0.10^6$	$1{,}7.10^6$	34	22
25 juin 1951	$2{,}1.10^6$	–	–	25	–

Les différentes valeurs données pour les régions actives le 3 décembre 1948 et le 24 juillet 1949 correspondent à deux spectres différents de la même région. Le 2 février 1950, les quatre valeurs correspondent à deux plaques et à différentes distances du centre actif au bord du Soleil.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Théorie relativiste covariante de la particule liée.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Application de nos récentes définitions ([1]) d'orthogonalité, normalisation, etc., au moyen d'intégrales quadruples.

1. Pour une particule liée à un 4-potentiel invariant par translation du genre temps x_4, la solution générale classique est de la forme

$$(1)\qquad \frac{i}{c}\sqrt{2\pi}\,\psi(x)=\int dk_4\,\rho(k_4)\,\psi(\vec{x},k_4)\,e^{ik_4x},\qquad \vec{x}=x_\alpha\qquad(\alpha=1,2,3).$$

Contrairement à sa première apparence, cette formule est covariante relativiste; introduisant en effet la transformation de Fourier

$$(2)\qquad (2\pi)^{\frac{3}{2}}\psi(\vec{x},k_4)=\iiint_{k_4=k_4^0}[d^3\vec{k}]\,e^{i\vec{k}\vec{x}}\eta(\vec{k},k_4),\qquad \iiint[d^3\vec{x}]\,\psi_p^+\psi_p=\iiint[d^3\vec{k}]\,\eta_p^+\eta_p$$

(*l'indice p de spin répété s'entendra toujours sans sommation*) et posant

$$(3)\qquad \zeta(k)\equiv\rho(k_4)\,\eta(\vec{k},k_4),\qquad \frac{i}{c}\,\partial\tau=[d^4k],\qquad k=k_\lambda\qquad(\lambda=1,2,3,4),$$

(1) devient

$$(4)\qquad 4\pi^2\psi(x)=\iiiint e^{ik_\lambda x^\lambda}\zeta(k)\,\partial\tau.$$

Posant (4) *a priori*, Maurice Lévy ([2]) a donné un raisonnement réciproque du précédent, montrant clairement comment une invariance de translation du 4-potentiel imposé permet de ramener l'intégration de l'équation d'onde à un problème aux fonctions et valeurs propres posé dans la variété tridimensionnelle orthogonale.

2. *La formule* (4) *est dénuée de sens si elle n'est pas validée en norme* L_2. Postulons donc une valeur finie (non invariante relativiste) pour chacune des expressions réelles

$$(5)\qquad \iiiint \zeta_p^+\zeta_p\,\partial\tau=\iiiint \psi_p^+\psi_p\,\partial\omega=V_{(p)},\qquad ic\,\partial\omega=[d^4x];$$

(*) Séance du 8 mars 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 50 et 211.

([2]) *Proc. Roy. Soc.*, 204 A, 1950, p. 149.

(4) s'inverse alors suivant

$$(6) \qquad 4\pi^2\zeta(k) = \iiiint e^{-ik_\lambda x^\lambda}\psi(x)\,\delta\omega.$$

Supposant essentiellement hermitienne et diagonale la matrice β *telle que* $\bar{\psi} = \psi^+\beta$, les valeurs finies (5) entraînent une valeur finie pour la *norme invariante relativiste*

$$(7) \qquad \iiiint \bar{\zeta}\zeta\,\delta\tau = \iiiint \bar{\psi}\psi\,\delta\omega.$$

3. Une sorte de « renormalisation » *a posteriori* va maintenant être imposée par la Physique. Dans tout problème où le bilan total d'émission-absorption de particules dans l'espace-temps est nul, $\mathcal{E}$ désignant une hypersurface quelconque du genre espace d'élément $[d^3x]^\lambda$, n le nombre d'occupation de la solution ψ, on a la condition de normalisation conservative

$$(8) \qquad ic\iiint_{\mathcal{E}} \bar{\psi}\alpha_\lambda\psi\,\delta u^\lambda = n, \qquad ic\,\delta u^\lambda \equiv [d^3x]^\lambda;$$

elle n'est compatible qu'avec une valeur infiniment grande de (7), ce qui exige qu'un coefficient infiniment petit soit incorporé à la double norme (7) ([1]). Contrairement à (7_2), (8) n'a pas de transformée de Fourier covariante.

4. *Les fonctions propres de l'énergie totale* $W = chk_4/2\pi i$, *orthogonales et complètes au sens classique, le sont aussi en notre nouveau sens 4-dimensionnel* ([1]) *lié à la norme* (7). C'est évident pour deux valeurs W différentes. Soit donc $W = W_0$ une valeur propre multiple du spectre ponctuel : β étant diagonale, deux composantes ψ_p distinctes d'un ψ lié à W sont orthogonales au nouveau sens dans l'espace discret p. A chaque système de valeurs W, p correspond une multiplicité de $\psi(x)$, dont deux seront orthogonales au nouveau sens suivant (9_1) qui, β étant diagonale, équivaut à la définition classique (9_2)

$$(9) \qquad \iiiint_{W_0-\varepsilon}^{W_0+\varepsilon} \bar{\zeta}_{1,W,p}\zeta_{2,W,p}\,\delta\tau = 0, \qquad \iiint_{W=W_0} \zeta^+_{1,W,p}\zeta_{2,W,p}\left[d^3\vec{k}\right] = 0.$$

Dans la théorie de l'atome hydrogénoïde, les ψ_1 et ψ_2 qu'on vient de considérer diffèrent par leurs facteurs $Y_l^m(\theta, \varphi)$ et deux tels Y sont effectivement orthogonaux.

5. Lorsque le système de base, au nouveau sens 4-dimensionnel ([1]), est formé par les fonctions propres de l'énergie totale, les intégrales (4) et (7_1) ne sont étendues qu'à une bande ΔW, ou qu'à une lame infiniment mince W, d'énergie. Il est *a priori* certain que *la figure de ces bandes et lames est symétrique par rapport à l'origine des k*, car, physiquement, *l'électron lié équivaut à un positon à énergie cinétique négative*. La formule du spectre est donc *a priori* indépendante du signe de l'énergie totale; on sait qu'il en est bien ainsi ([3]).

([3]) L. DE BROGLIE, *L'électron magnétique*, Paris, 1934, équat. (37) et (38), p. 244.

6. Plus généralement, dans le cas où le 4-potentiel imposé est quelconque, on devra supposer que le pavage en cellules du 4-espace k est symétrique par rapport à l'origine. Dans la théorie sans évolution au sens de L. de Broglie (4), le bilan total d'émission-absorption est nul, c'est-à-dire que les nombres d'occupation 4-dimensionnelle (1) des précédentes cellules sont nuls (dans un cas à peine plus général, ils seront les mêmes pour deux cellules symétriques). La théorie ne dissocie donc pas l'absence proprement dite d'émission-absorption, l'émission suivie d'absorption d'une particule « virtuelle » (ou, un peu plus généralement, l'émission-absorption par paires particule-antiparticule sur le même ψ); ceci n'est pas un paradoxe, car la notion même de *champ imposé* exclut la considération de la réaction d'impulsion-énergie du champ ψ sur ce 4-potentiel.

THERMODYNAMIQUE. — *Théorie de la condensation, équilibre des vapeurs en présence de gouttes.* Note de M. **Yves Rocard**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les tentatives modernes de théories de la condensation, soit qu'elles ignorent la phase liquide [J. E. Mayer (1)], soit qu'elles en tiennent compte [Lee et Yang (2)], prétendent toutes prévoir à toute température T donnée inférieure à la température critique T_c un point anguleux de l'isotherme d'Andrews $P = f(\rho)$ suivi d'un palier de liquéfaction. Ces théories n'offrent donc aucun moyen de prévoir la *sursaturation*, qui est pourtant la règle. En effet, si H est la tension superficielle, au centre d'une goutte de rayon R_0 règne la pression P_1 qui diffère de la pression P_2 de la vapeur (densité ρ_2) de la quantité $P_1 - P_2 = 2H/R_0$. De plus la thermodynamique montre en première approximation qu'en présence de cette goutte la pression d'équilibre de la vapeur P_2 diffère de la pression normale P de vapeur saturante de la quantité $P_2 - P = (2H/R_0)(\rho_2/\rho_1)$, si ρ_1 est la densité du liquide. Donc la pression de « discontinuité » P_2 est fonction de T et de R, ce que les théories modernes citées ne prévoient pas.

Au contraire, une théorie parfaitement continue et entièrement conforme aux principes de la théorie cinétique des gaz et de la mécanique statistique permet de calculer tous ces éléments, ρ_2 et ρ_1, ainsi que $P_2 - P$ et $P_1 - P_2$, et d'obtenir des expressions rigoureuses plus puissantes que celles de la thermodynamique, laquelle suppose $\rho_2 \ll \rho_1$, la vapeur étant un gaz parfait et le liquide étant compressible et indilatable. Cette théorie, qui s'inspire des

(4) *Loc. cit.*, p. 301-307.

(1) Mayer and Mayer, *Statistical Mechanics*, 1940.

(2) *Physical Review*, 87, 1952, p. 404 et 410.

principes que nous avons déjà donnés ([3]) pour expliquer la tension superficielle, sera développée dans un autre recueil. Elle permet d'obtenir les résultats suivants :

Soit ρ_v la densité normale de la vapeur saturante à T. Donnons-nous ρ_2 un peu supérieur à ρ_v, la densité ρ_1 du liquide au centre d'une goutte qui serait en équilibre avec cette vapeur ρ_2, avec un rayon R_0 à trouver, est donnée par la relation *rigoureuse*

$$P(T, \rho_1) - P(T, \rho_2) = \rho_1 \int_{\rho_2}^{\rho_1} \frac{P(T, \rho) - P(T, \rho_2)}{\rho^2} d\rho.$$

Si on prend $\rho_2 = \rho_v$ on trouve pour ρ_1 la densité du « liquide » usuel, on a $P(T, \rho_1) = P(T, \rho_2)$ et l'intégrale du second membre est nulle ([4]), démonstration purement mécanique du théorème connu

$$\oint P\, dv = 0.$$

On peut ensuite écrire l'équation différentielle suivante fixant complètement la variation de densité à partir du centre de la goutte

$$\frac{\alpha\sigma^2\lambda}{5M^2}\left[\frac{d^2\rho}{dR^2} + \frac{1}{R}\frac{d\rho}{dR}\right] = \int_{\rho_2}^{\rho} \frac{P(T, \rho) - P(T, \rho_2)}{\rho^2} d\rho + \frac{P(T, \rho) - P(T, \rho_2)}{\rho}$$

α, constante de pression interne de Van der Waals, σ diamètre d'une molécule, M masse moléculaire, λ constante numérique ne dépendant que de la loi d'attraction moléculaire et valant sensiblement 3 pour la loi de London. Cette équation, qui est également rigoureuse une fois λ correctement défini, intégrée avec $\rho = \rho_2$ pour $R\infty$ et $d\rho/dR = 0$ pour $R = 0$ définit absolument tout, et notamment ρ_1 pour $R = 0$, centre de la goutte.

Si cependant on convient de parler d'un rayon R_0 de la goutte, défini par $P_1 - P_2 = P(\rho_1) - P(\rho_2) = 2H/R_0$, avec H calculé comme en référence ([3]), alors on peut établir une relation utile entre ρ_2 et R_0, qui définit la grosseur de la goutte en équilibre avec la vapeur de densité $\rho_2 > \rho_v$.

1° Pour $\rho_1 \gg \rho_2$ et une vapeur se comportant comme un gaz parfait on retrouve en première approximation la loi de Lord Kelvin

$$P_2 - P = \frac{2H}{R_0} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1}.$$

2° Si on admet l'équation de Van der Waals $P = \mathcal{R}T/(v - b) - a/v^2$ on

([3]) Y. Rocard, *Thermodynamique*, 1952, p. 353-367.

([4]) Les intégrales de ce type sont à prendre le long de l'isotherme théorique prévu par l'équation d'état, par exemple genre Van der Waals.

trouve une seconde approximation

$$P_2 - P = \frac{\frac{2H}{R} \cdot \frac{M}{\rho_1}}{\frac{\mathcal{R}T}{P} - \frac{2a}{\mathcal{R}T} + b}.$$

3° On aboutit à des calculs explicites près du point critique. A la température T voisine T_c, une goutte de rayon R_0 appelle une pression de vapeur P_2 et une surpression P_1 du liquide telles que

$$\frac{P_2 - P}{P_c} = \sqrt{\frac{32}{15}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \frac{\sigma}{R_0}, \qquad \frac{P_1 - P}{P_c} = 2\sqrt{\frac{32}{15}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sigma}{R_0}.$$

On voit que dans ce cas $P_1 - P_2$ est bien inférieur à $P_2 - P$. De plus ces valeurs sont spécialement petites du fait que la tension superficielle s'annule comme $(T_c - T)^{3/2}$ au point critique. Ces résultats sont tout à fait inaccessibles à la thermodynamique classique. Le coefficient numérique $\sqrt{32/15}$ varierait quelque peu avec une autre équation d'état que celle de Van der Waals.

Au point de vue des ordres de grandeur, on notera que les gros ions $R_0 = 0{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm, conduisent dans le cas de la vapeur d'eau loin du point critique, à $P_2 - P = 0{,}02\,P$ tandis que la sursaturation pouvant atteindre 8P dans les chambres de Wilson bien nettoyées de leurs poussières correspond bien à un R_0 peu supérieur au diamètre d'une molécule.

ÉLECTRICITÉ. — *Remarques sur la comparaison entre l'étude d'un contact imparfait et les résultats expérimentaux relatifs aux couches métalliques minces.* Note (*) de M. **Nicolas Nifontoff**, présentée par M. Eugène Darmois.

Partant de résultats antérieurs, l'auteur étudie la possibilité d'assimiler une lame métallique granulaire à un groupement de contacts imparfaits et tente un essai de discussion basé sur les ordres de grandeur des résistances obtenues.

1. *Introduction.* — Dans une Note antérieure ([1]) dont j'utilise les notations, j'ai étudié, avec M. M. Perrot, pour un contact imparfait unique entre deux surfaces métalliques, les caractéristiques (Γ) : $\log R = f(\log I)$. Elles sont identiques entre elles, à une translation près, pour l'effet thermoélectronique ou l'effet tunnel, et quels que soient l (distance interélectrode) et χ (travail d'extraction). Les courbes expérimentales relatives aux lames granulaires ont une forme analogue ([2]); mais, la pente a, en chaque point de la branche la

(*) Séance du 8 mars 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 228.

([2]) M. Perrot et J.-P. David, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1641.

plus inclinée (C), est plus petite (en valeur absolue) et varie peu aux grandes intensités. Or, une couche métallique granulaire est assimilable à un groupement de contacts imparfaits. Pour une certaine association arbitraire de contacts en série, conduisant, les uns par effet tunnel (contacts C_E), les autres par effet thermoélectronique (contacts C_T), on a obtenu [1] une courbe qui ressemble aux courbes expérimentales. Je vais préciser davantage la comparaison entre un contact unique et une lame mince.

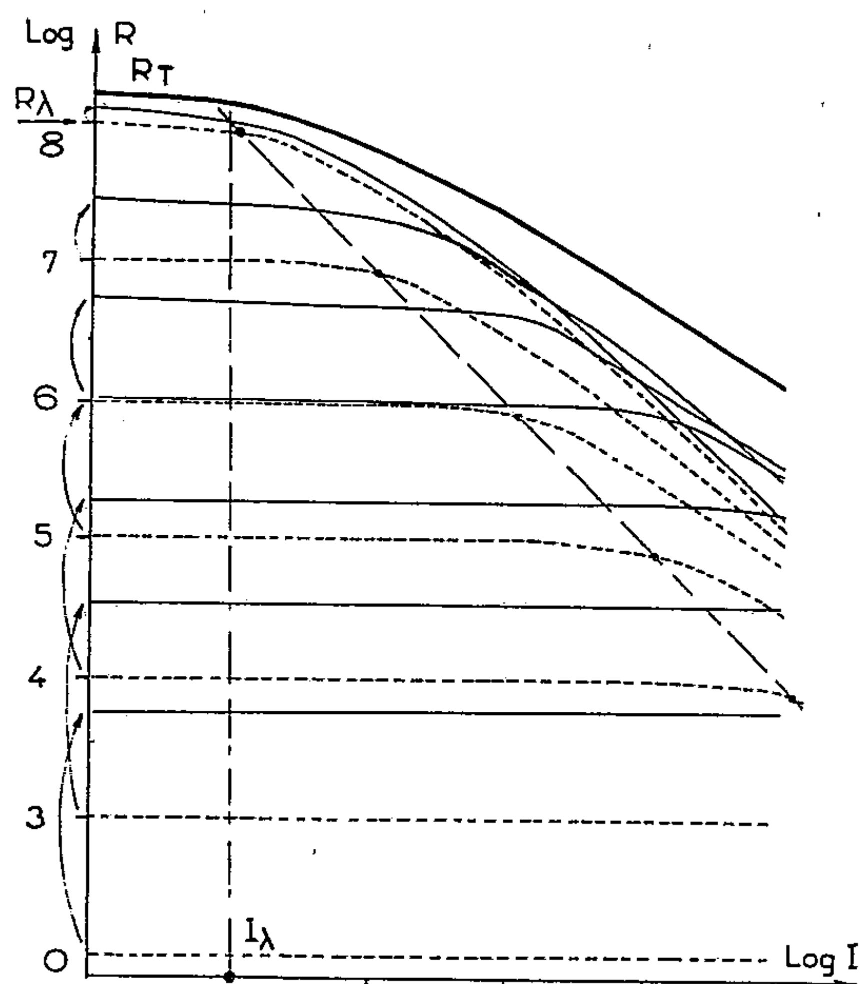


Fig. 1.

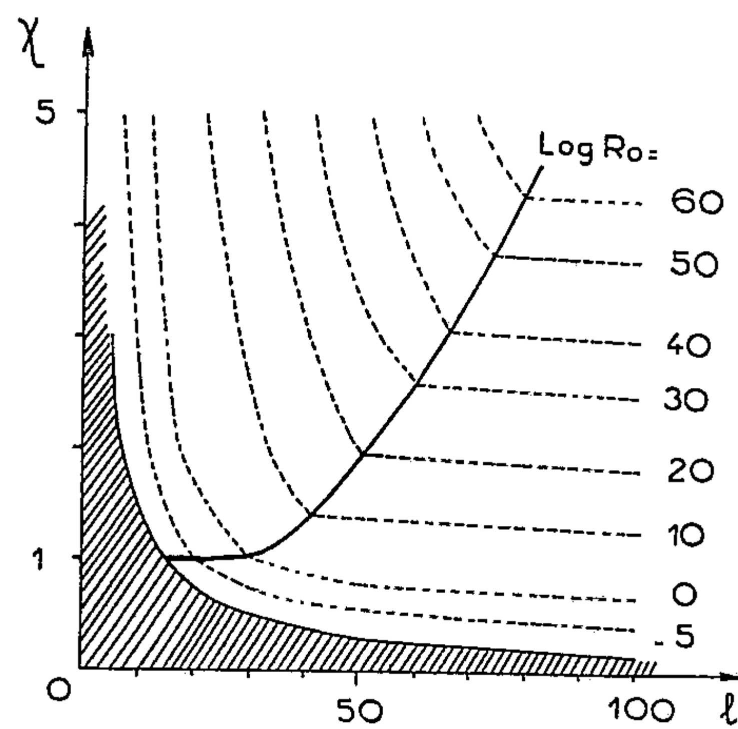


Fig. 2.

2. Prenons un grand nombre de contacts (tous C_E ou tous C_T) en série (le long d'une ligne de courant). Je supposerai que l et χ varient d'un contact à l'autre autour de valeurs l_m et χ_m suivant une loi de Gauss. Pour les C_E, $\log R_0$, surtout fonction de l, varie linéairement avec l ; de même, pour les C_T, $\log R_0$ dépend surtout de χ et varie linéairement avec lui ; $\log R_0$ est aussi gaussien. Il y aura tout de même un contact de résistance R_λ supérieure à toutes les autres (*fig.* 1). Si I_λ est l'intensité au début du domaine (C) de la courbe $\log R_\lambda$, la résistance totale R_T sera pratiquement indépendante de I pour $I < I_\lambda$ [branche (D)]. Pour $I > I_\lambda$, on a une branche de la courbe $\log R_T$ du type (C), à pente inférieure (en valeur absolue) à celle d'une courbe (Γ) et variant peu pour des I grands. $|a|$ décroît avec l'écart type σ de la loi de Gauss et, pour des σ convenables, peut égaler les valeurs expérimentales. Sur la figure 1, les contacts correspondent à des résistances telles que $\log R_0 = 8, 7, 6, \ldots$; les courbes (Γ), pour chacun d'eux, sont en pointillés. Les courbes en trait fin donnent $\log n + \log R$ (n, nombre de contacts de résistance R, supposé

gaussien), et la courbe en trait gros donne la résistance totale R_T de l'ensemble. J'ai pris $\sigma(\log R_0) = 4,6$, soit, pour l'effet tunnel, $\sigma(l) \approx 6$ Å ($\chi = 3$ eV) ou $\sigma(l) \approx 11$ Å ($\chi = 0,5$ eV), ou, pour l'effet thermoélectronique, $\sigma(\chi) \approx 0,3$ eV (quelque soit l). Pour un groupement en parallèle la courbe résultante a la même pente que (Γ).

3. La figure 2 donne R_0 en fonction de l et χ. Dans la région hachurée, la hauteur effective ξ_0 de la barrière au-dessus du niveau de Fermi est négative et les calculs antérieurs [3] ne s'appliquent plus. Pour avoir R_0 pour ξ_0 petit, j'ai généralisé la formule de l'effet thermoélectronique établie habituellement pour $\xi_0 \gg kT$. J'ai obtenu :

$$R_0 = \frac{k}{AT^2} \frac{1}{\operatorname{Log}\left(1 + e^{-\frac{\xi_0}{kT}}\right)}.$$

Comparons ces valeurs de R_0 avec les résultats expérimentaux. On doit déduire de ces derniers une grandeur correspondant à la densité de courant (par centimètre carré de section droite) dans un contact imparfait. Admettons que, dans la lame, le passage du courant utilise environ le 1/100e de la surface de section droite. La figure 1 montre que, pour I petit, R_T est voisin de R_λ dans chaque groupement en série. Partons d'une résistivité superficielle de la lame de $10^9 \Omega/cm^2$. On sera conduit à envisager une résistance de contact par unité de section droite de l'ordre de $0,1 \Omega$. La figure 2 montre qu'on n'a $R_0 = 0,1 \Omega$ que si : *a*. l très petit (10 à 30 Å); on a de l'effet tunnel; *b*. χ très petit, l quelconque ($\chi \approx 0,6$ eV pour $T = 300°$K, $\chi < 0,1$ eV, à basse température); on a de l'effet thermoélectronique.

MM. N. Mostovetch et B. Vodar [4] ont obtenu pour les lames minces la loi expérimentale : $R = AT^{-n} \exp(\varphi/kT)$, qu'ils rapprochent de celle d'une conductibilité de semi-conducteurs ou d'une émission thermoélectronique. Un calcul sommaire relatif à ce dernier effet les a conduits aussi à un travail d'extraction très faible. Cela pourrait être dû à des contaminations superficielles. Pour des lames plus épaisses ils ont trouvé des lois $R = f(T)$ paraissant compatibles avec l'effet tunnel. Notons que le rôle d'un tapis microcristallin, existant entre les grains, et celui du support lui-même, ne sont pas à négliger. J'espère que le travail que je résume facilitera l'interprétation des résultats expérimentaux.

---

(3) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2486 et 237, 1953, p. 24.

(4) *Semi-conducting materials*, p. 260, H. K. Henisch (London 1951), Mostovetch, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 61.

MAGNÉTISME. — *Sur la variation de perméabilité des fers et aciers en fonction des contraintes mécaniques*. Note de M. **Jean Creusot**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On étudie les variations de l'induction B d'éprouvettes de fers et aciers soumises à un champ magnétisant constant H, et à une tension mécanique variable T. Suivant les conditions dans lesquelles on opère, les courbes $B = f(T)$ présentent ou non des paliers dont les extrémités correspondent à des valeurs T_1 et T_2 caractéristiques de l'échantillon.

On sait que l'induction B ou l'intensité d'aimantation I d'un corps ferromagnétique varie lorsque, toutes choses égales par ailleurs, les contraintes mécaniques auxquelles est soumis ce corps varient.

On sait également que les études de ce phénomène par des expérimentateurs différents sur des éprouvettes d'aciers et fers doux ont conduit à des résultats apparemment contradictoires.

En particulier, A. Langevin, Le Boiteux et M. R. Reimbert ([1]) ont mesuré avec un pont différentiel à montage entièrement symétrique, les variations du coefficient L de self-induction d'un bobinage ayant pour noyau une éprouvette de métal soumise à une traction T. Ils ont trouvé que, dans les conditions où ils opéraient, la courbe représentant ces variations en fonction de T comprenait en général un palier. L demeure constant pour $T_1 \leq T \leq T_2$, les valeurs T_1 et T_2 étant des caractéristiques de l'éprouvette.

Par contre, M. Vidal et Lanusse ([2]) utilisant un perméamètre Iliovici confirment les observations d'autres expérimentateurs. En mesurant l'induction d'éprouvettes analogues soumises à un champ magnétique constant, ils n'ont jamais trouvé ce phénomène caractéristique. Cependant Dektjar ([3]) a observé des points singuliers sur les courbes qu'il obtenait en commutant un champ statique lorsque ce champ avait une valeur suffisamment élevée. Il a également trouvé, en utilisant des courants alternatifs, des résultats analogues à ceux de A. Langevin, Le Boiteux et Reimbert. Nous avons pensé que la méthode d'équilibre de stabilité maximum [courbes anhystérétiques de W. Steinhaus et E. Gumlich ([4])] décrite dans une Note précédente ([5]) permettrait de préciser cette question.

Nous avons mesuré l'induction B d'éprouvettes soumises à un champ magnétique constant H_s et à une tension mécanique T.

([1]) Brevet français n° 924 100 du 26 février 1946.

([2]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 902.

([3]) *J. Phys. techn. U.R.S.S.*, 17, 1947, p. 1111.

([4]) *Verh. de D. Physik. Ges.*, 17 S; 1915, p. 369.

([5]) J. Creusot et A. Langevin, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1499.

Les éprouvettes cylindriques avaient 6 mm de diamètre et 27 cm de longueur. L'induction était mesurée à ±100 gauss près en valeur relative à l'aide d'un perméamètre Köpsel Siemens et les efforts à ±1 kg près grâce à un anneau dynamométrique. Afin de réduire les fuites du circuit magnétique, les tensions mécaniques étaient transmises par des barres de duraluminium et l'ensemble était monté, non sur un bâti de fonte, mais sur un madrier de bois.

Dans une première série d'essais, après avoir donné au champ magnétique la valeur H_s, et à la tension mécanique la valeur T, nous avons superposé à H_s un champ alternatif H_a dont l'amplitude tendait vers zéro, de façon continue, à partir d'une valeur suffisamment élevée. L'induction B mesurée après l'annulation de H_a avait une valeur fonction de H_s et de T, et indépendante des conditions dans lesquelles le champ et la tension avaient atteint ces valeurs.

D'une façon générale, pour des champs restant inférieurs à une centaine de gauss, l'induction B était une fonction croissante de la tension lorsque cette dernière variait de zéro à une valeur T_1, caractéristique de l'éprouvette.

Dans les mêmes conditions, lorsque T croît au delà de T_1 sans dépasser une seconde valeur caractéristique T_2 l'induction correspondant à une valeur H_a déterminée reste constante dans la limite de la précision de nos mesures. La courbe $B = f(T)$ présente un point singulier suivi pratiquement d'un palier.

En utilisant les mêmes éprouvettes nous avons étudié les variations de $B = f(T)$ sans nous placer dans l'état d'équilibre le plus stable. Nous avons retrouvé les résultats généraux indiqués par les expérimentateurs déjà cités ([2]) et ([3]).

En soumettant les mêmes éprouvettes à des vibrations mécaniques de 50 périodes/seconde, nous avons constaté que les courbes $B = f(H)$ se rapprochent des courbes d'équilibre d'autant plus que les vibrations sont plus intenses.

Nous avons par ailleurs mesuré la self-induction à 50 périodes/seconde d'un bobinage utilisant les éprouvettes précédentes comme noyau. Dans un large domaine d'amplitude, L(T) est une fonction pratiquement biunivoque et la courbe présente des points anguleux ce qui confirme les résultats de A. Langevin, Le Boiteux et M. Reimbert. Par contre, lorsque l'amplitude du champ décroît, L dépend du mode d'établissement de la tension T et de l'état magnétique antérieur du métal.

Les résultats apparemment contradictoires obtenus par les auteurs précités peuvent donc s'interpréter de la façon suivante : à l'état que nous avons défini comme étant l'état d'équilibre de stabilité maxima, les variations des propriétés magnétiques d'un acier ou d'un fer doux en fonction d'une traction mécanique présentent des singularités liées à l'état physique du métal. Lorsque l'on s'éloigne de cet état, ce phénomène est perturbé et les singularités en question ne sont plus décelables.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *A propos des vibrations propres d'une cavité ouverte.* Note de M. **Maurice Jessel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les modes propres de la cavité entièrement fermée ne suffisent pas à décrire les champs pouvant exister dans une cavité ouverte, même sans pertes et ne contenant pas de source. On peut, comme l'a montré Téichmann (1), en compléter la série par un mode statique. En vue de l'étude des problèmes de diffraction, l'on propose d'y adjoindre également une série de modes propres des champs dans les ouvertures.

La surface Σ d'une cavité ouverte V se compose d'une paroi S parfaitement conductrice et d'une ou plusieurs ouvertures T. Tout champ $\mathbf{C} = (\mathbf{E}, \mathbf{H})$ pouvant exister dans V sera tel que

$$(1) \qquad \mathbf{E} \wedge \mathbf{n}_S = 0 \quad \text{sur S}$$

et

$$(2) \qquad \int_T (\mathbf{E} \wedge \mathbf{H}^* + \mathbf{E}^* \wedge \mathbf{H}) . \mathbf{n}_T \, dT = 0 \quad \text{sur T}$$

Les modes propres $\mathbf{C}_\iota = (\mathbf{E}_\iota, \mathbf{H}_\iota)$ seront solutions de

$$(3) \qquad \mathbf{rot} \mathbf{E}_\iota = -jk_\iota \mathbf{H}_\iota \quad \text{et} \quad \mathbf{rot} \mathbf{H}_\iota = jk_\iota \mathbf{E}_\iota$$

avec des conditions aux limites bien déterminées sur S et sur T. De plus on désire

a. que la série $\sum_\iota f_\iota \mathrm{C}_\iota$ représente le champ C non seulement dans V, mais si possible sur T et

b. qu'un nombre restreint de modes C_ι puissent rendre compte des phénomènes les plus significatifs (résonances, etc.).

Pour la commodité les indices ι seront ordonnés d'après la suite non décroissante des fréquences propres k_ι, avec $k_0 = 0$. De même on choisira les $\mathbf{C}_\iota$ stationnaires, avec $\mathbf{E}_\iota$ réel et $\mathbf{H}_\iota$ imaginaire pur de façon à vérifier (2) identiquement. La loi d'orthogonalité devient alors :

$$(4) \qquad \int_v \mathbf{C}_\iota^* \mathbf{C}_\varkappa \, dV = \int_v (\mathbf{E}_\iota^* . \mathbf{E}_\varkappa + \mathbf{H}_\iota^* . \mathbf{H}_\varkappa) \, dV = \int_v (\mathbf{E}_\iota . \mathbf{E}_\varkappa - \mathbf{H}_\iota . \mathbf{H}_\varkappa) \, dV = 0$$

d'où

$$(5) \qquad \int_v \mathbf{C}_\iota^* . \mathbf{C}_\varkappa \, dV = \frac{1}{j(k_\iota - k_\varkappa)} \int_v \operatorname{div} \mathbf{P}_{\iota\varkappa} \, dV = \frac{1}{j(k_\iota - k_\varkappa)} \int_\Sigma \mathbf{P}_{\iota\varkappa} . \mathbf{n}_\Sigma \, d\Sigma$$

avec $\iota \neq \varkappa$, $k_\iota \neq k_\varkappa$ et $\mathbf{P}_{\iota\varkappa} = (\mathbf{E}_\iota \wedge \mathbf{H}_\varkappa - \mathbf{E}_\varkappa \wedge \mathbf{H}_\iota)$ continu ainsi que ses deux premières dérivées. (5) donne les coordonnées f_ι de $\mathbf{C}_\iota$ en faisant $\mathbf{C}_\varkappa = \mathbf{C}$.

---

(1) *Cf.* Teichmann et Wigner, *J. appl. phys.*, 24, 1953, p. 262.

Choix des bases $\{\mathbf{C}_\iota\}$. — Il est fonction des conditions aux limites admissibles sur T.

1° Condition de court-circuit : $\mathbf{E}_\iota \wedge \mathbf{n}_T = 0$. Les modes $\mathbf{C}_\alpha$ ainsi obtenus sont bien connus ([2]). La base $\{\mathbf{C}_\alpha\}$ est complète si l'on tient compte des champs statiques correspondant à la valeur propre $k_0 = 0$. En particulier le champ magnétostatique $\mathbf{H}_0 = \mathbf{grad}\,U$ est orthogonal à tous les autres $\mathbf{C}_\alpha$ quel que soit U. Toutefois la série $\sum_\alpha f_\alpha \mathbf{E}_\alpha$ ne converge pas vers $\mathbf{E}$ sur T, mais bien vers $\mathbf{E}.\mathbf{n}_T$. C'est là, sans doute, la raison de certaines difficultés à propos des raccordements de champs.

2° Condition de circuit ouvert : $\mathbf{H}_\iota \wedge \mathbf{n}_T = 0$. On forme ainsi une base $\{\mathbf{C}_\beta\}$ dont l'un des avantages est de fournir une représentation simple des résonances fondamentales des ouvertures percées dans un écran de faible épaisseur ([3]). Pour être complète, la base $\{C_\beta\}$ doit comporter une composante statique : $\mathbf{E}_0 = \mathbf{grad}\,w$ et $\mathbf{H}_0 = \mathbf{grad}\,u$, avec $w = \text{const.}$ sur S et $u = \text{const.}$ sur T. Toutefois si $\mathbf{P}$ n'est pas continu sur Σ, au passage de la frontière Γ entre S et T, il faudra compléter (5) par des intégrales curvilignes prises le long de Γ. De plus, si la série $\sum_\beta f_\beta \mathbf{C}_\beta$ représente dans V tout champ $\mathbf{C}$ compatible avec (1) et (2), il n'en est pas de même sur T, où la composante tangentielle des $\mathbf{H}_\beta$ est nulle.

3° Condition d'impédance : $\mathbf{E}_\iota \wedge \mathbf{n}_T = Z(\mathbf{H}_\iota \wedge \mathbf{n}_T)$, Z étant une matrice de trace zéro. Cette condition permet le raccordement sur T à la fois de $\mathbf{E}$ et de $\mathbf{H}$. Il paraît légitime, cependant, de chercher à constituer une telle base $\{\mathbf{C}_\gamma\}$, non directement à partir des conditions 3°, mais par combinaison de modes $\mathbf{C}_\alpha$ et $\mathbf{C}_\beta$, plus aisés à déterminer.

Nous proposons de prendre

$$(6)\qquad \{\mathbf{C}_\gamma\} = \{\mathbf{C}_\alpha\} + \{\mathbf{C}^T_\beta\} \quad \text{ou} \quad \{\mathbf{C}_\gamma\} = \{\mathbf{C}_\beta\} + \{\mathbf{C}^T_\alpha\}$$

où $\mathbf{C}^T_{\alpha\,\text{ou}\,\beta} = \mathbf{C}_{\alpha\,\text{ou}\,\beta}$ sur T et $= 0$ partout ailleurs.

Écrivant la condition d'orthogonalité pour les modes $\mathbf{C}_\gamma$ définis par (6) on obtiendra des relations d'« orthogonalité chargée » qui sont une extension de celles étudiées par Kneser ([4]).

Les indices γ de (6) sont à considérer comme le réarrangement des suites α et β. Les $\mathbf{C}^T$ peuvent être considérés comme des modes propres des ouvertures T.

([2]) *Voir* par exemple L. DE BROGLIE, *Problèmes de propagations guidées des ondes électromagnétiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1951, chap. III.

([3]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1546 et 223, 1951, p. 785, réf. ([9]).

([4]) *Rendic. Circ. Matem. Palermo*, 37, 1914, p. 169.

OPTIQUE. — *Contribution à la réalisation de spectro-interféromètres enregistreurs.* Note (*) de MM. **René Dupeyrat** et **Adnan Zmerli**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les études de Dufour ([1]) sur les couches minces, celles de Jacquinot ([2]) et Chabal ([3]) sur les interféromètres de Fabry et Perot ont donné une importance accrue aux interféromètres de faibles épaisseurs nécessaires pour la réalisation d'un spectro-interféromètre. Les variations d'ordre ne peuvent plus être produites par variation de la pression du gaz contenu dans la chambre interférométrique à partir d'épaisseurs $e \leqq [\lambda/2(n-1)]$. Avec les gaz les plus réfringents connus on a $n-1=16.10^{-4}$ ce qui limite e à environ 0,1 mm dans le visible pour une variation d'un ordre, la pression passant de une atmosphère à zéro.

Plusieurs procédés sont néanmoins possibles et plus ou moins intéressants : par déplacement mécanique, par magnétostriction [Dufour ([4]) a fait des essais sur des cales d'anhyster], par piézoélectricité inverse, etc.

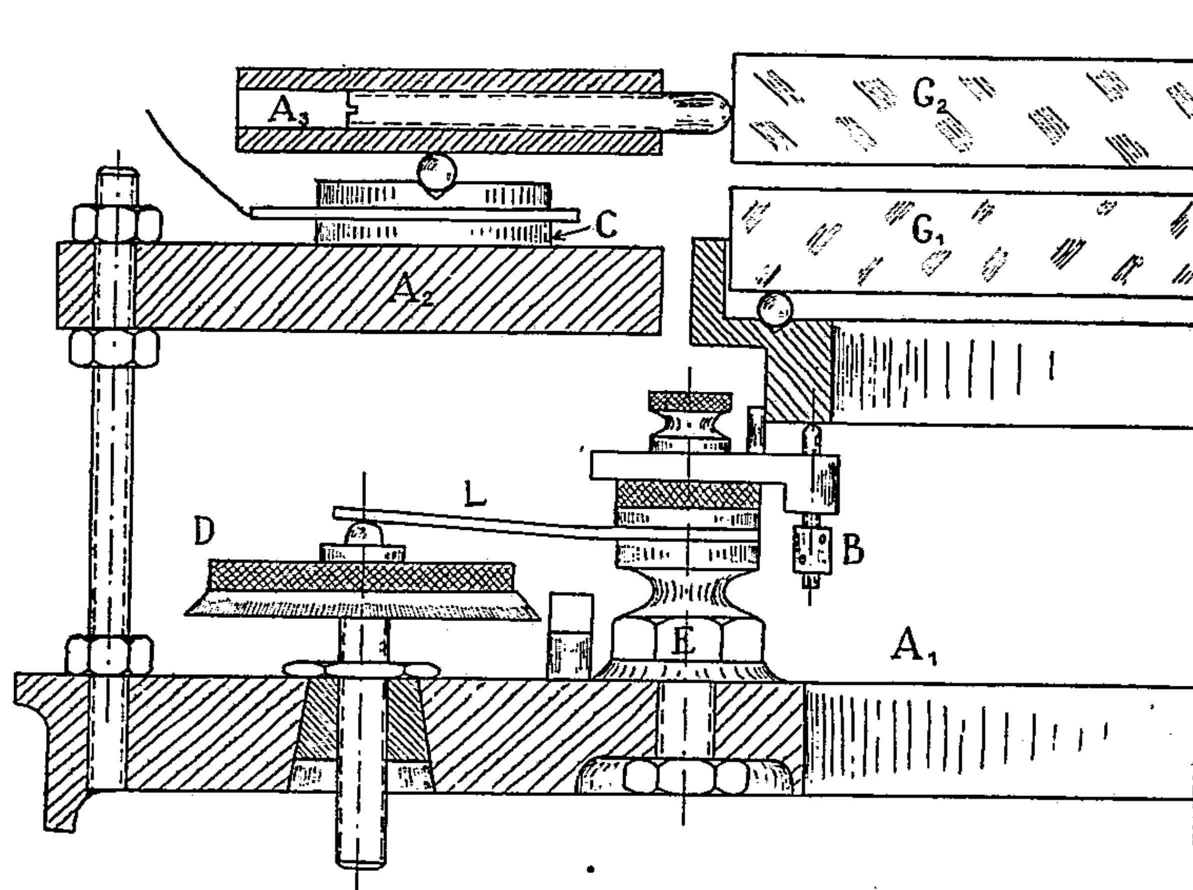


Fig. 1.

Nous avons étudié la variation d'épaisseur de cales piézoélectriques et en particulier de céramique de titanate de baryum. Les propriétés ferroélectriques de ce corps sont décrites dans la littérature ([5]).

(*) Séance du 22 février 1954.

([1]) *Thèse*, Paris, 1950.

([2]) *Cours à la Faculté des Sciences*, 1952-1953 (non publié).

([3]) *J. Lab. Bellevue*, n° 24, 1954, p. 138 et 186.

([4]) Dufour et Jacquinot, *ibid.*, 6, 1948, p. 102.

([5]) Von Hippel, *Rev. Mod. Phys.*, 22, 1950, p. 221

Le montage de l'interféromètre d'essais est décrit par la figure (*fig.* 1). Nous utilisons un ancien montage de réglage d'interféromètre de Michelson : A_1 support du galet G_1 auquel nous adjoignons les couronnes A_2 (porte-cales) et A_3 (support du galet G_2). Le montage mécanique de A_1 permet, par B, un réglage grossier du parallélisme, puis, par rotation de D et flexion corrélative de la lame élastique L qui à son tour fait fléchir E, un réglage très fin. A_2 est lié à A_1 par une tige filetée et des écrous. A_3 repose sur A_2 par l'intermédiaire de la céramique C.

Les cales ont un diamètre de 40 mm et une épaisseur de 3 mm; elles sont argentées jusqu'à 2 mm du bord sur la face plane; elles ont été préalablement polarisées. On peut charger les cales en posant des poids à l'aplomb de C.

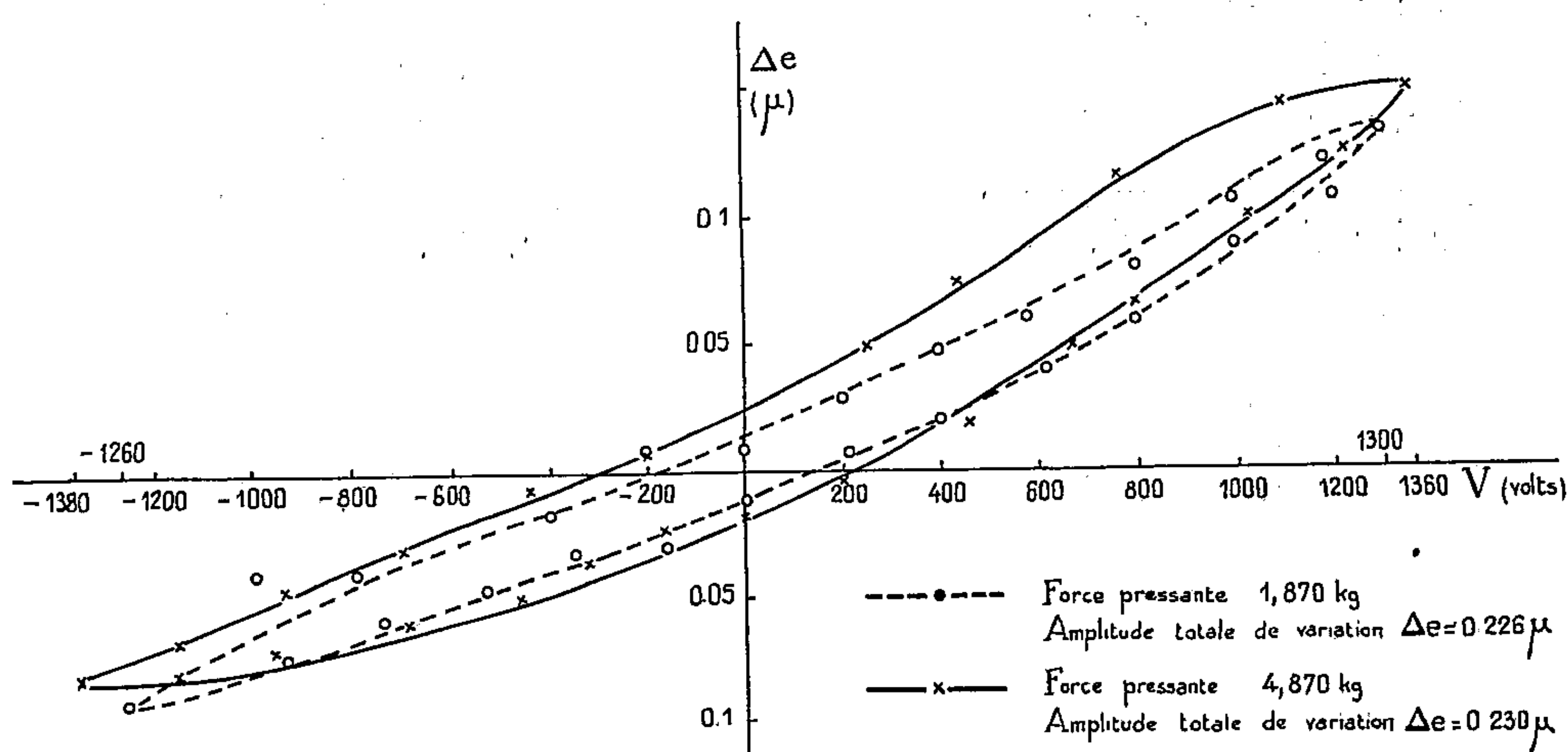


Fig. 2.

Les résultats de ces expériences préliminaires (*fig.* 2) montrent que, pour des tensions variant entre + 1300 et — 1300 V, les déplacements obtenus sont de l'ordre de 0,20 μ. Le cycle semble se déformer par influence de la pression en s'élargissant et en perdant sa symétrie. Les courbes données sont relatives à une force totale pressante de 2 et 5 kilogrammes sur les trois cales.

On aurait avantage à opérer avec des cales optiquement polies à quelques franges et à combiner des cales mises en série comme cela a été fait pour des études sur le quartz ([6]). Cette disposition permet de travailler à tension égale avec des variations d'épaisseur plus importantes ou, à variation d'épaisseur égale, sous des tensions plus faibles. Cela est très important, chaque cale pouvant être pilotée par un tube électronique et les cales d'un interféromètre pouvant être synchronisées avec celles du suivant.

La magnétostriction exige quelques milliers d'ampères-tours pour des

([6]) Ny Tsi Ze, *Thèse*, Paris, 1927, p. 52.

variations de même importance sur des pôts d'anhyster non traités thermiquement ; la puissance de commande est plus grande et l'effet Joule plus important.

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE. — *Étude du facteur de réflexion diffuse de réfractaires silico-alumineux dans l'infrarouge à haute température.* Note de M. **René Alègre**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude du facteur d'émission de divers réfractaires a été entreprise dans l'infrarouge, sur des plaquettes tirées de réfractaires industriels dont les teneurs variaient progressivement de 95 % de SiO_2 à 95 % de Al_2O_3, en mesurant le facteur de réflexion diffuse ρ_λ dans un domaine de longueurs d'ondes s'étendant du proche visible aux environs de 12 μ. On passe facilement au facteur d'émission monochromatique par la relation $\varepsilon_\lambda = 1 - \rho_\lambda$.

A froid le principe des mesures de ρ_λ consiste à mesurer, au spectrographe, le rapport entre la brillance b_λ d'un filament Nernst et celle b_λ^i de l'image de ce même filament formée sur un échantillon du réfractaire utilisé.

On a alors, pour chaque longueur d'onde λ :

$$\rho_\lambda = \frac{b_\lambda^i}{b_\lambda}$$

A haute température il est nécessaire de tenir compte de la brillance b_λ^r du réfractaire chaud, on a alors

$$\rho_\lambda = \frac{b_\lambda^i - b_\lambda^r}{b_\lambda}.$$

Avec des corps diffusants, la différence $b_\lambda^i - b_\lambda^r$ est faible et l'erreur sur ρ_λ peut être très grande. Nous avons augmenté la précision en éliminant la mesure de b_λ^r par adoption d'une méthode décrite récemment par Genzel (1951) et Neuroth (1952) en Allemagne, Merren (1951) en Angleterre.

Le flux lumineux issu du filament Nernst est haché à une fréquence f avant de tomber sur l'échantillon étudié. Le spectrographe comporte un amplificateur sélectif accordé sur la fréquence f. Il ne donne donc aucune indication sous l'action du rayonnement continu émis par le réfractaire. A froid comme à chaud on se borne à mesurer b_λ et b_λ^i et, à toute température et pour un λ donné, leur rapport fournit directement ρ_λ. La précision se trouve beaucoup améliorée.

Le spectrographe utilisé est un Perkin Elmer, muni d'un prisme de sel gemme et modifié au laboratoire du Professeur Barchewitz pour permettre les mesures par réflexion.

Résultats des mesures. — Les trois courbes ci-après donnent les résultats obtenus sur deux échantillons contenant respectivement [95 SiO_2, 3 CaO, 2 kaolin] et 95 % Al_2O_3.

Influence de la nature chimique des échantillons réfractaires :

1° La silice est caractérisée par une chute rapide du facteur de réflexion à partir de 3 μ et une forte bande de réflexion à 9 μ.

2° L'alumine présente, à partir de 3 μ, une chute plus lente de ρ_λ que dans le cas de SiO_2, et une forte réflexion à 12 μ.

3° Pour tous les échantillons étudiés, on trouve une large zone où l'absorption est voisine de 1.

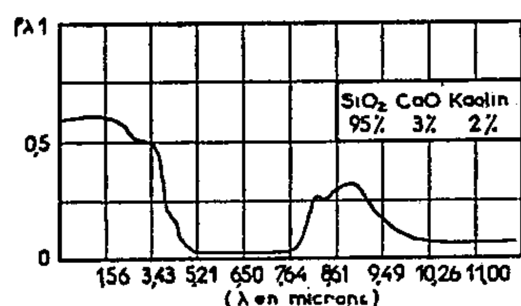


Fig 1. FACTEUR DE REFLEXION (a froid)

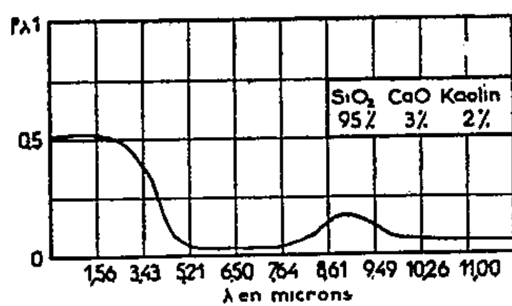


Fig 2 FACTEUR DE REFLEXION A 1000° C

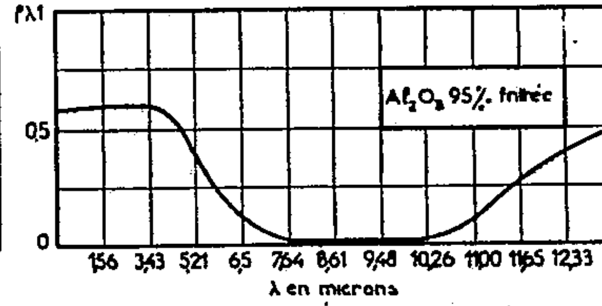


Fig 3. FACTEUR DE RÉFLEXION (a 970°C)

Influence de la température. — 1° Aux erreurs de mesure près cette influence est négligeable dans la partie où ρ_λ est sensiblement constant et qui s'étend du visible jusqu'aux environs de 3 μ.

2° Elle est nettement sensible sur la bande de réflexion dont la hauteur peut être réduite de moitié quand la température atteint 1000°C.

Conséquences. — Du fait de la présence de la zone à faible réflexion, le facteur total d'émission est plus élevé que le facteur monochromatique dans le rouge. La bande de réflexion est sans influence pratique sur le rayonnement à 1000°C et au delà. Un accroissement de température produisant un déplacement du maximum d'émission du corps noir vers les courtes longueurs d'onde entraîne une diminution du facteur total d'émission.

Enfin la forme des courbes obtenues montre que pour un même ε_λ dans le rouge, les réfractaires qui ont le facteur total d'émission le plus élevé sont ceux qui ont la plus forte teneur en silice.

Tous ces résultats sont en accord avec les mesures de rayonnement total effectuées par Michaud (1). De plus, la présence des bandes de réflexion est confirmée par celle de bandes d'absorption que nous avons obtenues en enregistrant les spectres de transmission des mêmes réfractaires pulvérisés.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur la mesure photoélectrique du déplacement d'un spot lumineux.* Note de M. **Åke Thulin**, présentée par M. André Danjon

Une cellule photoconductrice à trois contacts permet de convertir linéairement en courant électrique les déplacements d'un spot lumineux. On montre comment, avec un stabilisateur de courant, on peut rendre le système indépendant des fluctuations de l'éclairement et de la sensibilité lumineuse.

(1) *Thèse*, Paris, 1951.

Un grand nombre de détecteurs des déplacements d'un spot lumineux utilisant des cellules photoémissives, des thermocouples ou des photopiles ont été décrits ou bien utilisés, en particulier pour amplifier les déviations d'un miroir de galvanomètre. Ils nécessitent habituellement un amplificateur électronique ou un galvanomètre secondaire sensible. Certaines couches photoconductrices, notamment celles que l'on obtient par évaporation de CdS (1), ont une sensibilité et une résistance d'obscurité très élevées permettant de constituer, par un montage différentiel, un détecteur de déplacement utilisable avec un instrument de lecture peu sensible. Celui qui a été réalisé au Centre National d'Études des Télécommunications (2) comporte deux cellules au CdS activé à grande surface; sa sensibilité est augmentée par réflexions multiples et l'ensemble n'est linéaire que pour de petits déplacements du spot.

Mes essais ont montré qu'il est possible de construire un détecteur sensible et linéaire sans réflexions multiples avec une cellule différentielle au CdS activé d'un modèle plus simple (dû à M. Goercke). De plus, j'ai pu rendre la lecture indépendante des variations de l'éclairement et de la sensibilité lumineuse, ce qui, avec les détecteurs jusqu'ici employés, n'a été possible qu'en introduisant une forte contre-réaction dans le galvanomètre primaire.

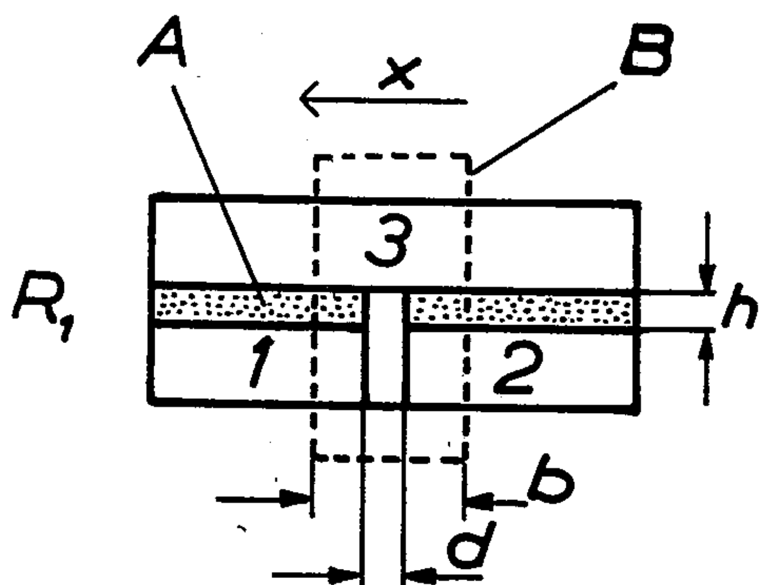


Fig. 1.

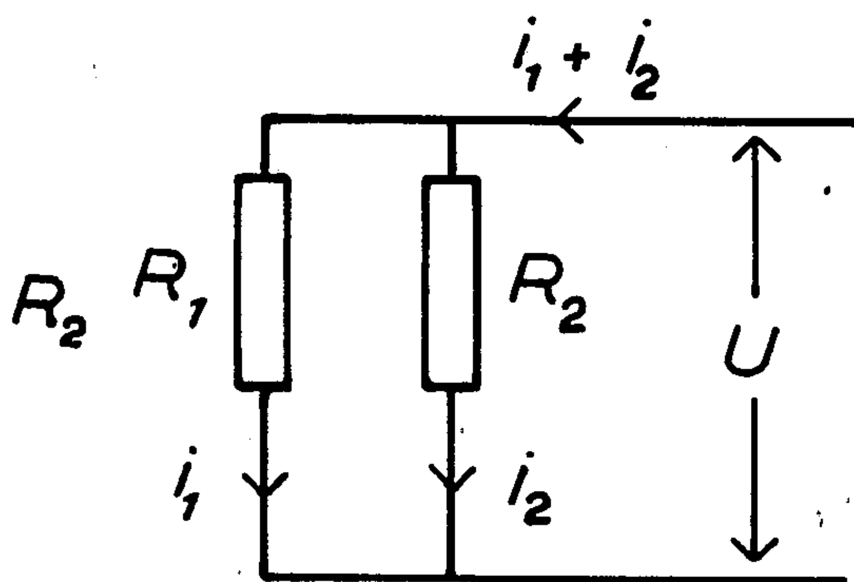


Fig. 2.

Fig. 1. — A, couche photoconductrice; B, spot lumineux; 1, 2 et 3, contacts.

Considérons une cellule différentielle composée en principe de deux cellules simples (*fig.* 1). Le spot B étant centré, la largeur de la partie éclairée de chaque cellule est $p = (b - d)/2$. La résistance d'obscurité des cellules au CdS activé est pratiquement infinie devant la résistance aux éclairements utilisés ($>$ 20 lux). Admettons qu'il n'y a pas d'effet de luminescence important dans la couche photoconductrice et que la sensibilité lumineuse et l'éclairement

(1) P. Goercke, *Ann. des Télécommunications*, 6, 1951, p. 325.

(2) 50e *Exposition d'Instruments et Matériel Scientifique*, catalogue, p. 57, Paris, 1953.

restent uniformes, même si des variations dans le temps se produisent. Pour un déplacement x du spot par rapport au centre de la cellule, les résistances sont :

$$R_1 = f\left(\frac{1}{E}\right)\frac{h}{p+x} \quad \text{et} \quad R_2 = f\left(\frac{1}{E}\right)\frac{h}{p-x}$$

où $f(1/E)$ dépend de l'éclairement et de la sensibilité de la couche photoconductrice.

Si les deux parties de la cellule sont en parallèle et soumises à une tension U (*fig.* 2), nous avons :

$$(1) \qquad i_1 - i_2 = \frac{2Ux}{f\left(\frac{1}{E}\right)h} \qquad \text{pour} \quad x \leqq p.$$

Avec un instrument pour la mesure de $i_1 - i_2$, μA-mètre différentiel ou μA-mètre ayant un shunt à prise centrale, on obtient un dispositif *linéaire* pour la mesure de x.

Comme le montre (1), la sensibilité aux déplacements est soumise aux fluctuations éventuelles de la tension U, de l'éclairement et de la sensibilité lumineuse. L'influence des variations de l'éclairement peut être réduite de moitié dans certains cas avec de forts éclairements, mettant à profit la saturation de la sensibilité lumineuse. Elle reste cependant excessive : une variation de la tension d'une lampe à incandescence d'environ 10 % se traduit par une variation de 20 % de la sensibilité aux déplacements. L'évolution de la couche photoconductrice au cours du temps influence aussi la sensibilité.

On peut aussi écrire :

$$(2) \qquad i_1 - i_2 = (i_1 + i_2)\frac{x}{p} \qquad \text{pour} \quad x \leqq p.$$

Si l'on parvient à tenir constante la somme $i_1 + i_2$, le dispositif est insensible à toute variation de l'éclairement ou de la sensibilité lumineuse. Le courant $i_1 + i_2$ ne dépassant guère 200 μA et la tension sur les cellules étant au maximum 100 V, sa stabilisation est facile. J'ai employé avec succès le courant de plaque d'une penthode. Pour éviter l'altération des propriétés photoconductrices par un échauffement excessif, un dispositif de sécurité doit limiter la tension U dans le cas des éclairements faibles.

Voici les meilleurs résultats obtenus avec une cellule du type décrit ($h = 0,7$ mm) :

Seuil de sensibilité imposé par le bruit de fond et la stabilité : 3 μ.

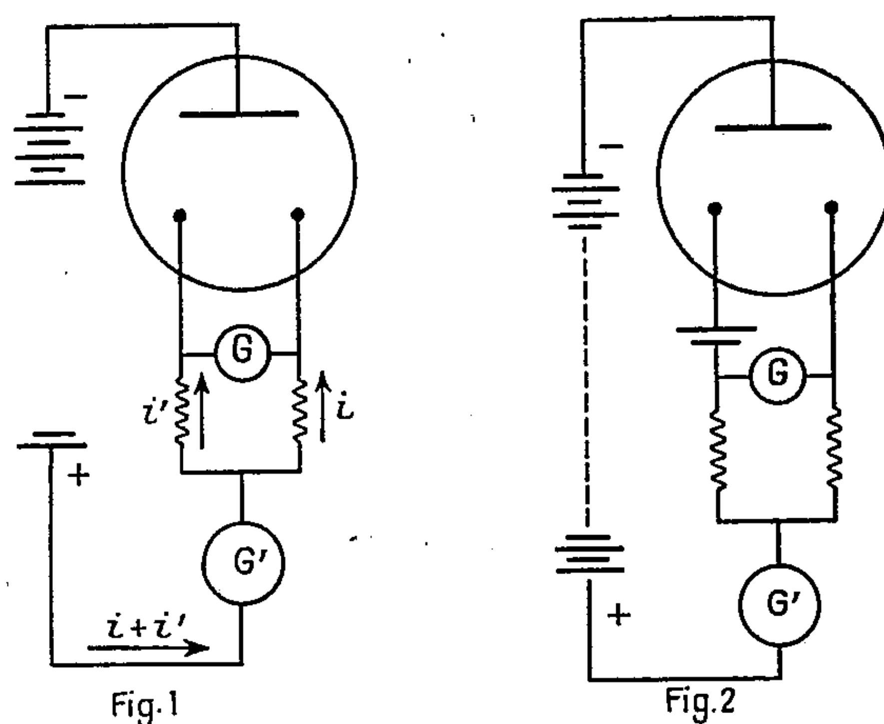
Rapport de la capacité de mesure en régime linéaire au bruit de fond : 500.

Sensibilité aux déplacements pour une capacité de mesure de ± 1 mm et pour un éclairement de 70 lux : 50 μA/mm.

Variation de la sensibilité aux déplacements, avec stabilisateur de courant, pour une variation de 10 % de la tension de la lampe éclairant la cellule : 2 %.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *La photodianode : étude du courant total et du courant différentiel dans un montage dissymétrique.* Note (*) de MM. **Léon Deloffre**, **Émile Pierre** et **Jean Roig**, présentée par M. Jean Cabannes.

Il a été indiqué dans une précédente Note ([1]) que la photodianode traduisait la position sur la cathode d'un spot lumineux formé sur sa surface. Le même tube donne également le flux total qui a irradié la cathode. Pour cela on place en G′ par exemple (*fig.* 1) un second appareil qui mesure la somme des courants dans les deux branches résistantes.



En réalité, ce courant total subit de légères variations lorsque le spot formé sur la surface de la cathode se déplace. Ces variations sont dues à ce que la couche sensible n'est pas uniforme et que son pouvoir émissif varie avec la position de la tache irradiée (courbes 2 et 4).

Dans le cas où la disposition des électrodes dans la cellule présente une dissymétrie de construction, on s'est demandé si une résistance additionnelle dans l'une des branches ou une polarisation auxiliaire sur une anode ne permettrait pas de compenser cette dissymétrie.

Résistance additionnelle (*ou déséquilibre du pont*). — Les courbes obtenues sont les courbes 1. Les résistances portées sur chaque courbe aux deux extrémités sont les résistances correspondant à l'anode considérée.

On voit qu'une variation de la valeur relative des deux résistances de charge provoque une translation de la caractéristique, de sorte que sa forme et sa pente restent pratiquement inchangées.

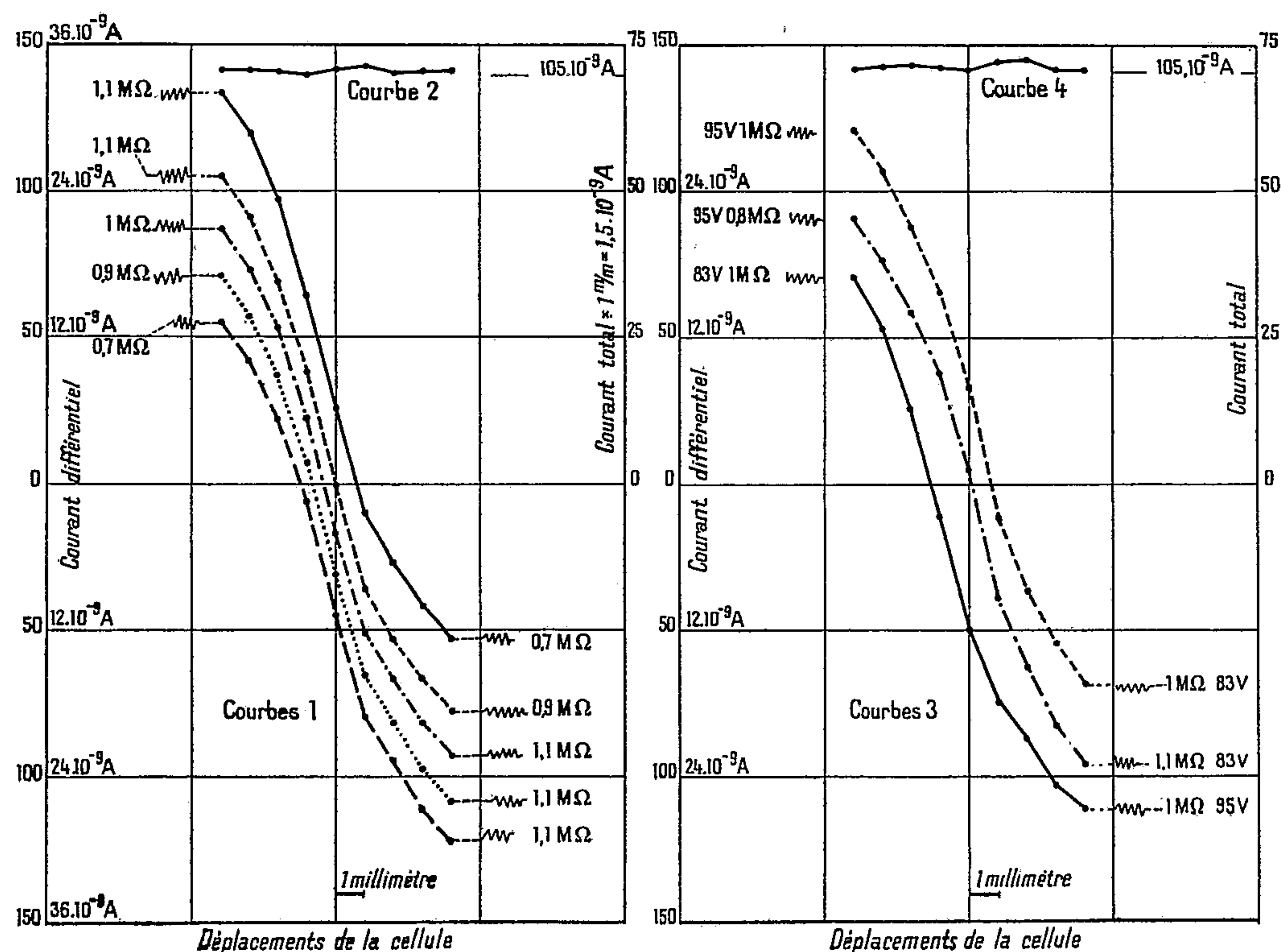
Dans les courbes 1, un centimètre en ordonnée correspond à un déplacement

(*) Séance du 8 mars 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1507.

du spot du galvanomètre de un centimètre. Ce galvanomètre est sensible à $0,24.10^{-9}$ A/mm de déplacement de son spot. En abscisse un centimètre correspond à un millimètre de déplacement de la cellule.

Pour chaque position de la cellule, on a relevé aussi les indications du galvanomètre G′ (*fig.* 1) sensible au cours de ces mesures à $1,5.10^{-9}$ A/mm. La courbe 2 obtenue représente le courant total.



Effet d'une polarisation auxiliaire. — Une pile de polarisation est ajoutée dans l'une ou l'autre des branches comme l'indique la figure 2.

Les courbes 3 traduisent les résultats obtenus. Deux de ces courbes correspondent à un pont équilibré en résistances, mais où une polarisation auxiliaire de 12 V a été insérée conformément à la figure 2 sur une branche puis sur l'autre.

Les valeurs des résistances et des tensions sont portées aux deux extrémités de chaque courbe.

La troisième courbe correspond à un pont déséquilibré en résistances et en tensions où l'on s'est efforcé, dans la mesure du possible et en combinant résistance additionnelle et polarisation auxiliaire, de reproduire la caractéristique des courbes 1 correspondant à deux résistances égales de 1 MΩ.

On voit que l'effet d'une polarisation auxiliaire est aussi une translation de la caractéristique.

La courbe 4 donne le courant total comme précédemment.

La photodianode présente ainsi, quand sa cathode est uniforme le double avantage de mesurer à la fois le flux lumineux total et le déplacement du spot formé sur sa cathode; elle fonctionne dans les montages décrits comme un rhéostat à grande résistance dont le spot constituerait le curseur.

Nota. — Des cellules à gaz mécaniquement identiques peuvent également traduire les déplacements d'un spot lumineux formé sur la cathode.

Des moyennes faites sur un lot de photodianodes tant à vide qu'à gaz il résulte que :

1° le courant total est environ quatre fois plus grand pour une cellule à gaz que pour une cellule à vide dans les mêmes conditions.

2° le courant différentiel n'est que deux fois plus grand, résultat mettant en évidence l'action dispersive des chocs des électrons sur les molécules du gaz de l'ampoule.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur les particules de grand parcours émises par le polonium, le thorium et l'uranium.* Note (*) de Mlle **Marie Ader**, présentée par M. Francis Perrin.

Les techniques utilisées à l'étude des sources de polonium ([1]), ([2]), ont permis de mettre en évidence un rayonnement de très long parcours issu également des sources de thorium.

Le procédé de contact consiste à appliquer, contre une émulsion photographique C_2 Ilford, une source recouverte d'un écran suffisant pour arrêter tout le rayonnement normal de la source. Après un temps variant avec l'intensité de la source, les plaques sont développées et examinées au microscope. La région de la plaque se trouvant sous la source, présente des traces de longueur allant de quelques μ à plusieurs dizaines de μ, tandis que le reste de la plaque ne porte aucune trace de rayonnement.

En utilisant également des plaques à tubes ([3]) contenant une solution radioactive, les tubes sont hérissés de traces courtes d'où émergent de loin en loin des trajectoires très longues. En dehors des tubes on ne voit, dans l'émulsion, que le voile habituel. Ces traces de long parcours issues du Po et du Th se se présentent identiquement dans les émulsions photographiques. Dans les

(*) Séance du 8 mars 1954.

([1]) Ader, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 60.

([2]) Ader, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 191-192.

([3]) Ader, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 110.

plaques à tubes de thorium, après 15 jours d'exposition, on peut compter une cinquantaine de grands parcours ayant jusqu'à 180 μ de longueur.

Un comptage de grains, portant uniquement sur des traces horizontales : de ces grands parcours, de particules α et de protons, réunis dans les mêmes plaques a permis de conclure que ces grandes trajectoires ionisent en fin de parcours comme des rayons α.

Par 10 divisions du micromètre oculaire, à partir de la fin du parcours, on trouve en moyenne :

16 ± 1 grains pour les rayons α et pour les grands parcours;

11 ± 1 grains pour les protons.

Ce comptage a été effectué sur plus de 500 traces et dans deux sortes d'émulsions :

1° sur des plaques C_2, 50 μ, Ilford;

2° sur des plaques coulées à l'aide d'émulsion liquide C_2 Ilford.

Une désensibilisation partielle des plaques en développement en pH acide, un sous-développement des émulsions permettent un comptage plus aisé, grâce à la séparation des grains d'argent développés.

Divers auteurs ([4]), ([5]) ont déjà signalé les traces émises par l'uranium soumis à un flux de neutrons. Wollan conclut à l'évidence de particules α.

Le P_0 et le Th comme l'U, seraient le siège d'un phénomène identique : émission de particules α de très grande énergie, peut-être associée à un phénomène de fission.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le rôle des halogénures alcalins dans la diffusion du cuivre dans le réseau cristallin du sulfure de zinc.* Note de Mme **Marguerite Bancie-Grillot**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Un traitement préalable approprié du S Zn permet d'incorporer à son réseau cristallin du cuivre en quantité stœchiométriquement plus de cinq fois supérieure à celle des ions halogène qui s'y trouvaient déjà inclus. Ce résultat ne semble pas compatible avec la théorie de compensation de charge.

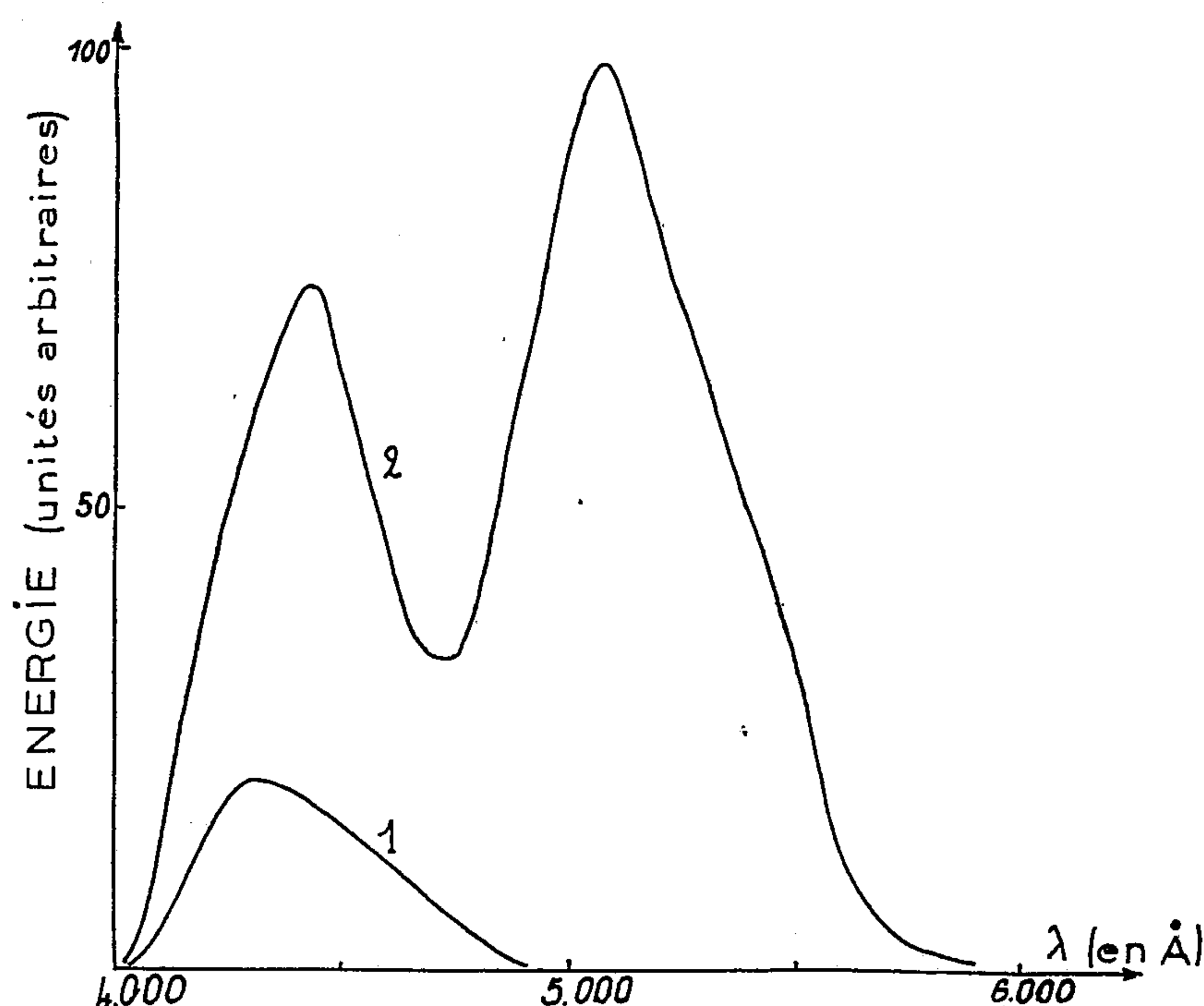
L'activation du sulfure de zinc par le cuivre, l'argent ou l'or est de beaucoup facilitée par la présence, lors de sa calcination à haute température, de certaines substances appelées fondants, notamment d'halogénures alcalins ([1]) ou d'oxydes de cations trivalents ([2]). Pour rendre compte de cette influence, certains auteurs ([2]), ([3]) ont fait appel à la théorie de

---

([4]) Tsim et coll., *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 382.
([5]) Wollan, *Phys. Rev.*, 72, n° 6, 1947, p. 447.

([1]) A. Guntz, *Ann. Chim.*, 5, 1925, p. 157.
([2]) F. A. Kroeger et J. Dikhoff, *Physica* (Pays-bas), 16, 1950, p. 297.
([3]) H. A. Klasens, *J. Electrochem. Soc.* (U. S. A.), 100, 1953, p. 73.

compensation de charge selon laquelle par exemple un ion étranger activateur monovalent ne pourrait remplacer un ion divalent du réseau de SZn que si la charge positive manquante est compensée par le remplacement, soit d'un ion soufre divalent par un ion halogène monovalent, soit d'un second ion zinc divalent par un ion positif trivalent. L'application de cette théorie à la formation du SZn(Cu) impliquerait, outre la monovalence assez arbitraire du cuivre activateur, une incorporation simultanée en quantités stoechiométriquement équivalentes des deux sortes d'ions étrangers dans le réseau du sulfure de zinc. Les résultats expérimentaux suivants montrent qu'il peut en être autrement.



1° Du sulfure de zinc très pur, additionné de 1 % de chlorure de sodium très pur a été calciné pendant 30 mn à 1 200°. Après refroidissement, il ne manifestait qu'une très faible luminescence bleuâtre.

2° La poudre de wurtzite ainsi obtenue a été lavée jusqu'à élimination complète du chlorure superficiel. La teneur en chlore inclus dans le réseau, d'abord déterminée en ordre de grandeur par néphélométrie de Cl Ag, a été précisée par un procédé de microdosage radiochimique mis au point à cette occasion [4] : elle était de $3{,}8.10^{-5}$ ion-g Cl par mole SZn. Par

[4] M. BANCIE-GRILLOT et E. GRILLOT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 171.

ailleurs, la répartition énergétique spectrale de son émission photoluminescente, déduite de mesures de photométrie photographique, est représentée par la courbe 1 de la figure ci-dessus.

3° Une fraction du produit lavé a été recalcinée à 500° pendant 1 h. Son émission de photoluminescence ne s'est pas trouvée sensiblement modifiée (courbe 1).

4° Une autre fraction, additionnée de $7,5.10^{-5}$ ion-g Cu (à l'état de sulfate) par mole SZn a subi la même recalcination. La poudre présente alors une très vive photoluminescence à longue persistance verte. La répartition énergétique spectrale de l'émission est représentée, pour une même intensité excitatrice que précédemment, par la courbe 2 de la figure. On y reconnaît les deux sortes de centres luminogènes de S Zn (Cu) avec prédominance des centres verts; de plus, il apparaît que le dernier traitement a multiplié par un facteur voisin de 15 le rendement de photoluminescence de la poudre. Après lavage de celle-ci au CNK, le microdosage du cuivre inclus dans le réseau a été effectué, d'une part par colorimétrie, d'autre part par voie radiochimique ([5]) : l'incorporation effective de la quasi totalité du cuivre mis en œuvre a été ainsi vérifiée.

5° La même recalcination en présence de plus grandes quantités de cuivre a montré que, dans nos conditions expérimentales, la pénétration de ce métal reste aisée jusqu'à une teneur de saturation égale à 21.10^{-5} ion-g Cu par mole S Zn. Dans l'émission luminescente, la bande bleue est alors fortement prédominante.

Il est donc possible d'incorporer en deux étapes successives, d'abord le chlore, puis le cuivre, ce dernier pouvant pénétrer en quantité stoechiométriquement plus de cinq fois supérieure à celle du chlore, non modifiée au cours de la seconde calcination, qui s'y trouvait déjà inclus. Ainsi, non seulement l'halogène ne participerait pas à la constitution des centres luminogènes ([6]) mais, après traitement préalable, l'activation à basse température de la wurtzite ne ferait pas intervenir de compensation de charge, comme c'est déjà le cas pour le sulfure de cadmium, cristallographiquement analogue, pour lequel le fondant est superflu ([7]).

La substitution du bromure de sodium au chlorure de sodium pour le traitement préalable a conduit à des résultats qualitativement comparables. Les expériences sont poursuivies pour tenter de préciser si l'action du fondant est spécifique de sa nature chimique.

([5]) E. Grillot, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1775 et *Bul. Soc. Chim. France*, 20, 1952, p. 689.

([6]) E. Grillot, *J. Chim. phys.*, 50, 1953, p. 138 et 513-21.

([7]) E. Grillot, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1159 et 1280; *J. Chim. phys.*, 48, 1951, p. 115; E. Grillot et P. Guintini, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 802.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Séparation d'un mélange de corps liquides insolubles dans l'eau par distillation isotherme superficielle.* Note (*) de MM. **Marcel Abribat**, **Henri L. Rosano** et Mlle **Ginette Vaillet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les surfaces de deux cuves pleines d'eau sont mises en communication à l'aide de siphons capillaires. Les différents constituants d'un mélange déposé sur la surface de l'une des cuves « distillent » par ordre de pression superficielle décroissante.

Lorsqu'on dépose une gouttelette d'un mélange de différents corps (insolubles dans l'eau et liquides à la température ordinaire) sur la surface de l'eau contenue dans une cuve, un équilibre s'établit entre la gouttelette et un film superficiel. Si l'on prélève progressivement ce film, on observe, en général, que la tension superficielle varie par paliers successifs.

1. *Appareillage.* — Les surfaces de deux cuves de verre pleines d'eau placées côte à côte sont mises en communication par une série de baguettes de verre mouillables, coudées et jointives. Sur la surface de la première cuve on dépose le corps ou le mélange de corps que l'on se propose d'étudier, tandis que la surface de la seconde cuve est continuellement renouvelée par un courant d'eau. Il se produit alors un passage progressif du corps étalé de la cuve 1 à la cuve 2. Un tensiomètre permet de mesurer, à chaque instant, la tension superficielle dans la cuve 1 et, par cela même, de suivre la « distillation » du ou des corps étalés.

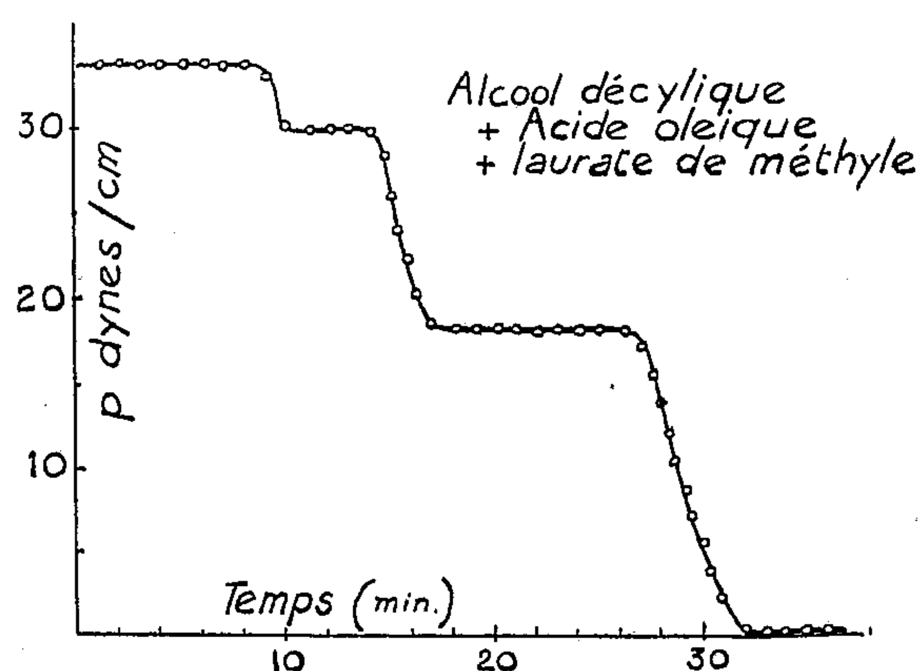


Fig. 1.

2. *Séparation qualitative d'un mélange de deux ou plusieurs constituants.* — Si, sur la surface de la cuve 1, on a déposé un mélange de deux ou plusieurs corps insolubles dans le support (par exemple HCl 0,01 N), les différents constituants du mélange distillent par ordre de pression superficielle satu-

(*) Séance du 8 mars 1954.

rante (P_Σ) décroissante. Ceux dont le P_Σ est le plus élevé passent d'abord (*fig.* 1). *Cette méthode permet donc de dénombrer et d'identifier les différents constituants d'un mélange*. Néanmoins, la séparation du lauronitrile et de la triacétine donne un palier à 20,5 dynes.cm^{-1} quelle que soit la proportion relative de ces deux corps. Nous pensons que, pour des cas semblables, il s'agit de *l'équivalent d'un azéotrope*.

3. *Séparation quantitative*. — Si l'on étale des poids croissants d'acide oléique, on constate que la longueur du palier de saturation est proportionnelle à la quantité d'acide déposée (*fig.* 2), même si cet acide se trouve dans un mélange. Les divers constituants d'un mélange ayant été séparés et identifiés par une première distillation, il suffit donc, pour en effectuer l'analyse quantitative, d'en faire un mélange dans des proportions connues et de mesurer les longueurs des paliers obtenus pendant la distillation.

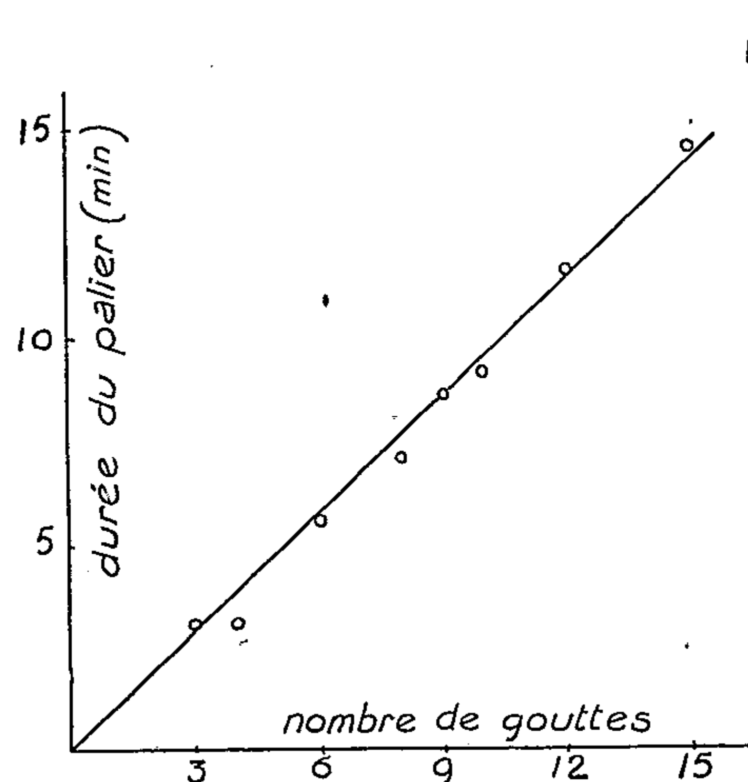


Fig. 2.

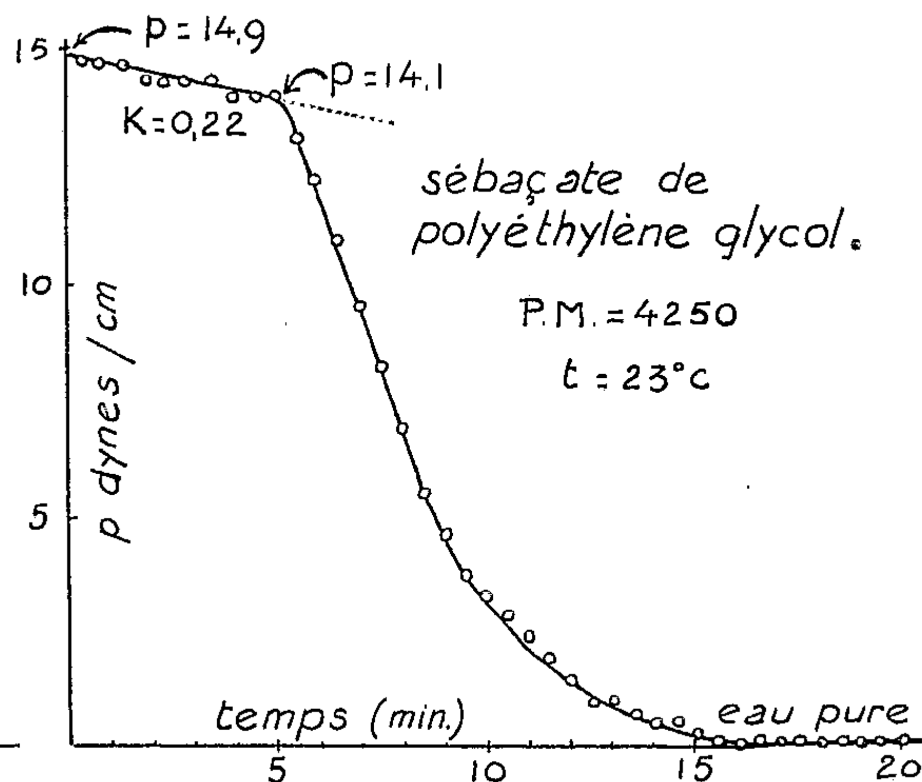


Fig. 3.

4. *Irréversibilité des phénomènes de compression et de détente*. — L'isotherme de compression superficielle de l'acide oléique présente un *palier de saturation* à 30 dynes.cm^{-1} (20° C) et le *palier de distillation superficielle* de cet acide est aussi à 30 dynes.cm^{-1}; mais l'isotherme de compression d'un mélange d'acide oléique ($P_\Sigma = 30$) et de triacétine ($P_\Sigma = 8$) ne présente qu'un seul palier à 27,5 dynes.cm^{-1}. De même, l'isotherme de compression du mélange lauronitrile ($P_\Sigma = 19$) et acide oléique ne montre qu'un seul palier à 25,4 dynes.cm^{-1}. La pression superficielle saturante, que nous appelons P_Σ, peut donc être différente de la pression, dite saturante, obtenue par compression superficielle. Celle-ci correspond, en effet, à un équilibre « de contrainte » et non à un équilibre « spontané ».

5. *Identification d'un polymère*. — La distillation superficielle d'un polymère fournit une courbe descendante, sans palier, qu'on peut supposer due à une

succession de petits paliers qui correspondent aux valeurs des différentes masses moléculaires du polymère. Par exemple, la distillation superficielle d'un sébaçate de polyéthylène glycol donne, au lieu d'un palier horizontal, une droite de pente K (*fig.* 3). L'expérience nous a montré que la valeur de K diminue lorsqu'on augmente la quantité de polyester étalée.

On peut donc penser que l'inclinaison de la droite de saturation de l'isotherme de distillation d'un film de polyester est bien liée à la courbe de répartition des masses moléculaires.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la surtension du cuivre en solution d'acétate de cuivre.* Note (*) de M. **Minko Balkanski**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les électrolytes forts du Cu donnent $\eta_\infty = 58$ mV, alors que dans les mêmes conditions l'acétate donne $\eta_\infty = 290$ mV. Ceci montre que la dissociation de l'acétate de cuivre n'est pas complète et que la surtension dépend de l'état des ions en solution. La présence d'alcool polyvinylique dans la solution fait varier le degré d'hydratation des ions et par ce fait déplace légèrement la remontée de la courbe densité de courant-surtension.

La surtension est étudiée sur le montage habituel d'opposition en mesurant le potentiel d'une électrode de cuivre, plaque de cuivre polie électrolytiquement ayant une surface de 4 cm², plongée dans une solution dixième molaire d'acétate de cuivre. Étant donné que le degré de dissociation de l'acétate de cuivre est différent suivant les différents modes de préparation, nous avons cherché à nous placer toujours dans les mêmes conditions : en dissolvant 27,15 g d'acétate dans 1 l et en portant à ébullition.

Le potentiel d'équilibre ($i = 0$) de l'électrode de cuivre plongée dans la solution de $(CH_3COO)_2CuM/10$ est : $v_0 = 0,3698$ V $\pm$ 2 mV. Cette valeur est assez éloignée de celle que l'on obtient lorsqu'on mesure le potentiel d'équilibre d'une plaque de cuivre, dans les mêmes conditions expérimentales, dans un électrolyte fort comme par exemple :

$SO_4CuM/10$	pour lequel nous trouvons		$v_0 = 0,3038$ V;
$(NO_3)_2CuM/10$	»	»	$v_0 = 0,3038$ V;
$(PO_4)_2Cu_3M/10 + PO_4H_3$	»	»	$v_0 = 0,2998$ V.

On constate que pour les électrolytes forts les potentiels sont sensiblement les mêmes. Le potentiel d'équilibre d'une solution d'acétate de cuivre ($v_0 = 0,3698$ V) étant beaucoup plus élevé, on peut penser que le facteur d'équilibre n'est pas seulement l'ion Cu^{++} mais une association ionique dans laquelle intervient l'hydratation des ions et leur interaction. On est ainsi amené à penser que la dissociation ne doit pas être complète.

(*) Séance du 8 mars 1954.

Le potentiel d'équilibre d'une électrode de cuivre dans des solutions d'acétate dans lesquelles on a ajouté des concentrations différentes d'acide acétique n'est pas le même que pour des solutions d'acétate pur; il se rapproche de celui des électrolytes forts.

Pour de faibles intensités de courant, le potentiel ne varie pas, alors que dans le même domaine d'intensité en solution de SO_4Cu on observe des variations importantes de potentiel. Au delà d'une certaine valeur le potentiel de la cathode varie rapidement avec la densité de courant jusqu'à une valeur limite, η_∞, où il reste constant même pour des valeurs élevées de la densité de courant.

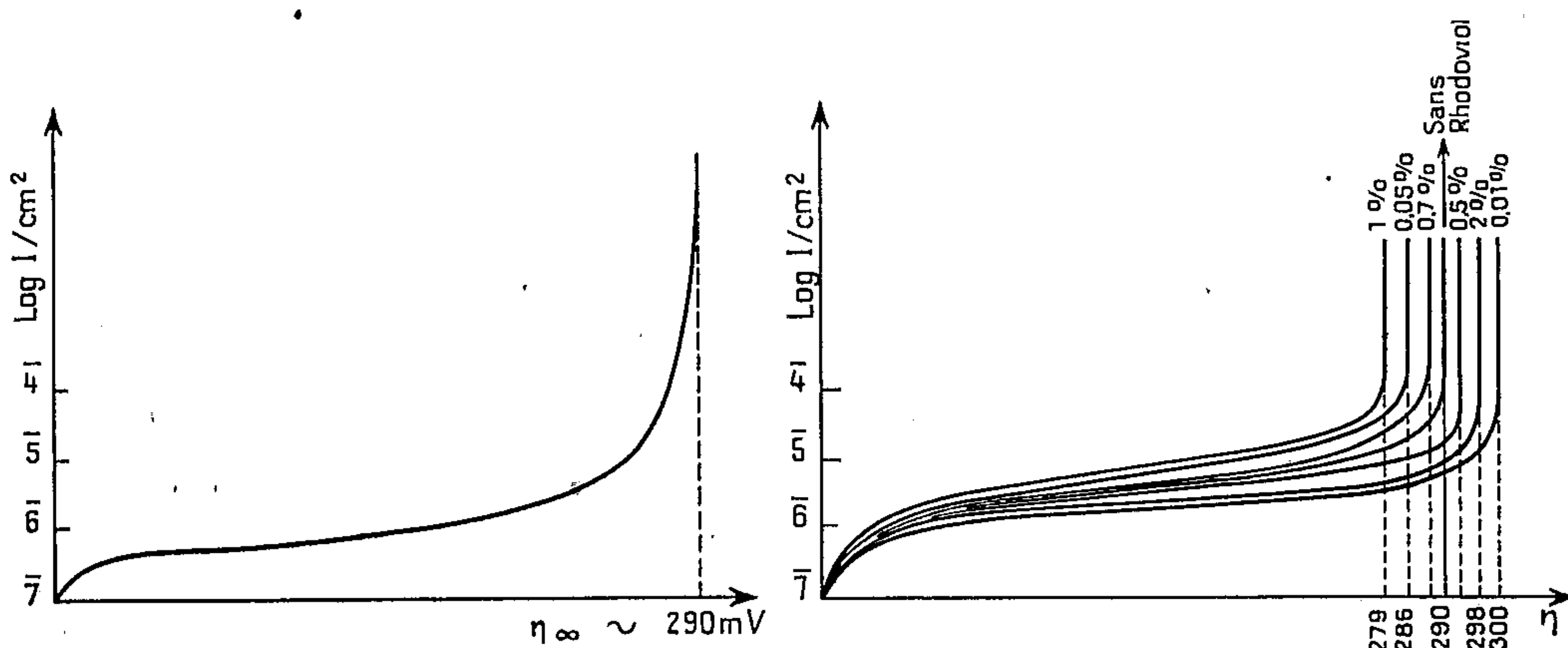


Fig. 1. Fig. 2.

La courbe de surtension en fonction de la densité de courant a l'allure suivante (*fig.* 1).

Nous avons étudié aussi l'influence des macromolécules (alcool polyvinylique) sur la surtension du cuivre en solution d'acétate. Cette étude ne nous a pas permis de mettre en évidence d'une façon très nette l'action de l'alcool polyvinylique. Alors que dans le cas d'autres électrolytes tels que SO_4Cu, $(NO_3)_2Cu$, $(PO_4)_2Cu_3$ (1), nous avons observé un déplacement très net de la surtension limite, dans le cas de l'acétate les variations de η_∞ sont très faibles. Les courbes que nous avons tracées sont toujours très rapprochées, en voici quelques-unes (*fig.* 2).

Il semblerait qu'il y ait une faible augmentation de l'activité des ions Cu^{++} due à la déshydratation partielle de ces ions en présence d'alcool polyvinylique qui fixerait un grand nombre de molécules d'eau. Pour une concentration limite en alcool polyvinylique, cette action serait compensée par la formation d'associations acétate de cuivre-alcool polyvinylique-eau jusqu'à ce que la déshydratation devienne à nouveau prédominante.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 921, 1421 et 2058.

La seule conclusion que nous pouvons tirer de cette étude est que l'activité de l'ion Cu^{++} en solution d'acétate de cuivre n'est pas la même que dans les autres sels de cuivre. L'impossibilité même de mettre en évidence une action des macromolécules sur la surtension du cuivre en solution d'acétate appuie cette conception.

ÉLECTROCHIMIE. — *Études sur la dissociation des diacides aliphatiques normaux en solution organique.* Note (*) de M[lle] **Marie-Louise Dondon**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Le rapport entre les constantes d'ionisation K_1 et K_2 d'un diacide varie très largement avec la structure de l'acide considéré et avec le solvant utilisé. De simples considérations statistiques conduisent pour K_1/K_2 à la valeur 4; or ce rapport est en fait toujours supérieur à 4. Les théories proposées ([1]) n'avaient pas été soumises à un contrôle expérimental suffisant. C'est surtout l'influence du solvant qui est assez mal connue. En dehors de l'eau, on ne trouve que des résultats épars et souvent peu concordants ([2]).

J'ai entrepris des mesures systématiques sur ce problème. La présente Note réunit les résultats obtenus jusqu'ici avec la série presque complète des diacides normaux saturés possédant de 4 à 12 atomes de carbone, dans des solvants mixtes formés par les mélanges eau-méthanol et eau-éthanol (0, 20, 50 80 et 100 % en volumes).

Les mesures sont faites par titrage à 20°. Dans les solutions acides ($2,5.10^{-3}$ M), on verse une solution de soude ou d'alcoolate de sodium, et l'on suit la variation de pH au pHmètre, avec électrode de verre et électrode au calomel saturé.

L'allure des phénomènes observés est, dans tous les solvants, très analogue à ce qu'on avait observé dans l'eau. Si on emploie une représentation analogue à celle de Mac Innes ([3]) en portant les pK en fonction de $1/(n-1)$, n étant le nombre d'atomes de C, on obtient deux droites, l'une pratiquement horizontale représentant les pK_2, l'autre se rapprochant de la première lorsque n augmente (*fig.* 1). Les deux droites sont bien définies, si l'on excepte les alcools anhydres où la précision des mesures est insuffisante.

Les valeurs de $\Delta = pK_2 - pK_1$ diminuent lorsque n croît, sans pourtant atteindre pour $n = 12$ la limite théorique $0,6 = \log 4$, même dans l'eau où

(*) Séance du 25 janvier 1954.

([1]) Bjerrum, *Z. Physik. Chem.*, 106, 1923, p. 219; Kirkwood et Westheimer, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 506; Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 1944, p. 99.

([2]) Mizutani, *Z. Physik. Chem.*, 118, 1925, p. 318; Schwarzenbach, *Helv. chim. acta*, 16, 1933, p. 522.

([3]) Mac Innes, *Principles of Electrochemistry*, 1939, p. 390.

les Δ sont plus petits que dans les solvants organiques. L'extrapolation pour $n = \infty$ fournit deux valeurs limites, $(pK_1)_0$ et $(pK_2)_0$, dont la différence Δ_0 est très proche de 0,6 pour l'eau, mais nettement plus élevée pour les autres solvants.

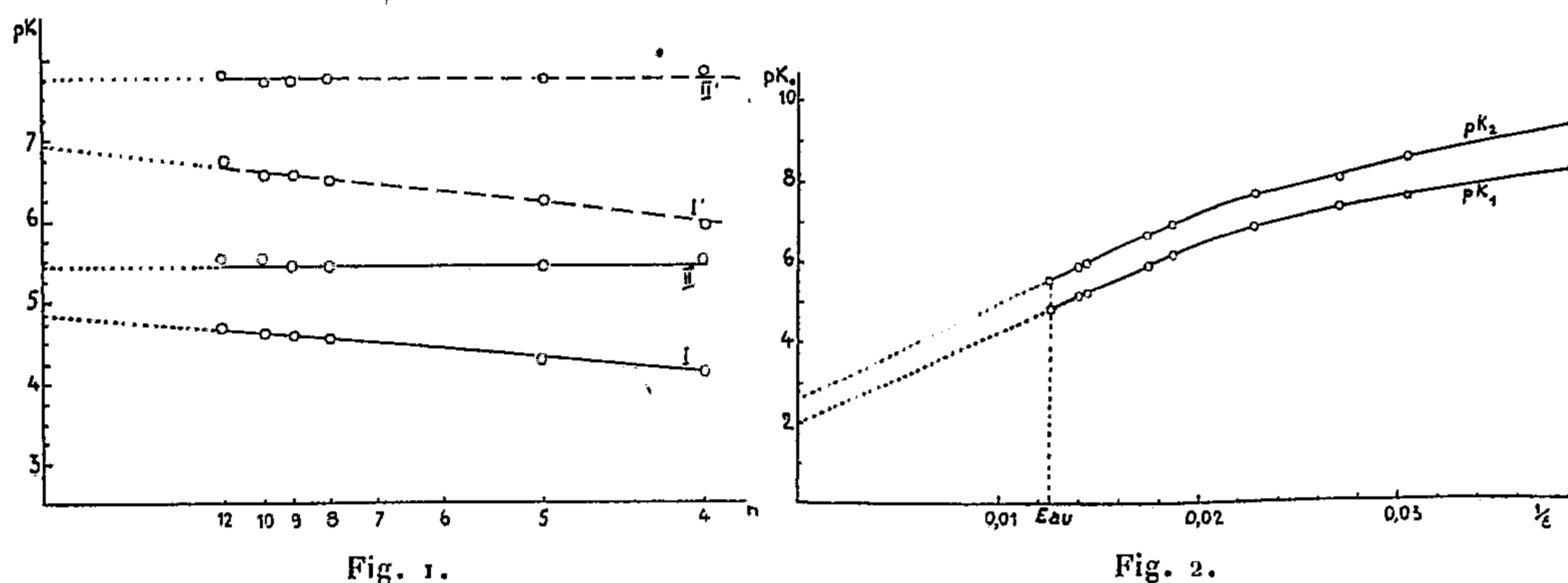


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Solvant : I et II, eau; I' et II', méthanol 80 %.

Pour comparer les solvants entre eux, on peut, pour un acide donné, porter les pK en fonction de $1/\varepsilon$, ε étant la constante diélectrique du solvant. On obtient des courbes assimilables à des droites pour les fortes valeurs de ε ($\varepsilon > 45$ environ), puis légèrement concaves vers l'axe des abscisses. Il est facile d'extrapoler ces courbes du côté où elles sont linéaires; on obtient ainsi des valeurs limites (pour $\varepsilon = \infty$), dont la différence est 0,6, quel que soit l'acide, avec une erreur inférieure à 10 %.

Le même couple de courbes a été tracé pour les valeurs limites $(pK_1)_0$ et $(pK_2)_0$ correspondant à $n = \infty$ (*fig.* 2). Il exprime l'effet de solvant, dépouillé de l'influence structurale d'un acide.

Ces résultats montrent que les diacides normaux saturés sont extrêmement analogues entre eux dès le terme en C_4, et que l'influence des solvants hydroxylés modifie peu les phénomènes observés dans l'eau. Les valeurs de Δ y sont plus élevées que dans l'eau, comme il fallait s'y attendre, conformément à l'expression de Bjerrum [1].

MÉTALLOGRAPHIE. — *Métallographie des alliages à base de cobalt et de carbures métalliques.* Note de M. **René Bernard** et Mlle **Colette Berger**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Jusqu'ici l'étude métallographique des alliages frittés à base de cobalt et de carbures métalliques durs a été conduite en s'inspirant des méthodes appliquées depuis longtemps à la métallographie des aciers. Presque toujours, on se contente de soumettre l'échantillon poli à l'action d'une solution basique de

ferricyanure ferrique ou à une oxydation électrolytique en bain alcalin. Les images obtenues sont souvent fort belles et permettent de reconnaître distinctement le contour des grains, mais elles présentent le grave inconvénient de ne pas différencier suffisamment les constituants et de ne pas permettre de les

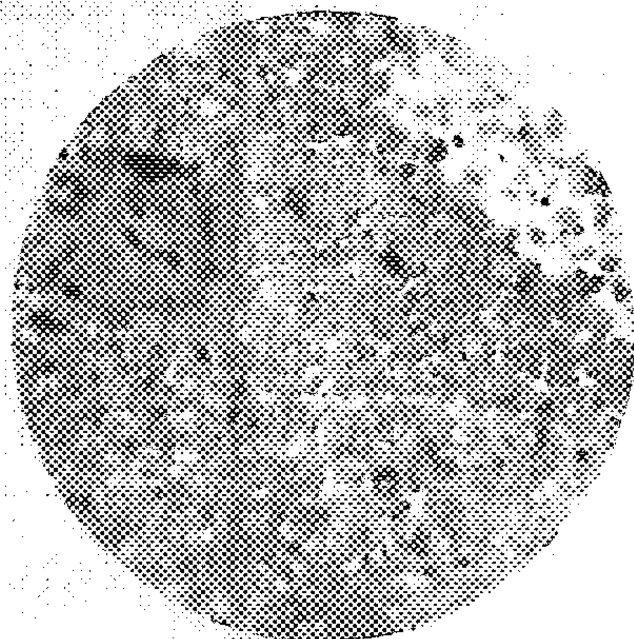


Fig. 1.

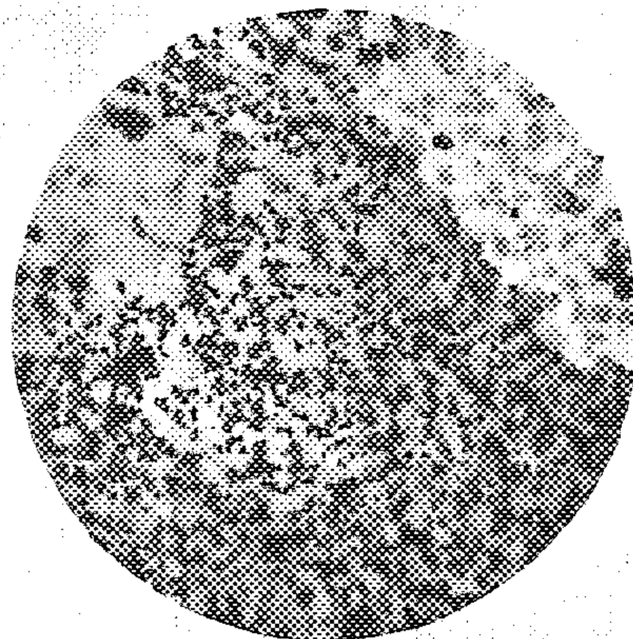


Fig. 2.

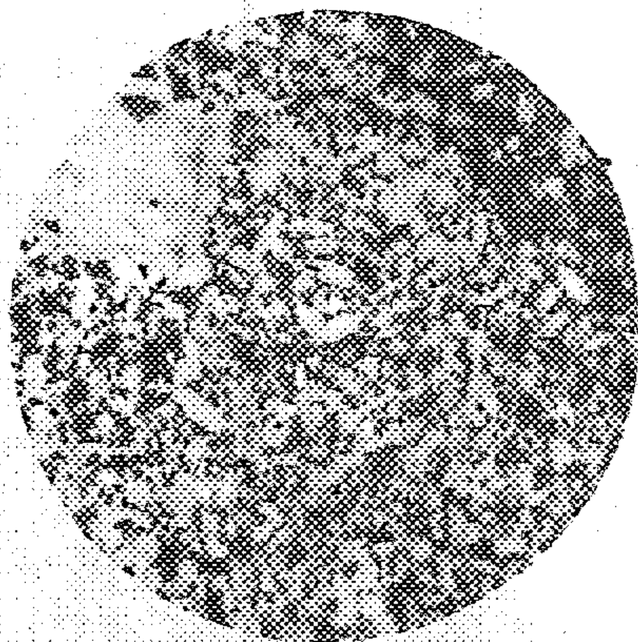


Fig. 3.

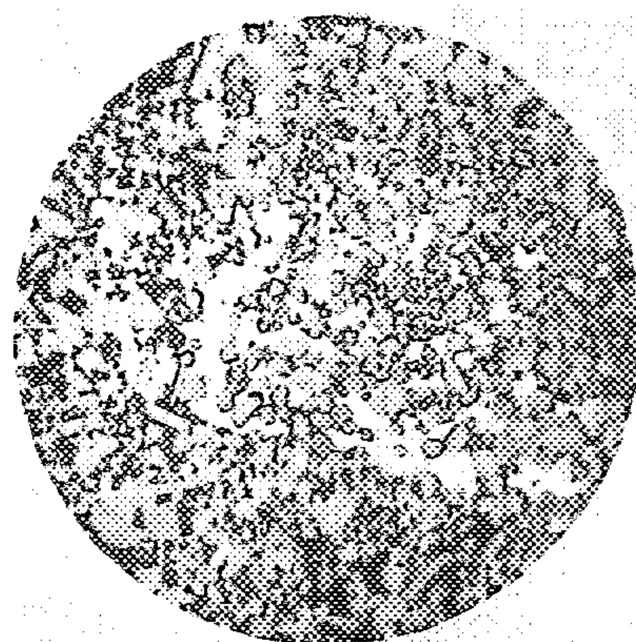


Fig. 4.

Fig. 1. — Alliage à 10 % de cobalt poli, non attaqué.

Fig. 2. — Alliage à 10 % de cobalt attaqué 15 mn par HCl bouillant. La phase η reste insoluble.

Fig. 3. — Alliage à 10 % de cobalt après attaque HCl et persulfate d'ammonium bouillant dissolution de la phase η.

Fig. 4. — Alliage à 10 % de cobalt (5 % de TiC, reste CW) attaque au mélange $SO_4H_2 + H_2O_2$ bouillant 5 mn. La phase de solution solide TiC—WC donne des grains arrondis.

localiser avec certitude. Nous avons donc systématiquement recherché des réactifs susceptibles de dissoudre un seul des constituants de l'alliage en laissant les autres inattaqués.

L'échantillon (CW + Co 10 %), simplement poli au diamant et éclairé sous

une incidence convenable, présente l'aspect figure 1. La phase cobalt se présente sons l'aspect de petites inclusions brillantes. Les grains de carbure CW sont gris. Il semble qu'une ségrégation importante de cobalt occupe la partie droite en haut. La figure 2 représente la même région après une attaque de 15 mn à HCl bouillant. La liqueur d'attaque ne contient que du cobalt et des traces de fer. Les inclusions de cobalt (phase β) ont bien été dissoutes dégageant les contours des grains CW, mais la zone brillante en haut et à droite est intacte. Un nouveau traitement de 15 mn au persulfate d'ammonium bouillant dissout par contre totalement la phase brillante en entraînant quelques grains de CW inclus (*fig.* 3, en haut, à droite). Une analyse de la liqueur d'attaque montre qu'elle contient surtout du cobalt avec une proportion faible de CW. Une partie du cobalt contenu dans l'alliage se présente donc dans un état où il est insoluble dans HCl. Cette nouvelle phase est par contre soluble dans le persulfate d'ammonium. Il s'agit vraisemblablement d'un composé ternaire Co—W—C; peut-être de la phase η de Westgren (¹) ?

Un traitement oxydant par $SO_4H_2 + H_2O_2$ succédant à l'attaque chlorhydrique dissout très incomplètement la phase η. Il présente l'avantage de bien mettre en évidence les grains de carbure qui s'y trouvent inclus (*fig.* 4, au centre).

En poursuivant cette étude, nous avons mis en évidence une troisième phase η' moins brillante et plus difficilement observable que η. Elle est riche en cobalt mais insoluble à la fois dans HCl et le persulfate d'ammonium. Sans doute s'agit-il encore d'un composé ternaire semblable à ceux que Rautala et Norton ont mis en évidence aux rayons X (²). Cette question sera discutée autre part; notons simplement l'intérêt que présente dans l'étude métallographique des alliages frittés l'emploi de méthodes d'attaque sélectives. Dans l'exemple précité, cette méthode nous a permis non seulement de distinguer plus clairement les constituants principaux, mais également de démontrer que les plages brillantes prises pour des ségrégations de cobalt constituent en fait des phases distinctes η et η'.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude par la méthode des combinaisons linéaires des orbitales moléculaires des spectres des méthylpyrènes.* Note (*) de M. **Jean-Léon Masse**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons cherché à expliquer l'influence de la méthylation sur le spectre d'un hydrocarbure conjugué. Nous avons pris comme exemple le pyrène, et

(¹) V. Adelskold, A. Sundelin et A. Westgren, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **212**, 1933, p. 401.
(²) P. Rautala et J. T. Norton, *J. of Metals*, 1952, p. 1045.

(*) Séance du 8 mars 1954.

utilisé la méthode des combinaisons linéaires des orbitales moléculaires de J. S. Dewar [1], en traitant le méthyle suivant le procédé proposé par C. A. Coulson [2] : le méthyle, porté par un atome C_0 de l'hydrocarbure méthylé, est considéré comme formé d'un atome C_1 et d'un groupe d'atomes H_3 jouant le rôle d'un atome unique. Les paramètres caractéristiques sont

$$\alpha_{C_0} = \alpha_{C_1} = \alpha_{H_3} = \alpha_C \geqslant C_0 - C_1 \equiv H_3.$$
$$\beta_{C_0C_1} = \beta_{CC}, \qquad \beta_{C_1H_3} = b\beta_{CC}.$$

Le seul paramètre caractérisant le méthyle est donc b. Nous avons déterminé β_{CC} au moyen de la longueur d'onde du premier maximum d'absorption du pyrène, (3720 Å), et b à partir de la longueur d'onde du 3 méthyl-pyrène (3760 Å).

On trouve

$$b = 3{,}584, \qquad \beta_{CC} = 30.200\ \text{cm}^{-1}.$$

Tandis que pour le benzène : $\beta_{CC} = 18\,600\ \text{cm}^{-1}$, et pour le naphtalène : $\beta_{CC} = 25\,340\ \text{cm}^{-1}$ [3].

Soient y_j : les niveaux énergétiques de l'hydrocarbure RH non substitué avec l'unité $(-\beta_{CC})$;

y'_j : les niveaux énergétiques d'un dérivé méthylé RCH_3;

r : l'atome de l'hydrocarbure RH portant le méthyle.

$\Phi_j = \sum_{k=1}^{n} C_{jk}\Psi_k$ l'orbitale moléculaire de l'hydrocarbure RH correspondant au niveau y_j, les Ψ_k étant les n orbitales atomiques.

$\chi_j = C_{j,n+1}\Psi_{n+1} + C_{j,n+2}\Psi_{n+2}$ les orbitales moléculaires du méthyle $(j = n+1, n+2)$, Ψ_{n+1} et Ψ_{n+2} étant les orbitales atomiques de C_1 et de H_3.

La méthode des combinaisons linéaires des orbitales moléculaires consiste à chercher, pour le dérivé méthylé, une fonction d'onde Φ de la forme :

$$\Phi = \sum_{j=1}^{n} a_j\Phi_j + \sum_{j=n+1}^{n+2} a'_j\chi_j$$

ce qui conduit, après remplacement de Φ dans l'équation de Schrödinger, à l'équation séculaire en y'_j :

$$y'^2_j - y'_j\sum_{i=1}^{n}\frac{C_i r^2}{y'_j - y_i} - b^2 = 0$$

---

[1] *Proc. of Camb. Phil. Soc.*, 45, 1949, p. 638.

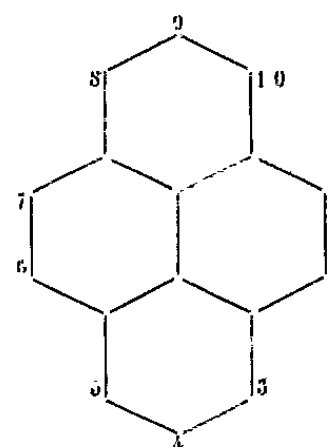
[2] *Proc. of. Phys. Soc.*, A, 65, 1952, p. 933.

[3] D'après les longueurs d'onde données par Friedel et Orchin *Ultraviolet spectra of aromatic compounds.*

cette équation peut être résolue facilement par la méthode de Newton, en prenant comme valeurs de départ les niveaux y_j de l'hydrocarbure RH. Dans le cas des dérivés polyméthylés, un raisonnement analogue conduit à des équations et à des formules du même type.

Voici les résultats pour les longueurs d'onde λ correspondant à la première transition électronique, donc au premier maximum d'absorption :

Molécules	Valeurs expérimentales. (Å).	Valeurs calculées. (Å).
Pyrène	3720	–
3-méthylpyrène	3760	–
1-méthylpyrène	3748	3746
4-méthylpyrène	3740	3720
3.8-diméthylpyrène	3800	3800
3.10-diméthylpyrène	3800	3800
3.8.10-triméthylpyrène	3840	3840
3-4-diméthylpyrène	3780	3761



Les mesures ont été effectuées par M[lle] M. de Clercq (¹) dans le laboratoire de M. R. H. Martin à Bruxelles, sauf celle du 3.4-diméthylpyrène faite par M. J. Senders (travaillant dans le même laboratoire), et celle du 1 méthylpyrène tirée de l'atlas spectroscopique de Friedel et Orchin (³). Il y a un doute au sujet du 3.10-diméthylpyrène qui est peut-être en réalité le dérivé 3.5. Les longueurs d'onde théoriques des deux dérivés seraient d'ailleurs égales à 1 Å près.

L'interprétation de ces résultats est assez facile. On peut observer en effet que l'expérience donne des variations de λ additives pour les méthylpyrènes (ce qui est normal étant donné que ces variations sont faibles).

Or la formule théorique pour les dérivés triméthylés (triméthylpyrènes) se réduit, en ne gardant que les termes de plus haut degré en $y_l^2 - b^2$, à

$$y'_l \# y_l - \frac{y_l(C_{lp}^2 + C_{lq}^2 + C_{lr}^2)}{y^l - b^2}.$$

Et on voit que l'on retrouve, théoriquement, l'additivité. b^2 étant déterminé pour une position 3 on comprend ainsi que les résultats des 3.8-diméthyl, 3.10-diméthyl et 3.8.10-triméthylpyrènes soient exacts.

Au contraire, pour les positions 1 et 4, un tel accord n'est plus certain. Il se trouve réalisé pour le 1-méthylpyrène. Mais pour le 4-méthylpyrène, la variation de λ trouvée est nulle; cela provient du fait que, en position 4, à cause de la symétrie de la molécule, C_{jr}^2 est nul pour les niveaux de la première

(¹) Communication privée.

transition, et la méthode ci-dessus ne donne pas de terme du premier ordre; elle ne convient donc pas.

On pourrait conclure en disant que les résultats sont assez encourageants, mais en se demandant si une autre méthode de perturbation, même très différente de la méthode appliquée ici, n'admettrait pas des solutions analogues.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le nitrate de l'iode trivalent.*

Note (*) de M. **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

L'analyse des produits de décomposition par l'eau du nitrate d'iode formé en oxydant l'iode par l'acide nitrique à 99,6 % montre que le corps obtenu est le nitrate basique de l'iode trivalent $IONO_3$ et non le sel neutre $I(NO_3)_3$.

Plusieurs descriptions d'un nitrate d'iode obtenu par l'action de l'acide nitrique à 99,6 % sur l'iode ont été données (1), (2), (3). Le degré d'oxydation de l'iode contenu dans ce composé a été trouvé égal à +3 par Kappeler. Aucune autre analyse n'a été effectuée sur ces corps. Seules des hypothèses différentes font que certains auteurs le considèrent comme le nitrate neutre de l'iode trivalent tandis que d'autres, par analogie avec les « sulfates de Millon », le considèrent comme le sel basique du nitrate d'iode $IONO_3$.

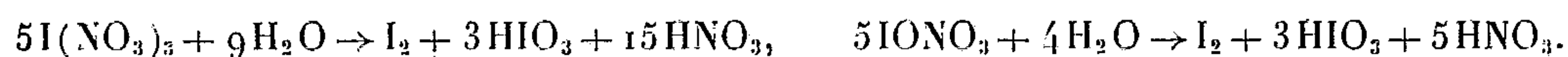
Notre étude a pour but de trancher cette question en déterminant s'il s'agit du sel neutre ou basique.

L'iode finement pulvérisé est agité avec 50 à 100 fois son poids d'acide nitrique à 99,6 %. L'acide nitrique clair au début, commence à se troubler au bout de 30 s environ et un précipité jaune très volumineux se forme peu à peu. Au bout de 10 à 15 mn la réaction est terminée. Le précipité est alors filtré sur verre fritté à l'abri de l'humidité.

Le précipité recueilli est imprégné d'acide nitrique, que nous n'avons pu complètement éliminer; l'acide nitrique attaque les solvants organiques et la chaleur produite détruit le nitrate.

En séchant le précipité sous vide sur de la soude en paillettes nous avons cependant diminué la quantité d'acide nitrique absorbée par le précipité.

Initialement nous avons supposé que la formule du corps était soit $I(NO_3)_3$, soit $IONO_3$. La décomposition par l'eau se faisait donc suivant l'une des deux équations :



$$5\,I(NO_3)_3 + 9\,H_2O \rightarrow I_2 + 3\,HIO_3 + 15\,HNO_3, \qquad 5\,IONO_3 + 4\,H_2O \rightarrow I_2 + 3\,HIO_3 + 5\,HNO_3.$$

Le rapport I_2/HIO_3 est le même dans les deux cas et a pour valeur 1/1,5 tandis que la quantité d'acide nitrique formée est trois fois plus forte pour le nitrate

(*) Séance du 8 mars 1954.

(1) Millon, *Ann. de Chimie*, (3), 12, 1844, p. 336.

(2) Kammerer, *Jour. fur Prak. Chem.*, (1), 83, 1861, p. 65.

(3) H. Kappeler, *Berich.*, 44, 1911, p. 3496.

neutre que pour le nitrate basique. En tenant compte du fait que l'acide nitrique solvant n'est pas complètement éliminé, nous devons trouver dans nos mesures, dans tous les cas plus d'acide nitrique que la quantité provenant de la décomposition du corps.

D'après les poids moléculaires des nitrates neutre et basique nous voyons que :

1 g de $I(NO_3)_3$ doit donner 0,1622 g d'iode libre, 0,3373 g d'acide iodique;

1 g de $IO(NO_3)$ doit donner 0,2477 g d'iode libre, 0,5141 g d'acide iodique.

Sur une prise d'essai (pesée par différence) nous avons

1° vérifié la valeur du rapport $(I_2/IO_3) = (1/1,5)$;

2° déterminé la quantité d'iode libérée, la quantité d'acide iodique et l'acidité de la solution.

D'après les équations de décomposition nous avons calculé qu'un centimètre cube d'iode libre correspond à 0,05123 g de $IONO_3$ et 0,07823 g de $I(NO_3)_3$.

Ces chiffres multipliés par le nombre de centimètres cubes d'iode 0,1 N obtenus par le dosage de l'iode libre, nous donneront le poids de $IONO_3$ ou de $I(NO_3)_3$ présents initialement.

D'autre part la quantité d'acide nitrique présente est calculée par différence entre l'acidité totale et la quantité d'acide iodique. Or nous avons vu que la quantité d'acide nitrique formée est trois fois plus forte pour le nitrate neutre que pour le nitrate basique.

Nous avons pensé, que dans le cas du sel basique, malgré la présence d'un peu d'acide nitrique absorbé, la totalité de l'acide nitrique dosée ne devrait pas dépasser celle correspondant à la décomposition du sel neutre. En effet pour dépasser cette quantité il faudrait que chaque molécule de nitrate basique absorbe plus de deux molécules d'acide nitrique. Dans les préparations mises sous vide sur soude en paillettes nous avons trouvé moins d'acide nitrique que celui correspondant à la décomposition du sel neutre.

Résultats : A 1,1627 g de prise d'essai correspondent : 18,6 cm^3 d'iode libre 0,1 N; 107,15 cm^3 d'acidité totale 0,1 N; 167,85 cm^3 d'acide iodique dosé par iodométrie (1/6 de molécule d'acide iodique correspond à 27,97 cm^3 d'acide iodique 0,1 N)

$$\frac{\text{iode libre}}{\text{acide iodique}} = \frac{1}{1,504} \qquad \left(\text{théorique } \frac{1}{1,5}\right)$$

Ce rapport montre bien qu'il s'agit d'iode trivalent.

Les quantités d'iode libre et d'acide iodique correspondent à 0,9529 g de $IONO_3$. L'acidité restante après déduction de l'acide iodique et de l'acide nitrique formés par 0,9529 g de $IONO_3$ représente 0,2059 g d'acide nitrique libre. La quantité initiale de nitrate d'iode telle qu'elle résulte de l'analyse augmentée de l'acide nitrique libre donnent 1,1588 g. Notre prise d'essai étant de 1,1627 g, la différence est de 0,0039 g ce qui est compatible avec les erreurs expérimentales.

Autres résultats :

Prise d'essai (en g).	La décomposition par l'eau donne en cm³ N/10			Rapport I/HIO_3.	$IONO_3$.	HNO_2.	$IONO_3$ + HNO_2.	Prise d'essai − ($IONO_3$ + HNO_3 dosés).
	I libre.	HIO_3.	Acidité.					
1,3405..	16,70	25,25	142,35	1/1,511	0,8555	0,4778	1,3303	0,0102
0,8256..	11,60	17,77	82,35	1/1,532	0,5943	0,2242	0,8185	0,0071
0,9926..	13,80	21,00	98,20	1/1,521	0,7070	0,2691	0,9761	0,0165

En conclusion : l'oxydation de l'iode par l'acide nitrique à 99,6 % conduit au sel basique du nitrate de l'iode trivalent $IONO_3$ et non au sel neutre $I(NO_3)_3$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Précisions sur quelques dérivés hydroxy-butyriques.* Note (*) de M. **René Rambaud** et Mlle **Suzanne Ducher**, présentée par M. Marcel Delépine.

Glattfeld ([1]) prépare l'hydroxy-3 butanolide par double décomposition entre CNK et le chloro-1 propanediol, opération suivie d'un traitement long et compliqué à la baryte puis à l'acide sulfurique. Il passe, le cas échéant, de l'hydroxy-olide au buténolide, par déshydratation à l'aide d'anhydride phosphorique, au sein du dioxane.

Il est possible de simplifier les opérations décrites par Glattfeld en substituant, à la baryte et à l'acide sulfurique, respectivement la soude et l'acide chlorhydrique. Un entraînement de l'ammoniac à chaud par un rapide courant d'air, deux ou trois filtrations, aisées, de seul chlorure de sodium, après concentration des eaux et addition d'alcool, sont d'une efficacité suffisante pour founir un jus brun, exempt d'acide minéral et distillable pratiquement sans résidu et sans décomposition. Le rendement en lactones brutes est élevé et celles-ci — l'hydroxylactone et l'olide éthylénique sont simultanément produites, avec prédominance de la première — sont séparées sans peine par rectification.

110 g de chloro-diol donnent, par exemple 75 g de distillat brut, séparable en 19,5 g d'énolide et 43 g d'hydroxy-lactone ($\rho = 23$ et 42 % ; Glattfeld : $\rho = 23$ et 28 %).

Le *dihydroxy*-3.4 *butane nitrile* ($C_4H_7O_2N$), intermédiaire évident entre les réactifs initiaux et les olides obtenus, peut s'isoler par extraction des eaux au perforateur à éther, avant tout traitement alcalin. Il n'avait pas encore été décrit. Liquide très soluble dans l'eau, peu dans l'éther, il bout à 161-163° sous 4 mm et ses constantes sont approximativement les suivantes : $d = 1,216$, $n = 1,468$ à 18° (RM 23,10 pour 23,54). Sa rectification parfaite n'a pu être

(*) Séance du 8 mars 1954.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3164.

réalisée en raison de sa haute température d'ébullition, et les dosages indiquent un léger défaut d'azote. Il fournit un dibenzoate cristallisé F 76,5° (analyse correcte pour C, H et N).

On ne retire des eaux qu'une fraction de nitrile, inférieure à la quantité théorique (13 à 21 g, au lieu de 50,5 g, soit $\rho = 25$ à 40 %). Une autre fraction ne peut échapper à l'hydrolyse au cours de la préparation. Elle s'est altérée en le sel d'ammonium du dihydroxy-3.4 butanoïque. Un traitement approprié, à la soude et à l'acide chlorhydrique, tel que celui auquel fait allusion le début de cette Note, en isole un mélange des deux lactones attendues, avec un rendement appréciable, qui accroît sensiblement le bilan de l'opération (9 à 21 g en lactones brutes au total, soit $\rho = 17$ à 41 %).

Les déshydratations, déjà réalisées par divers auteurs et nous-mêmes, soit sur les chloro-4 hydroxy-3 butanoates, soit sur l'hydroxy-3 butanolide, pouvaient laisser l'espoir d'atteindre, au départ du nitrile dihydroxylé soit un des nitriles hydroxy-crotoniques, soit une substance isomère (époxy-nitrile, nitrile-aldéhyde). Divers essais, faisant appel à SO_4H_2, P_2O_5, SiO_2, $MgCO_3$, dans des conditions variées, ne nous ont pas encore permis de conclure : une décomposition du produit organique semble constamment être le résultat essentiel; seuls, des volumes infimes de liquides distillent et leur complexité parait considérable. Il ne nous a pas été donné, en tous cas, d'y déceler la présence assurée du nitrile hydroxy-4 crotonique *trans* de Van Dormael [2].

Le *dihydroxy*-3.4 *butane amide* ($C_4H_9O_3N$), intermédiaire également entre le nitrile et l'acide 3.4-hydroxybutyrique n'est isolable à aucun stade de la préparation. Il ne nous a pas davantage été donné de l'obtenir par hydrolyse ménagée, à partir du nitrile. Par contre, la technique de Gäzi et Reichstein [3], appliquée à l'hydroxylactone nous y a aisément conduit. Il est cristallisé, très soluble dans l'eau et l'alcool, peu dans l'éther et fond à 89,5-90° (analyse correcte pour C, H et N).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'absorption ultraviolette des composés éthyléniques et acétyléniques.* Note [*] de M. **Panos Grammaticakis** et Mlle **Janine Chauvelier**, présentée par M. Marcel Delépine.

En vue de préciser les relations entre les absorptions dans l'ultraviolet moyen et le visible des composés éthyléniques et acétyléniques [1], nous avons mesuré l'absorption de certaines de ces substances. La présente Note contient quelques

---

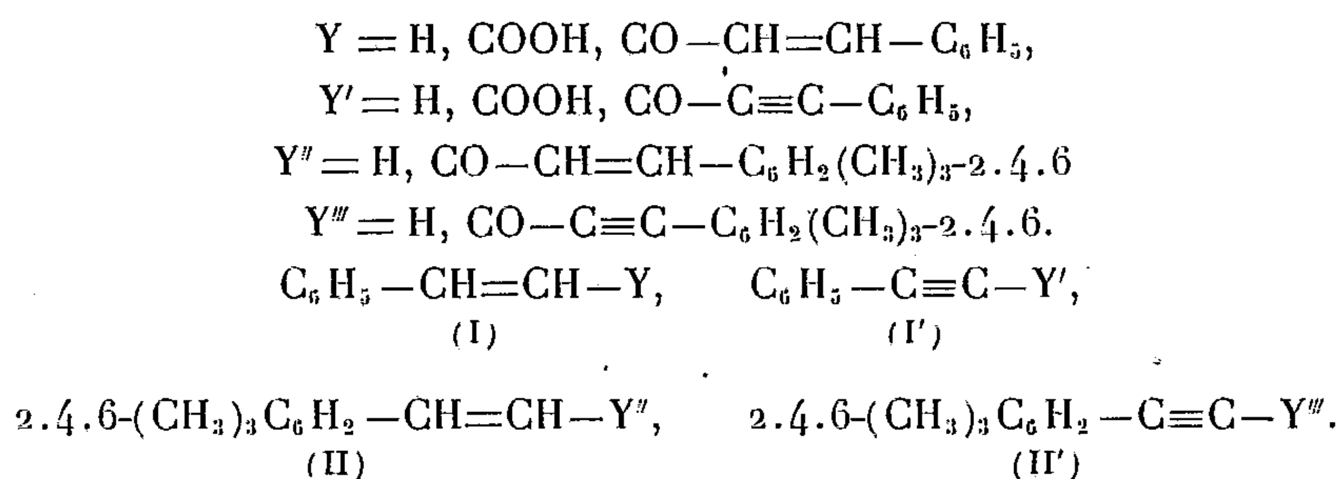
(2) *Mém. Acad. Roy. Belg.*, 20, fasc. 4, 1945.

(3) *Helv. Chem. Acta*, 20, 1298, 1937.

(*) Séance du 1er mars 1954.

(1) Ch. Prévost, P. Souchay et J. Chauvelier, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 715.

résultats de ces recherches concernant plus particulièrement des composés éthyléniques aromatiques de forme (I) et (II), et les composés acétyléniques correspondants (I′) et (II′) dans lesquels :



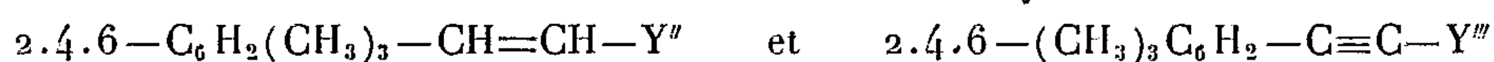
$$Y = H, COOH, CO-CH{=}CH-C_6H_5,$$
$$Y' = H, COOH, CO-C{\equiv}C-C_6H_5,$$
$$Y'' = H, CO-CH{=}CH-C_6H_2(CH_3)_3\text{-}2.4.6$$
$$Y''' = H, CO-C{\equiv}C-C_6H_2(CH_3)_3\text{-}2.4.6.$$
$$\underset{(I)}{C_6H_5-CH{=}CH-Y}, \qquad \underset{(I')}{C_6H_5-C{\equiv}C-Y'},$$
$$\underset{(II)}{2.4.6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2-CH{=}CH-Y''}, \qquad \underset{(II')}{2.4.6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2-C{\equiv}C-Y'''}.$$

Sur la figure 1 sont tracées les courbes des solutions alcooliques de : styrolène [2] (courbe 1, N/10, N/100, N/1 000), phénylacétylène (courbe 2 N/50, N/500, N/5 000), acide cinnamique [2] F 137° C (courbe 3, N/1 000, N/10 000), acide phénylpropiolique (courbe 4, N/100, N/1 000, N/10 000), dibenzylidèneacétone [3] (courbe 5, N/2 000, N/20 000) et *bis*-phénéthynylcétone (courbe 6, N/200, N/2 000, N/20 000).

La figure 2 donne les courbes des solutions alcooliques de : mésityléthylène (courbe 1, N/50, N/500, N/5 000), mésitylacétylène [4] (courbe 2, N/50, N/500, N/5 000), *bis*-mésityléthénylcétone [5] (courbe 3, N/1 000 et N/10 000) et *bis*-mésityléthynylcétone (courbe 4, N/2 000, N/20 000).

L'examen de ces courbes montre que le passage des composés éthyléniques : $C_6H_5-CH{=}CH-Y$ aux composés acétyléniques correspondants $C_6H_5-C{\equiv}C-Y'$, s'accompagne d'un effet batho- et hyper-chrome assez important, sans changement dans la forme des courbes.

Par contre, les courbes des substances correspondantes de forme :



$$2.4.6-C_6H_2(CH_3)_3-CH{=}CH-Y'' \quad \text{et} \quad 2.4.6-(CH_3)_3C_6H_2-C{\equiv}C-Y'''$$

sont voisines, ces dernières ayant leurs maxima d'absorption les plus intenses, plus forts et faiblement déplacés vers le visible par rapport aux éléments correspondants des premières.

---

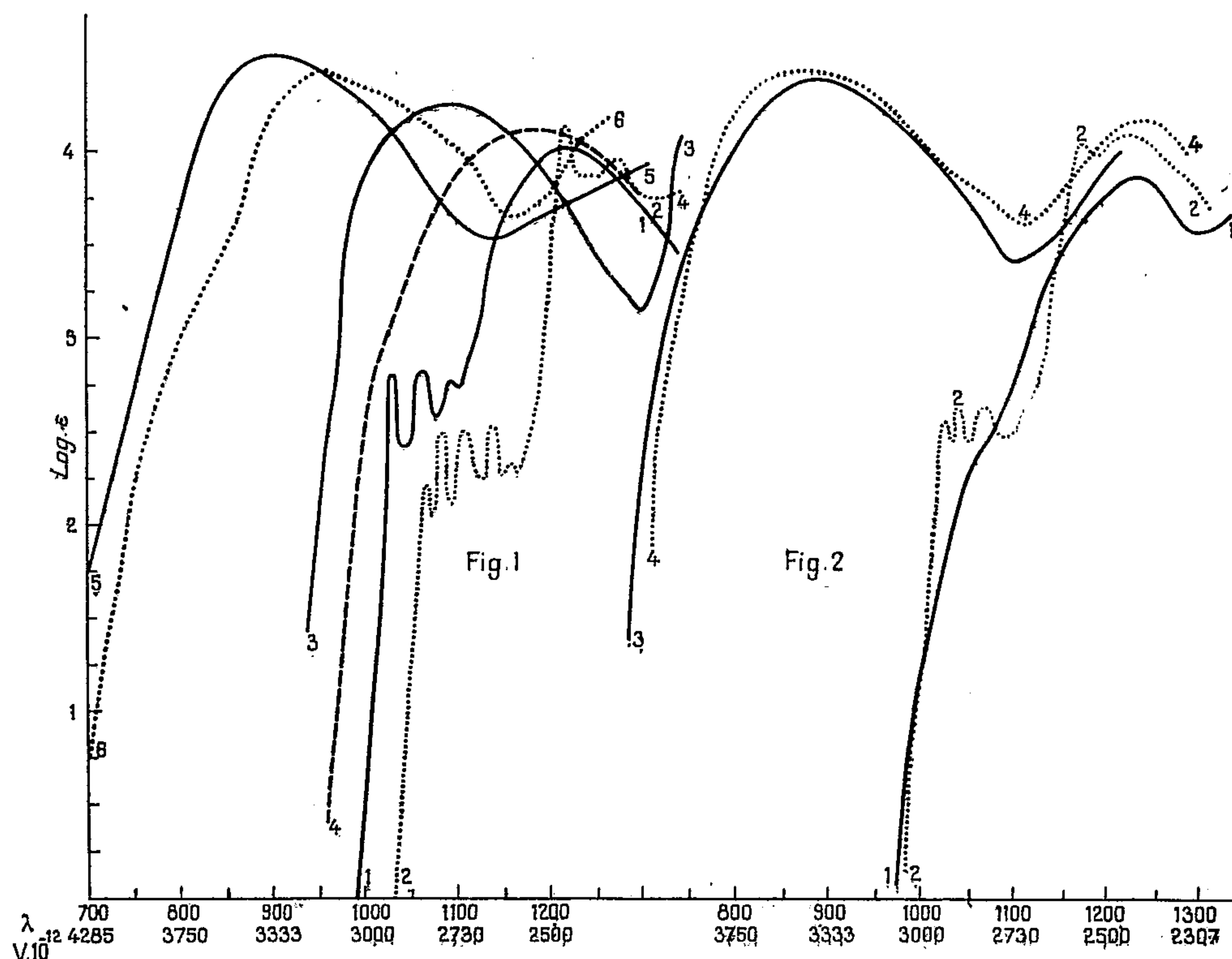
(2) GRIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, 2, p. 95-97.

(3) GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 865.

(4) Les bandes B les plus intenses du phénylacétylène et du mésitylacétylène sont doubles, tandis que les bandes correspondantes du phényléthylène et du mésityléthylène sont simples, dans les conditions expérimentales utilisées. Les énoncés sur les rapports spectraux entre ces composés, éthyléniques et acétyléniques ne sont évidemment valables que pour les éléments moyens de ces bandes doubles.

(5) Cette cétone (F 172° C) a été obtenue par traitement en milieu alcalin de l'acétone avec le mésitylaldéhyde, lui-même préparé par action de l'orthoformiate d'éthyle sur le bromure de mésitylmagnésium.

On peut rattacher cette différence du comportement spectral des substances des figures 1 et 2, au fait que l'orthométhylation (et, plus généralement, certaines orthosubstitutions) des phénylacétyléniques se traduit par un effet bathochrome et hyperchrome, tandis que l'orthométhylation des substances phényléthyléniques correspondantes produit un effet hypso- et hypo-chrome.



Il est du reste à remarquer que les différences entre les effets d'orthoalcoylation du phénylacétylène et du styrolène sont, dans une certaine mesure, analogues à celles observées entre les effets d'orthoalcoylation de l'azobenzène ([6]) et de certains dérivés azotés du benzaldéhyde [phénylhydrazone ([7]), etc.].

Il est à noter encore, que les rapports ci-dessus entre les absorptions des composés éthyléniques et acétyléniques correspondants peuvent être utilisés pour obtenir, dans certains cas, des indications sur les principaux caractères spectraux des substances acétyléniques à partir des caractères des composés éthyléniques correspondants ou des composés spectralement apparentés (dérivés azotés des arylaldéhydes, etc).

En résumé, les composés phényléthyléniques étudiés sont plus absorbants

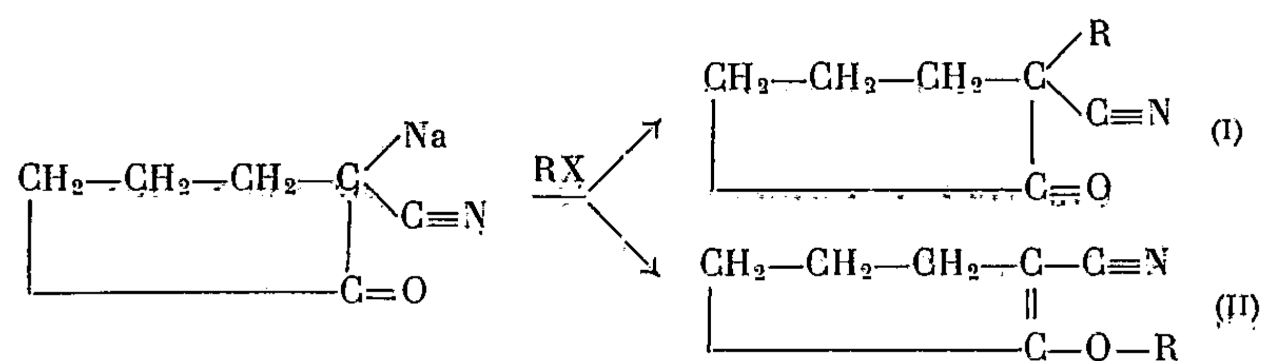
([6]) Grammaticakis, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 955.
([7]) Grammaticakis, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 970.

que les acétyléniques correspondants, exception faite pour les dérivés phényl-acétyléniques orthoalcoylés qui sont légèrement plus absorbants que les éthyléniques correspondants. Une étude du domaine de validité de ces résultats est en cours.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques réactions des alcoyl-2 cyano-2 cyclopentanones.* Note de M. **Lucien Gouin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcoyl-2 cyano-2 cyclopentanones sont hydrolysées par SO_4H_2 à 50 %, en donnant les cyclopentanones substituées. Traitées par NO_3H concentré, elles conduisent aux acides glutariques α-substitués, tandis que la soude les transforme en acides adipiques α-substitués.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons décrit quelques dérivés C-alcoylés de la cyano-2 cyclopentanone. Comme l'ont signalé Auwers et Enbergs ([2]), dans l'étude des dérivés de la cyano-2 cyclohexanone, les halogénures d'alcoyle réagissent sur le dérivé sodé de la cyano-2 cyclopentanone, en donnant un mélange, en proportions variables, de dérivés O- et C-alcoylés.



Nous avons constaté, suivant la nature de l'halogénure d'alcoyle mis en jeu, que la proportion du dérivé C-alcoylé croît avec la mobilité de l'halogène, avec sa masse moléculaire et avec la diminution du nombre d'atomes de C du radical substitué. Mais, de la ramification du radical, on ne peut encore tirer aucune loi générale.

Nous indiquons quelques proportions des dérivés C-alcoylés, dosés à l'aide d'une solution tétrachlorocarbonique de brôme.

RX.	Isomère (I) (%).	RX.	Isomère (I) (%).	RX.	Isomère (I) (%).
$I—CH_3$..........	98	–	–	–	–
$I—C_2H_5$..........	90	$Br—C_2H_5$.......	67	–	–
$I—C_4H_9n$.......	72	$Br—C_4H_9n$.....	60	–	–
–	–	–	–	$Cl—CH_2—C_6H_5$.	98

([1]) O. Riobé et L. Gouin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1889.

([2]) Auwers, *Ber. d. chem. Gesells*, 61, 1928, p. 415; Auwers et Enbergs, *Ber. d. chem. Gesells*, 65, 1932, p. 828.

En séparant les isomères O- et C-alcoylés par l'intermédiaire des semicarbazones, nous avons préparé :

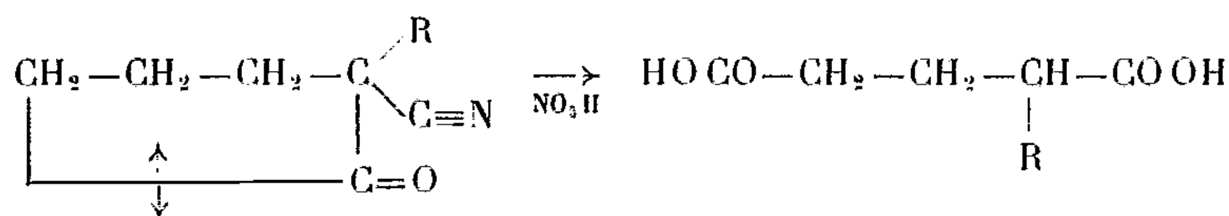
— la *semicarbazone* de *l'éthyl-2 cyano-2 cyclopentanone* ($C_9H_{14}N_4O$), F 233°, trouvé %, N 28,90; calculé %, N 28,86;

— la *semicarbazone* de *la benzyl-2 cyano-2 cyclopentanone* ($C_{14}H_{16}N_4O$), F 205°, trouvé %, N 21,80; calculé %, N 21,87.

Le groupement —C≡N des dérivés de la cyano-2 cyclopentanone, comme celui de tous les nitriles β-cétoniques, est difficilement hydrolysable (³); cependant, en chauffant ces dérivés pendant 10 h, au bain-marie bouillant, avec un grand excès d'acide sulfurique à 50 %, nous avons isolé les alcoyl-2 cyclopentanones, avec des rendements moyens de 60 %, et identifié leurs semicarbazones. Les constantes trouvées sont en accord avec celles données par les auteurs, à l'exception du point de fusion de la semicarbazone de la cyclopentanone.

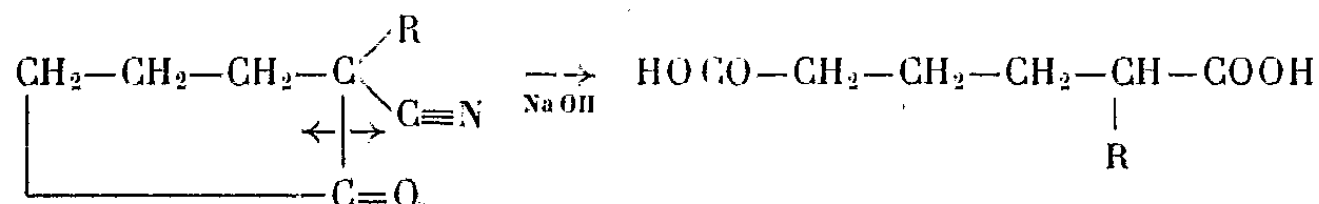
R.	$É_{760}$ (°C).	Point de fusion des semicarbazones (°C). Trouvé.	Littérature.
H	128-129	224	217
CH_3	139-140	188 (déc.)	187,2 (déc.)
C_2H_5	159-160	188	187

Les alcoyl-2 cyano-2 cyclopentanones chauffées avec NO_3H concentré bouillant, conduisent, avec des rendements de 90 %, aux acides glutariques α-substitués.



Nous avons ainsi isolé, après évaporation de l'acide nitrique, l'acide glutarique (R = H) F 97°, et l'acide α-méthylglutarique (R = CH_3) F 78°.

En traitant les alcoyl-2 cyano-2 cyclopentanones par un gros excès d'une solution de soude environ 12 N, jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac, on précipite, après acidification, les acides adipiques α-substitués avec des rendements quantitatifs. Cette propriété a été indiquée pour les nitriles β-cétoniques (³).



(³) WALTHER et SCHICKLER, *J. prakt. Chem.*, 55, 1897, p. 305.

Nous avons ainsi identifié : l'acide adipique ($R=H$) F 150°, l'acide α-méthyl-adipique ($R=CH_3$) F 62°; l'acide α-allyladipique ($R=CH_2-CH=CH_2$) F 59° et l'acide α-benzyladipique ($R=CH_2-C_6H_5$) F 117°, dont les constantes sont en bon accord avec celles données dans la littérature.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des cyclanones avec le formaldéhyde.*

Note de MM. **Jean Colonge**, **Jacques Dreux** et **Henri Delplace**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans certaines conditions, les cyclanones se condensent avec le formaldéhyde pour donner des δ-dicétones. La constitution et les propriétés de la dicétone dérivée de la cyclohexanone sont examinées.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons signalé que le formaldéhyde (utilisé sous forme de « trioxyméthylène ») réagit sur les cétones aliphatiques du type $R.CH_2.CO.CH_3$ en donnant des cyclohexénones substituées par suite de la déshydratation de la δ-dicétone devant intermédiairement se former, mais non isolée jusqu'ici.

Désirant étendre cette réaction aux cyclanones, nous avons constaté qu'en traitant la cyclopentanone, la cyclohexanone et la *p*-méthyl-cyclohexanone par le trioxyméthylène, en présence de potasse méthyl-alcoolique, nous obtenions les δ-cétones bicycliques correspondantes (I), (II), (III), ce qui est en accord avec l'observation de Décombe ([2]) sur la réaction du formol avec l'α-tétralone.

Nous avons aussi reconnu que la cyclohexanone réagit sur l'*o*-méthylolcyclohexanone (IV), cétol résultant de la condensation du trioxyméthylène sur la cyclohexanone, pour donner également le *dicyclohexylone*-2.2′ *méthane* (II); le mécanisme de formation des δ-dicétones est ainsi établi.

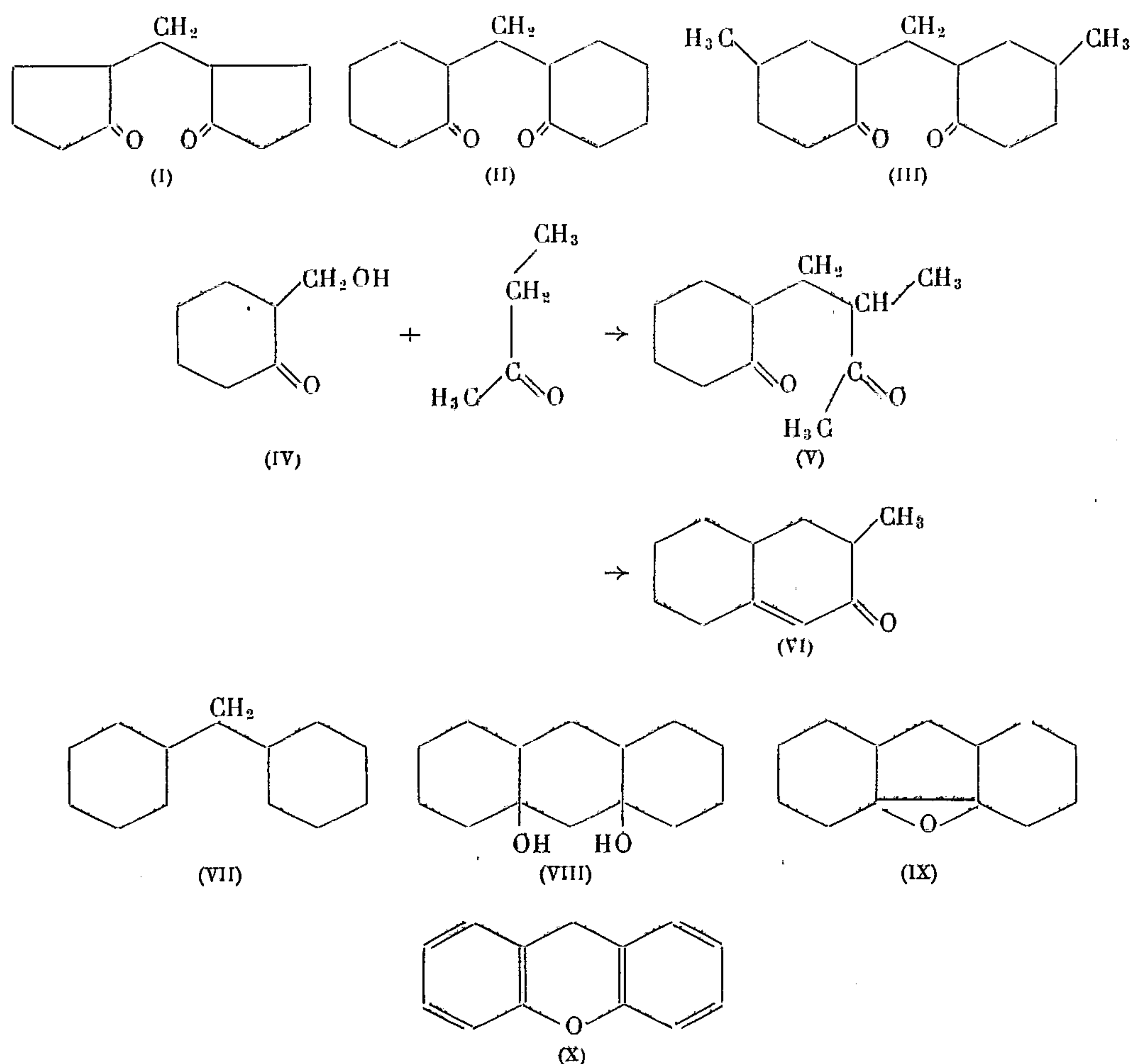
Par contre, en condensant l'*o*-méthylolcyclohexanone (IV) avec la méthyl-éthylcétone, la δ-dicétone (V) n'est pas isolable et l'on obtient directement son produit de déshydratation la *méthyl*-3 *octahydronaphtalène one*-2 (VI), identique à celle formée par action de la cyclohexanone sur la méthyl-2 butène-1 one-3 ([3]).

La constitution de la cétone (II) est établie par sa réduction en *dicyclohexylméthane* (VII); l'hydrogénation de (II), sur nickel Raney, conduit non pas au δ-glycol bisecondaire, mais à un α-glycol bitertiaire le *dihydroxy*-11.12 *dodécahydrofluorène* (VIII).

Le glycol (VIII) se déshydrate facilement en *époxy*-11.12 *dodécahydrofluorène* (IX), réhydratable en deux α-glycols bitertiaires isomères dont l'un est

(1) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1504.
(2) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1991.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 47.

identique à (VIII); ces deux glycols sont probablement des isomères baeyériens. L'époxyde (IX) est déshydrogéné par chauffage avec du soufre en *xanthène* (X).



Méthylol-2 cyclohexanone-1 $C_7H_{12}O$ (IV). — Se forme avec un rendement de 60 % ; liquide, $É_{4,5}$ 87°; d_4^{19} 1,070; n_D^{19} 1,4780. *Semicarbazone*, F 144°.

Dicyclohexylone-2.2' méthane $C_{13}H_{20}O_2$ (II). — Rdt 68 % ; solide, F 58° (éther de pétrole). *Disemicarbazone*, F 223°. *Dioxime*, F 150° (alcool à 60 %).

Dicyclohexylméthane (VII). — La cétone (II) est transformée en dihydrazone qui est décomposée en présence de potasse dans le triéthylèneglycol selon Huang et Milon ([4]). Liquide, $É_{755}$ 245-248°; d_4^{18} 0,882; n_D^{18} 1,4785.

Dihydroxy-11.12 dodécahydrofluorène $C_{13}H_{22}O_2$ (VIII). — Solide, F 138°; (alcool à 80 %).

([4]) *J. Amer. Chim. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

Époxy-11.12 *dodécahydrofluorène* $C_{13}H_{18}O$ (IX). — Déshydratation de (VIII) par l'acide phosphorique; liquide, $É_{18}$ 140-141°; $d_4^{25,5}$ 1,012; $n_D^{25,5}$ 1,5160. En présence d'eau, d'acétone (solvant) et d'une trace d'acide sulfurique conduit à deux glycols cristallisés isomères dont l'un F 138° identique à (VIII), l'autre F 121° et dans les proportions de huit parties du premier pour une partie du second.

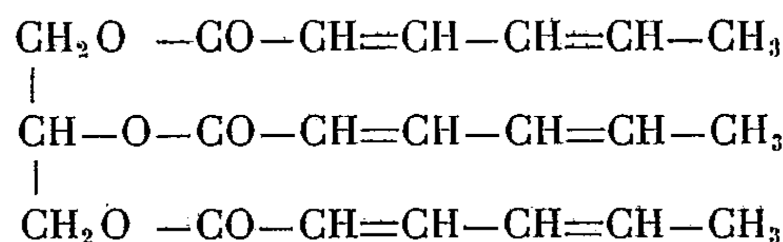
Xanthène (X). — L'époxyde (IX) est chauffé avec la quantité théorique de soufre entre 200 et 230° pendant 8 h, puis on distille en recueillant entre 130 et 150° sous 10 mm. Le distillat solide est recristallisé dans l'alcool. Solide, F 101°,5.

Les détails et résultats analytiques seront publiés dans un autre recueil.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de triesters d'acides gras à doubles liaisons conjuguées*. Note de M. **Pierre Sigwalt**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Ce travail a pour but de préparer des esters non saturés purs, modèles simples de ceux qui existent dans les huiles siccatives, en vue de l'étude de leur polymérisation.

Trisorbate de glycérol ($C_{21}H_{26}O_6$).



L'estérification directe du glycérol échoue par suite d'une polymérisation rapide de l'acide sorbique à la température où la réaction commence ([1]). L'ester a été préparé à partir du chlorure d'acide, en présence de pyridine qui, fixant l'acide chlorhydrique libéré, protège les doubles liaisons. La réaction doit être effectuée sur une solution homogène refroidie et en atmosphère d'azote.

L'acide sorbique a été préparé à partir du crotonaldéhyde et de l'acide malonique ([2]) et le chlorure par action du pentachlorure de phosphore sur l'acide ([3]).

A une solution de 0,10 mol/g de glycérol dans 40 cm³ de pyridine et 150 cm³ de tétrahydrofuranne, on ajoute progressivement en agitant vigoureusement 0,45 mol de chlorure de sorbyle (excès 50 %) à la température d'environ 0°.

(1) Drinberg et Blagouravova, *J. chim. Org. U.R.S.S.*, 7, 1940, p. 388.

(2) Allen et Van Allan, *Org. Syntheses*, 24, 1944, p. 92.

(3) Doebner et Wolff, *Ber.*, 34, 1901, p. 2221.

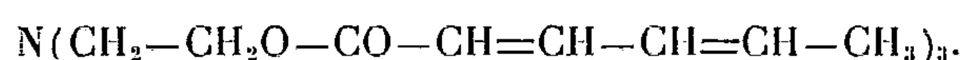
Après avoir agité environ 5 heures, le complexe chlorure d'acide-pyridine en excès est détruit par 1000 cm^3 d'eau et le mélange est extrait à l'éther.

Une évaporation suivie d'une cristallisation sépare une partie du chlorhydrate et du sorbate de pyridine présents. Le filtrat est alors évaporé complètement. L'acide sorbique et les sels restants, ainsi que divers dérivés chlorés, sont éliminés par distillation à 110° sous 1/100 mm Hg. L'extraction à l'éther du résidu provenant d'une polymérisation partielle permet d'obtenir un mélange de di et surtout de trisorbate monomères avec quelques dérivés chlorés.

Le trisorbate, cire jaune clair, peut être séparé par chromatographies successives de la solution éthérée.

	Indice de Saponification. (I. S.).	Indice d'acide (I. A.).	Indice d'ester (I. E.).	C.	H.
Théorie $C_{21}H_{26}O_6$	449	0	449	67,4	6,95
Trouvé	449	1	448	67,4	7,09

Trisorbate de triéthanolamine $C_{24}H_{33}O_6N$:


$$N(CH_2-CH_2O-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3)_3.$$

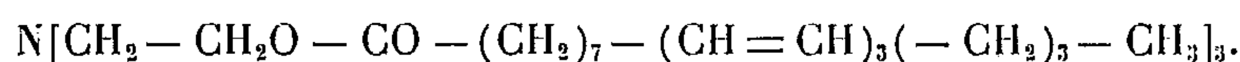
Il a été préparé suivant une méthode analogue à celle déjà employée par nous pour la préparation du triméthacrylate de triéthanolamine (4).

Une solution de 1/10e de molécule-gramme de triéthanolamine dans 100 cm^3 de tétrahydrofuranne, refroidie dans de la glace, est traitée par 1/10e de molécule-gramme de chlorure de sorbyle. Des cristaux blancs du chlorhydrate de monosorbate de triéthanolamine se forment avec un fort dégagement de chaleur. On envoie ensuite un courant d'ammoniac sec en continuant à refroidir. L'acide chlorhydrique est progressivement déplacé de son sel de triéthanolamine. Au bout de 1 h environ, il s'est formé une suspension de chlorure d'ammonium dans une solution de monosorbate. Après essorage, la même opération est reprise sur le monosorbate, ce qui donne le disorbate; une troisième opération conduit finalement au trisorbate.

Le produit impur, recristallisé plusieurs fois dans la tétrahydrofuranne ou l'acétone, donne des cristaux blancs. F 49° 2-49° 5.

	I. S.	I. A.	I. E.	C.	H.	N.
Théorie $C_{24}H_{33}O_6N$	390	0	390	66,85	7,65	3,25
Trouvé	390	0	390	66,85	7,72	3,24

Triéléostéarate de triéthanolamine — $C_{60}H_{99}O_6N$:


$$N[CH_2-CH_2O-CO-(CH_2)_7-(CH=CH)_3(-CH_2)_3-CH_3]_3.$$

(4) P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2294.

Il a été obtenu par estérification directe de la triéthanolamine sous pression réduite, à température inférieure à 200° pour éviter la polymérisation de l'acide éléostéarique. L'acide α-éléostéarique a été préparé par saponification de l'huile de bois de Chine et recristallisé plusieurs fois jusqu'à pureté ([5]).

Le mélange des quantités correspondantes d'acide et de triéthanolamine (avec excès d'acide de 2 à 3 %), est chauffé sous pression de 5 mm de Hg dans un faible courant d'azote pur pour éliminer toute trace d'oxygène, jusqu'à ce que la quantité théorique d'eau ait été recueillie dans des pièges à neige carbonique.

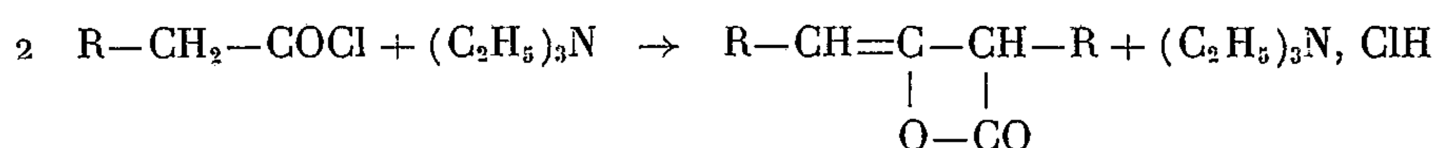
Il ne faut pas chauffer rapidement à trop haute température pour éviter la distillation de l'acide libre. On peut chauffer successivement par exemple 1 h à 160°, puis 2 h à 180°, 1 h à 190° et pour finir 1/2 h à 200°. Le savon de triéthanolamine qui se forme au début se transpose ensuite en ester avec élimination d'eau. On obtient une huile transparente jaune clair, qui s'oxyde rapidement à l'air. Elle est purifiée par cristallisations dans l'acétone à —50°, ou mieux par chromatographie sur alumine.

	I. S.	I. A.	I. E.	C.	H.	N.
Théorie $C_{60}H_{99}O_6N$	181	0	181	77,50	10,65	1,51
Trouvé	181	0	181	77,52	10,90	1,68

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et le dosage des dimères de cétènes dérivés des acides aliphatiques normaux à longue chaîne.* Note de M. **Salomon Piekarski**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Préparation des dimères de cétènes dérivés des acides caprylique, laurique, myristique et palmitique; étude de la fixation des amines primaires par ceux-ci et mise au point d'une méthode de dosage des dimères de cétènes par réaction avec l'éthylamine.

Les cétènes dimérisés ont été préparés par action de la triéthylamine sur un chlorure d'acide ([1])



$$2\ R-CH_2-COCl + (C_2H_5)_3N \rightarrow R-CH=C-CH-R + (C_2H_5)_3N, ClH$$
(avec O—CO reliant les deux carbones centraux)

en adoptant pour le dicétène, la structure en β-lactone ([2]), ([3]), ([4]). En appliquant les techniques indiquées dans la littérature, l'expérience nous a montré que les rendements obtenus étaient faibles. Pour les améliorer, nous avons dû mettre au point une nouvelle technique et réaliser un appareil permettant de

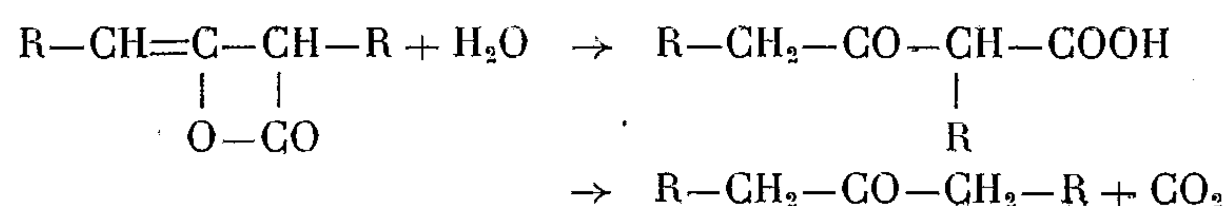
([5]) Thomas et Thomson, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 898.

([1]) J. Sauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2444.
([2]) R. Wear, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2390.
([3]) Hurd et Blanchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 893.
([4]) C. Hill, L. Haynes et M. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3423.

préparer et extraire les dicétènes en circuit fermé de façon à éviter toute hydrolyse.

La réaction devant être effectuée en milieu anhydre, nous avons utilisé exclusivement des solvants séchés sur sodium.

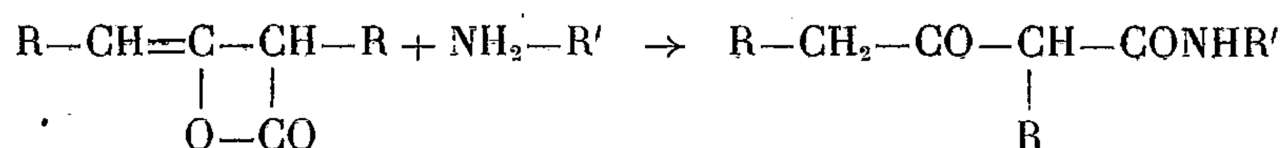
On opère en ajoutant progressivement la triéthylamine au chlorure d'acide en solution dans l'éther, puis en maintenant quelque temps à l'ébullition ; le chlorhydrate de triéthylamine formé est filtré et lavé en semi-continu et la solution éthérée est évaporée. Le dimère de cétène ainsi obtenu, qui peut être recristallisé dans l'hexane, est en général assez pur pour être utilisé directement. Ainsi dans le cas du décylcétène dimérisé, préparé à partir d'acide laurique, on obtient de 81,5 à 89,7 % de dicétène, le reste étant formé d'un corps rouge brun provenant d'une polymérisation probable et surtout de laurone résultant de la réaction :



De même, dans le cas du dimère de tétradécylcétène, on en obtient 71,1 %. Ce composé non encore décrit fond à 54-56°.

Nous avons préparé par cette méthode, les dicétènes dérivés des acides caprylique, laurique, myristique et palmitique.

Ce sont des corps très réactifs ; en particulier, ils réagissent sur les amines primaires pour donner un amide β-cétonique, selon la réaction supposée :



Toutefois, cette réaction a été très peu étudiée ; c'est pourquoi nous l'avons appliquée à divers dimères de cétènes. Ainsi, dans le cas du décylcétène dimérisé, ($R=C_{10}H_{21}$), on obtient les corps suivants

R′.	Amine.	F(°C).
C_2H_5	éthylamine	92,7-93,3
C_6H_4—CH_3	*p*-toluidine	96,2-97,0
C_6H_4—CH_3	*m*-toluidine	69,5-70,5
C_6H_4—O—CH_3	*p*-anisidine	104,5-105,5
$C_{10}H_7$	α-naphtylamine	67,5-69,0
$C_{10}H_7$	β-naphtylamine	98,0-99,0

En particulier, nous avons constaté que la réaction avec l'éthylamine était susceptible d'être utilisée pour le dosage de ces dicétènes alors qu'aucune méthode de dosage de ces corps n'était connue. On détermine par pesée la quantité d'amine fixée par un poids connu de cétène dimère, selon le mode opératoire suivant :

Dans un flacon d'Erlenmeyer de 50 cm, séché et taré, on pèse 0,4 à 1 g de produit. La prise est dissoute dans 20 à 35 cm d'hexane ou d'éther anhydres et l'on ajoute un excès d'éthylamine anhydre. La réaction s'effectue à température ambiante. Le solvant et l'amine en excès sont chassés par distillation et le précipité est séché pendant 45 mn à l'étuve à 105-110°. La différence de poids, qui est de l'ordre de 40 mg, oblige à faire des pesées à 0,02 mg près pour avoir une précision suffisante. De l'augmentation de poids et de la masse moléculaire de l'acide de départ, on déduit la teneur en dimère de cétène.

Ainsi à titre d'exemple, avec un échantillon de dimère de décylcétène impur, nous avons obtenu successivement les pourcentages suivants, en produit pur : 46,9, 46,8, 46,7, 47,1 et 47,0.

Une méthode analogue peut être employée en utilisant, comme amine, l'ammoniac gazeux anhydre. Sur le même échantillon que précédemment, on obtient les pourcentages de dicétène de 47,2, 46,7 et 47,1 en utilisant l'augmentation de poids comme méthode de mesure, et 46,5 % en dosant l'azote par la méthode de Kjeldahl.

Les amines de masse moléculaire plus élevée, se prêtent plus difficilement à des dosages, probablement par suite des difficultés que l'on rencontre pour éliminer l'excès de réactif. C'est pourquoi, la meilleure méthode est celle utilisant l'éthylamine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Processus d'élimination des atomes de brome des polybromocyclohexanes*. Note de M. **André Rio**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Les propriétés des dérivés mono- et dibromés du cyclohexane et du cyclohexène ont permis d'interpréter les comportements qualitatif et quantitatif des dérivés tribromés vis-à-vis des agents alcalins et de l'iodure de sodium à 70° (1).
En s'appuyant encore sur ces propriétés qui sont liées d'une part à l'élimination *trans* préférentielle, d'autre part à la mobilité des substituants polaires vis-à-vis de la soude, nous avons tenté d'expliquer également les réactions des dérivés tétrabromés.

Avant d'exposer nos résultats nous donnerons quelques indications sur divers phénomènes de transposition. En ce qui concerne les dérivés 1.2.3-tribromés,

(1) R. Cornubert et A. Rio, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 867.

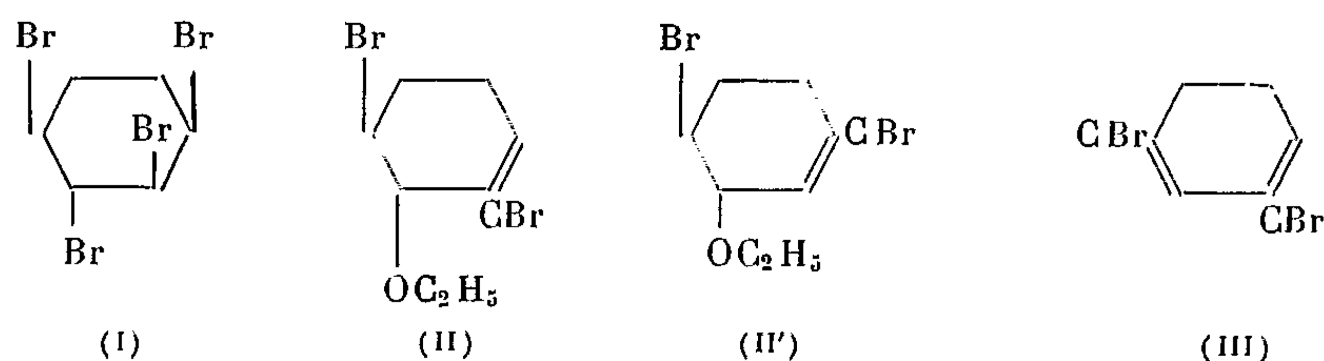
l'addition du brome sur le bromo-1-cyclohexène-2 conduit à froid à un mélange qui, par refroidissement prolongé, fait isoler un corps F 51°; le dosage à la soude accuse une teneur de 60 % en cette substance. Si, par contre, on distille le mélange ($É_{12}$ 135°), on note une transposition qui, au bout de 3 h engendre un produit contenant 95 % d'un stéréoisomère qui paraît liquide.

Quant aux dérivés 1.2.4-tribromés il est possible d'en isoler deux isomères, l'un F 36° qui domine nettement, l'autre F 93°, ces deux isomères se mettant en équilibre à 200° en un mélange F 28-30°. De même chez les dérivés 1.2.3.4-tétrabromés l'isomère F 145° soit par action de la chaleur, soit même à froid sous l'influence du bromure d'aluminium se transpose en l'isomère F 92°. Chez les dérivés 1.2.4.5-tétrabromés, le chauffage à 200° du corps F 190° conduit à un isomère se décomposant aux environs de 230°.

Dérivés 1.2.3.4-tétrabromés. — Les trois isomères F 92°, 145° et 156° agissent d'une façon pratiquement identique sur l'iodure de sodium.

Le *dérivé* F 145° réagit lentement avec la soude, ce qui confirme la configuration totalement *trans* et équatoriale déjà accordée à ce corps par W. Lund [2] et par Riemschneider [3] sur d'autres bases.

Avec la soude l'*isomère* F 92° élimine instantanément 63 % de brome, puis lentement environ 12 %. L'action d'une quantité limitée de soude a permis d'isoler comme produits intermédiaires : 1° un éthoxydibromocyclohexène qui serait II ou II' et paraît conduire au bromobenzène, et 2° un dibromocyclohexadiène III, corps peu stable dont la décomposition a engendré le bromobenzène ce qui correspond à la partie aplatie de la courbe fournie par le dérivé F 92°.



Nous ne pouvons préciser l'ordre de création de ces corps. D'après ces résultats, confirmés par l'action de l'acétate de potassium, cette substance F 92°, comporte un groupe 1.2 dibromé en position *trans* et un groupe 3.4 en position *cis*, les substituants en 2 et 3 seraient eux-mêmes en position *trans* (I).

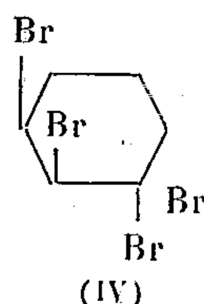
L'*isomère intransposable* F 156°, élimine instantanément 68 % de brome avec la soude, puis la réaction s'arrête. Ce nombre révèle deux mécanismes simultanés dont l'un conduit au bromobenzène, et l'autre vraisemblablement à un 1.4-dibromocyclohexadiène 1.3 (V) stable à la soude, ce qui impliquerait

---

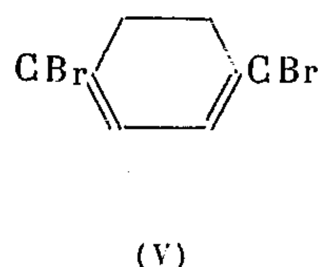
([2]) *Acta chimica Scandinavica*, 4, 1950, p. 1109.

([3]) *Lieb. Ann.*, 576, 1952, p. 94.

deux groupes dibromés 1.2 et 3.4 *cis*; les atomes 2 et 3 seraient en position *trans* (IV).



(IV)



(V)

Dérivés 1.2.4.5-*tétrabromés*. — L'*isomère* F 190° renferme des groupes 1.2 et 4.5 dibromés qui, d'après l'action de l'acétate de potassium sont en position *trans*; l'action rapide de la soude jusqu'à élimination de 80 % du brome avec arrêt de la réaction à ce moment, montre que l'un des groupes dibromés pourrait être bipolaire. Ce nombre indique que plusieurs mécanismes sont engagés; le bromobenzène a pu être caractérisé.

L'*isomère se décomposant aux environs de* 230° réagit rapidement avec la soude; quant à l'action de l'iodure de sodium, elle se place entre celle du 1.2-dibromocyclohexane *trans* et celle du dérivé F 190°. La très faible quantité de matière dont nous disposions nous a empêché de faire des expériences sur l'élimination progressive des atomes de brome; les précédentes courbes font penser cependant que le corps ici étudié renfermerait un groupe dibromé *cis* en 1.2 et un groupe *trans* en 4.5.

Dérivés 1.2.3.4.5-*penta- et* 1.2.3.4.5.6-*hexabromés*. — Un *pentabromocyclohexane* F 150° a été obtenu par fixation de brome sur le 1.2.3-tribromocyclohexène-4 préparé lui-même par action de la N-bromosuccinimide sur le 1.2-dibromocyclohexène-4.

Trois *hexabromocyclohexanes* F 225° (α), et F 170° (ce dernier semblant n'avoir jamais été décrit), le troisième (β) se décomposant aux environs de 250°, ont été retirés du produit brut de la fixation photochimique du brome sur le benzène.

Ces quatre substances ont été caractérisées par leurs vitesses de réaction soit avec l'iodure de sodium, soit avec la pyridine à 70°; avec la soude les réactions sont instantanées. Ces données ne permettent malheureusement pas de dégager des conclusions même provisoires; de l'action lente du dérivé β sur la pyridine on peut simplement dire qu'il est possible que ce corps ait une structure totalement *trans*.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Maille et groupe infini du* $Cl_2Mn, 4H_2O$.

Note de M. **Claude Delain**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le chlorure de manganèse tétrahydraté cristallise dans l'holœdrie du système monoclinique. Les échantillons que nous avons observés présentent l'axe

de zone [001] avec les faces {100} dominantes. Sur un échantillon de grosse taille nous avons également relevé les traces (010) et (001).

Nos clichés ont été pris avec les radiations K_α du fer, de longueur d'onde moyenne 1,937 Å, car le seuil d'absorption du manganèse se situe à 1,895 Å. En raison de la présence des atomes de chlore le coefficient d'absorption pour les raies K_α du cuivre n'est guère plus élevé que pour celles du fer (240 contre 195), mais ces dernières évitent une forte fluorescence du manganèse. Nous n'avons pas filtré le faisceau incident car la radiation K_β, du fer 1,756 Å est suffisamment absorbée par le cristal.

Les paramètres de la maille ont été déterminés graphiquement sur des clichés de Weissenberg et de cristal tournant. Les résultats se recoupent à 1 % près environ.

L'angle β a été mesuré sur un cliché de Weissenberg d'axe de rotation *oy* limité aux réflexions *hol*. Pour cela, nous avons pointé au comparateur les droites du cliché correspondant aux axes OX* et OZ* du réseau réciproque.

Les valeurs obtenues sont :

$$\left.\begin{array}{l} a = 11{,}9\ \text{Å} \\ b = 9{,}55\ \text{Å} \\ c = 6{,}15\ \text{Å} \end{array}\right\} \beta = 111^\circ.$$

La densité du chlorure de manganèse étant $\rho = 2{,}01$ g/cm³ il y a 4 mol de $MnCl_2, 4H_2O$ par maille.

Sur un cliché de cristal tournant d'axe *oy*, nous avons noté les réflexions de type général, telles que celles données par les plans d'indices 213, 313, 513, 613, 223, 423, ... Le réseau est donc primitif dans le système d'axes choisi ici.

Le groupe infini présente un plan de glissement : sur le cliché *hol* nous n'avons en effet relevé que les lignes correspondant à *h* pair : $\bar{6}01$, $\bar{4}01$, $\bar{2}01$, 001, 201, 401, 601, 801 et 1001, et sur le cliché *hko* seuls 200, 400, 600 ont pu être relevés malgré la présence de lignes comme 1 *ko*, 3 *ko*, 5 *ko*, etc.

Sur le cliché *hko* également nous n'avons pu relever que les spots 020, 040, 060 et 080 alors que les lignes *h* 10, *h* 30, *h* 50, *h* 70 et *h* 90 existent également, mais présentent une absence systématique de taches de diffraction pour $h = 0$. L'axe binaire est donc hélicoïdal, ce qui nous conduit pour le chlorure de manganèse au groupe infini $P\,2_1/a = C_{2h}^5$.

GÉOLOGIE. — *La position géologique des ophiolites dans les Préalpes.* Note de M. **Felice Jaffé**, transmise par M. Paul Fallot.

L'étude détaillée des ophiolites dans la région du plateau des Gets (Chablais, Haute-Savoie), a fourni les principaux résultats suivants :

1. Les coulées sous-marines du Vuargne, découvertes par J. W. Schroeder en 1939, emballées dans du flysch et qui surmontent les formations de la Brèche supérieure (d'âge Jurassique supérieur-Néocomien), sont en position renversée, comme l'atteste clairement la forme des coussins qui les constituent. Le flysch qui les englobe diffère passablement du flysch de la nappe de la Brèche.

2. La grande lame de la Rosière, surmontant aussi les formations de la Brèche supérieure, est composée de trois roches intimement liées entre elles, comme les observations en plaque mince le prouvent. Sur un granite leucocrate, passant progressivement à une arkose, reposent par transgression des calcaires fins, gris, compacts, parfois bréchiques et par endroits pseudo-oolithiques, à coprolites de Crustacés que l'on peut attribuer à l'espèce *Coprolithus salevensis*, d'âge Jurassique supérieur ([1]). Ces calcaires ne sont conservés qu'en petits lambeaux, et il est vraisemblable que l'on se trouve en présence d'une formation plus puissante à l'origine, mais fortement érodée. Au-dessus de ces calcaires on retrouve des brèches diabasiques, dérivant de l'éclatement de coulées sous-marines. Cette lame, dont les éléments ont été décrits plus haut dans l'ordre stratigraphique, est en position renversée.

3. Étroitement associés aux ophiolites du Crêt (Morzine) ([2]), j'ai découvert des calcaires marneux où le Professeur M. Reichel, de l'Université de Bâle, a reconnu *Globotruncana apenninica* O. Renz et *Globotruncana stephani* Gandolfi, non remaniées, d'âge Cénomanien supérieur. L'existence, dans cette région, de formations datées appartenant à la base du Crétacé supérieur ne manquera pas de surprendre, le Crétacé supérieur de la nappe de la Brèche débutant, là où il est connu, par une transgression d'âge Maestrichtien.

4. Enfin, j'ai découvert des conglomérats à éléments ophiolitiques, granitiques et sédimentaires dans un ciment calcaire. Les éléments sédimentaires et le ciment ne peuvent être comparés d'aucune façon avec les termes connus de la nappe de la Brèche. Pour expliquer la formation de ces conglomérats il semble donc qu'on doive admettre l'existence d'une zone sédimentaire différente de celle de la nappe de la Brèche et indépendante de celle-ci.

Après avoir été longtemps attribuées à la nappe de la Simme, les ophiolites des Préalpes ont été rattachées à la nappe de la Brèche dans leur presque totalité. En 1945 H. Grunau rattache encore à la nappe de la Simme le petit massif diabasique du Jaun Pass (Préalpes Romandes). Son appartenance à cette nappe nous semble uniquement apparente.

([1]) Ed. Paréjas, *Arch. Sc. de Genève*, 1948, p. 512.

([2]) M. Vuagnat et Felice Jaffé, *Arch. Sc. de Genève*, 1954 (sous presse).

D'après la Thèse de J. Klaus (1953), il semble qu'il est simplement posé sur deux formations de la nappe de la Simme : le haut de la série de la Manche et le bas de la série de la Mocausa (type Hundsrück), mais il n'est jamais intercalé entre ces deux séries, avec lesquelles il ne possède du reste aucun terme de passage.

Toutefois une troisième hypothèse, entrevue déjà en 1905 par G. Steinmann, reste possible. D'après cet auteur, les ophiolites des Préalpes constitueraient une unité tectonique supérieure, tout à fait autonome, posée sur le dos des nappes sous-jacentes. Cette hypothèse a du reste toujours été défendue par R. Staub. Il est d'ailleurs possible que cette unité, presque entièrement érodée, soit prise partiellement dans le flysch des nappes de la Brèche et de la Simme sous forme d'écailles. Ce mode de gisement des ophiolites des Préalpes, que pour le moment je me borne à suggérer, semble le plus vraisemblable, mais il est juste de reconnaître que de nombreuses études de détail, notamment celle du flysch de la nappe de la Brèche du Chablais, sont encore nécessaires pour le démontrer d'une façon définitive.

Si l'on veut insérer les ophiolites des Préalpes dans un cadre géologique plus ample, il n'est peut-être pas inutile de rappeler l'existence de formations analogues soit dans les Alpes orientales [zone d'Arosa *sensu lato* : Arosa, d'après la thèse de H. Grunau-Liechtenstein, d'après la thèse de H. Schaetti-Allgäu (3)], soit dans les Alpes occidentales [massif du Montgenèvre (4)], soit enfin en Ligurie et dans les Apennins [« Ligurides » de G. Steinmann (5)].

Malheureusement certaines de ces formations n'ayant pas fait l'objet d'études suffisantes, leurs relations ou leurs raccordements éventuels constituent encore un des problèmes les plus ardus de la géologie alpine.

GÉOLOGIE. — *Évolution granulométrique exceptionnelle de vases littorales en présence de matières organiques*. Note de M. **Jean Pimienta**, transmise par M. Paul Fallot.

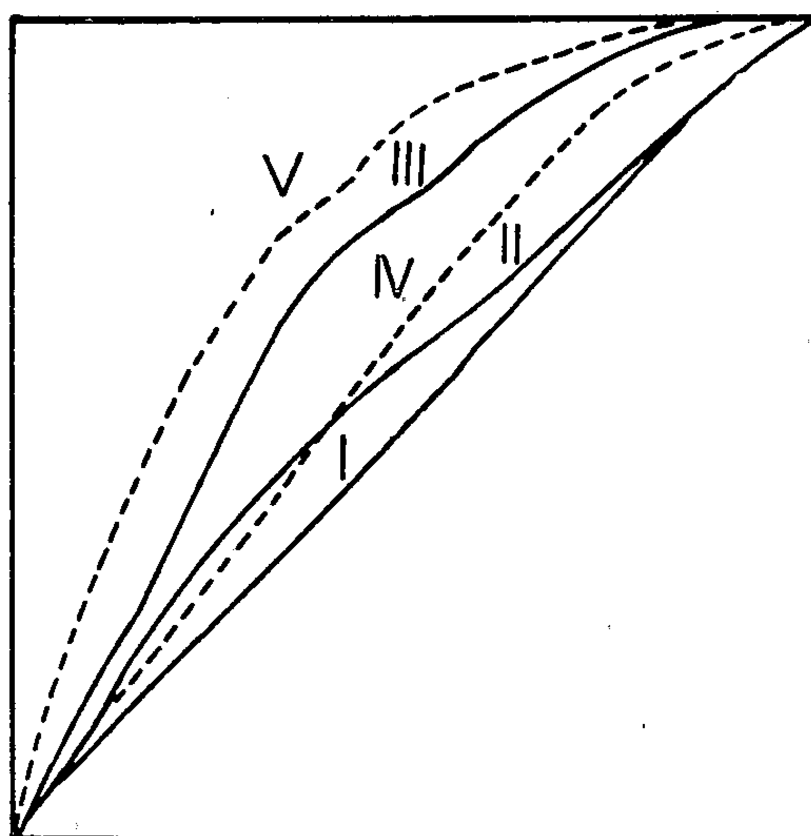
Dans la lagune de Tunis, des matières organiques permettent la défloculation partielle d'argiles alluviales kaolino-illitiques et, par suite, une décantation conduisant à une fonction granulométrique « hyperbolique », état d'évolution exceptionnel et non encore signalé en milieu marin.

L'argile des alluvions littorales de Tunis est un mélange de kaolinite et d'illite en quantités à peu près égales. Les spectres rœntgenographiques

(3) H. P. Cornelius, *Geol. Arch.*, 4, 1926, p. 1.
(4) M. Vuagnat, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 76, 1953, p. 438.
(5) *C. R. XIVe Congrès Geol. Int.*, Madrid, 1927, p. 1.

des lamelles obtenues par sédimentation et dessiccation d'une suspension [1] montrent leurs raies caractéristiques respectivement à 7,18 et à 10 Å, accompagnée de raies d'ordre plus élevé provenant de réfractions sur les plans réticulaires 002 et 003. Les granulométries de ces argiles sont effectuées à la pipette d'Andreason et interprétées sur des courbes cumulatives sous forme *canonique* par la méthode des indices granulométriques [2].

Les observations s'appliquent à des transports vers le rivage dans la région de Tunis. Les alluvions argilosableuses provenant de l'érosion des bassins versants sont charriées avec des eaux de ruissellement que l'évaporation enrichit en ions bivalents, et où les argiles sont par conséquent floculées. L'échantillon I est prélevé au cours de ce transport, au centre d'un ombilic d'évaporation sans possibilité de lévigation. Alignée en coordonnées semi-logarithmiques la courbe est d'indice strictement logarithmique. Aucun effet de décantation n'est possible en raison de la floculation.



I : bassin continental (N. g. = 0). — II et III : lac Sud de Tunis (II : N. g. = — 0,2; III : N. g. = — 1). — IV et V : lac Nord (IV : N. g. = — 0,5; V : N. g. = — 1,7).

D'autre part, des alluvions de même origine parviennent dans le « Lac de Tunis », lagune remplie d'eau de mer sursalée (40 g/l environ) à pH alcalin. Si la sédimentation en milieu lagunaire réducteur est carbonatée, alors que la précédente était gypseuse, il n'y a pas de changements en ce qui concerne la présence d'ions bivalents et les argiles devraient rester floculées, comme elles le sont habituellement dans les vases des estuaires et des littoraux où l'on n'observe pas de décantation. Mais ici les algues prolifèrent et les eaux de la lagune sont polluées par les matières organiques,

(1) A. Rivière, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 16, 1946, p. 463-469.
(2) A. Rivière, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 2, 1952, p. 155-167.

ce qui a pour effet de rendre possible la défloculation du complexe argileux ([3]). Les courbes ont un indice d'évolution hyperbolique, auquel ne parviennent jamais celles des vases estuariennes, et rappellent celles des argiles à pH acide des bassins kaoliniques. La décantation est d'autant plus prononcée que les prélèvements sont plus proches du centre du lac.

Les berges du canal conduisant au port de Tunis divisent la lagune en un Lac Nord et un Lac Sud. Dans le Lac Nord les algues sont la seule source organique; près du bord (échantillon II) la courbe encore logarithmique a un indice N. g. = — 0,2, au centre l'indice de l'échantillon III atteint — 1. Le Lac Nord reçoit les égouts de la ville dont l'appoint organique n'est pas négligeable, mais qui introduisent encore des phosphates et des nitrates accélérant le développement des algues; à la sporulation l'eau devient une véritable purée végétale. Du bord vers le centre, l'indice N. g. passe de — 0,5 à — 1,7 (échantillons IV et V). Il faut remarquer que la provenance de l'échantillon III du Lac Sud est plus centrale que celle de l'échantillon V du Lac Nord, pourtant plus évolué parce que plus défloculé.

La méthode des indices granulométriques met donc en évidence un état exceptionnel, et non encore signalé, d'évolution d'un sédiment argileux dans des eaux marines, sur lequel les méthodes classiques d'interprétation n'avaient pas attiré l'attention.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur une flore burdigalienne à* Lygodium Gaudini *Heer et à Myricacées des îles Baléares (Majorque).* Note de MM. **Jean Arènes** et **Georges Depape**, présentée par M. Henri Humbert.

Des végétaux fossiles ont été découverts par M. Fallot, au cours de ses explorations géologiques, aux Iles Baléares, près du col de Es Cullet (Majorque), dans des calcaires lacustres ou saumâtres, intercalés dans des formations marines. Par l'étude de la stratigraphie et de la faune, M. Fallot a été amené à considérer ces sédiments comme burdigaliens. Les plantes fossiles ont fait l'objet d'un travail de détermination en 1928. Ont été signalés alors par G. Depape : *Abies Ramesi* Sap., *Salix angusta* Al. Br., *Fagus pliocenica* Sap., *Quercus drymeia* Ung., *Nerium oleander* L., *Persea* sp., des feuilles rubanées de Monocotylédones (*Typha*), des fragments de feuilles de Palmier ([1]).

Une nouvelle série de matériaux a été recueillie en 1950 par M. Colom et confiée par M. Roger, du Muséum de Paris à J. Arènes. Celui-ci ajoute

---

([3]) A. Rivière et S. Vernhet, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 807.

([1]) *Cf.* G. Depape et Fallot, *Ann. Soc. géol. Nord*, 53, 1928, p. 5-20, pl. I.

aux indications de 1928 : *Phœnicites pseudosilvestris* Sap., *Quercus elliptica* Sap., *Myrica balearica*, *Persea balearica*, *Machilus balearicus*, *Proteoides* (?) *balearica*, *Fraxinus balearica*, *Pseudopanax balearica*, *Pistacia Terebinthus* L., *Zanthoxylum balearicum*.

Ces données permettaient déjà de faire ressortir les affinités actuelles de la flore burdigalienne des Baléares, et ses affinités paléontologiques avec les flores du tertiaire moyen (²).

Une troisième série de documents recueillis en 1951 par M. Bauza Rullan à Es Cullet est venue confirmer des présences déjà signalées. Elle apporte aussi des restes très caractéristiques de *Lygodium*, *Myrica*, *Acacia*.

1. Un fragment de fronde stérile permet d'affirmer la présence du genre *Lygodium*. Ce fragment est très semblable aux spécimens de *L. Gaudini* Heer, signalés à Bournemouth, dans la meulière aquitanienne de la Beauce, en Suisse (Rochette), dans les flores oligocènes du Sud-Est de la France : Célas, argiles de Marseille, Aix, Céreste, Bois d'Asson. Par ses frondes stériles, cette Fougère a des affinités des plus étroites avec *L. circinnatum* Sw. actuel des îles Philippines; mais des éléments reproducteurs trouvés à Célas en même temps que des fragments stériles semblables aux nôtres, sont identiques selon Laurent à ceux de *L. palmatum* Sw. de l'Amérique du Nord. *Lygodium Gaudini* Heer constitue un des éléments exotiques les mieux caractérisés de la flore burdigalienne de Majorque, comme des flores du tertiaire inférieur et moyen de la France et de l'Europe occidentale.

2. *Myricacées*. *a*. Quelques feuilles complètent celles que Arènes a signalées sous le nom de *M. balearica*. Elles peuvent se superposer à des feuilles actuelles de *M. Faya* Ait. des îles de l'Atlantique (Madère, Açores, Canaries). Elles rappellent aussi *M. Nagi* Thunb. d'Asie tropicale ou subtropicale. D'autre part elles sont apparentées à *M. pseudofaya* Sap. de Manosque, *M. aquensis* Sap. d'Aix et de Gergovie, *M. affin. Faya* de la Catalogne (sannoisien de Cervera)

b. Une dizaine de feuilles, longues de 100-120 mm, larges de 15-20 mm, au sommet acuminé, à limbe atténué vers le pétiole, au contour entier ou diversement denté, rappellent les séries d'empreintes trouvées à Sotzka, Parschlug, Bilin, Monte-Promina, Monod, Rochette, Hohe-Rhonen, Lausanne, Sassello, Sta Giustina, Gergovie, Lugarde, Puy-de-Mur, Célas, Armissan, Aix, Saint-Zacharie, La Roque-Esclapon, objets de dénominations variées : *Quercus*, *Banksia*, *Dryandra*, *Dryandroides*. Des Protéacées auxquelles Ettingshausen et Heer les avaient rattachées, De Saporta, Boulay, Laurent ont ramené la plupart au genre *Myrica*.

(²) J. Arènes, *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural*, 49, I f., pl. VI, Madrid, 1951, p. 73-86.

Notons parmi les formes fossiles auxquelles nos spécimens sont particulièrement semblables : *M. lignitum* Sap., *M. banksiæfolia* Ung., *M. hæringiana* Ung., *M. longifolia* Ung. A propos de cette énumération, que nous aurions pu faire plus longue, il y a lieu de rappeler une remarque de l'abbé Boulay dans son étude de la flore de Gergovie où ces types de feuilles sont particulièrement abondants et variés ([3]). Le genre *Myrica* a certainement été morcelé en un grand nombre de fausses espèces fossiles, à cause de la variabilité de l'appareil foliaire. Des *Myrica* actuels peuvent en effet présenter, sur un même rameau, des feuilles au contour entier, d'autres abondamment dentées et divers termes de passage entre elles.

Dans la flore actuelle une variabilité comparable à celle de ces empreintes fossiles se rencontre par exemple chez *M. californica* Cham et Schl. (Amérique du Nord), *M. conifera* Burm. (*M. ethiopica* L.), (Afrique orientale), *M. longifolia* Teysm. et Bin. (Java).

3. Des gousses de Légumineuses nous paraissent appartenir au groupe de fruits fossiles signalés dans des flores déjà apparentées à la nôtre par *Lygodium, Myrica* (Sotzka, Parschlug, Lausanne, Gergovie, Aix-Marseille) : *Acacia sotzkiana* Ung., *A. microphylla* Ung., *A. Meyrati* Heer, *A. aquensis* Sap., *A. obscura* Sap. Ces *Acacias* fossiles ont des affinités avec divers *Acacias* actuels de l'Afrique orientale et de l'Asie. Pour ceux de Majorque, nous retenons spécialement *A. mellifera* Benth., *A. glaucophylla* Steud. de l'Abyssinie.

Fronde de *Lygodium,* fruits d'*Acacia,* feuilles de *Myrica* contribuent à donner à la flore burdigalienne de Majorque une allure très caractéristique et archaïque. Ils accentuent les ressemblances avec les flores plus ou moins contemporaines de l'Europe occidentale ou centrale et surtout celles du Sud-Est de la France.

Ces éléments disparus de l'Europe ont d'étroites affinités avec des espèces actuelles répandues les unes en Amérique, les autres en Afrique orientale ou australe, d'autres encore en Asie et jusqu'en Extrême-Orient. Entre ces espèces de divers continents, les termes européens représentent de remarquables traits d'union dans l'espace et dans le temps.

OCÉANOGRAPHIE. — *Les « fonds détritiques du large » à* Leptometra phalangium *et* Dentalium panormum. Note de MM. **Jean-Marie Pérès** et **Jacques Picard**, présentée par M. Louis Fage.

Les récents dragages effectués, au cours des croisières du chalutier « Gyf », entre — 100 et — 110 m sur le rebord du cirque terminant vers

([3]) *Ann. soc. scient. de Bruxelles*, 23, 1898-1899, 82 p., 10 pl. (p. 39-50, *Myrica*).

la terre le canyon de Cassidagne (baie de Cassis) ont permis de nouvelles observations sur les « fonds détritiques du large ».

Nos dragages ont été effectués par une mer remarquablement calme au moyen d'une petite drague Charcot munie d'un filet à mailles suffisamment serrées pour limiter l'enlèvement par délavage d'une éventuelle fraction fine du sédiment. Une telle précaution s'est trouvée amplement justifiée puisqu'ainsi nous avons pu remonter de pleines dragues du sédiment avec sa faune. La tenue de la drague pendant son travail permet d'affirmer que les fonds étudiés sont entièrement meubles.

La masse du sédiment est un fin sable vaseux, gris légèrement jaunâtre, non gluant et de consistance ferme, représentant la fraction la plus fine et la plus profonde du talus détritique littoral, ainsi que l'atteste d'ailleurs une série de prélèvements effectués depuis l'extrémité Est de l'île Riou jusqu'au rebord du canyon et dans laquelle on voit le sédiment, constitué d'abord par un sable détritique très grossier, s'affiner peu à peu à mesure que la profondeur augmente, et cela jusqu'aux fonds étudiés ici.

Dans la masse de ce sédiment fin, se trouvent dispersés des petits galets de roches d'origine hercynienne, ainsi qu'un grand nombre de coquilles. Cette fraction, qui présente une remarquable homogénéité de calibrage entre 0,5 et 2 cm, résulte, en ce qui concerne les coquilles et ainsi que nous l'avons déjà exposé dans un Mémoire antérieur [1], essentiellement de la succession de deux thanatocœnoses correspondant à deux stades (probablement contemporains de la transgression versilienne) de l'augmentation de la profondeur (faune coralligène nécessitant une colonne d'eau d'une épaisseur de 50 m environ, puis faune élittorale à *Venus ovata*, *Cardita aculeata*, *Pitaria rudis*, etc., nécessitant une colonne d'eau d'une épaisseur de 80 m environ), et d'une biocœnose actuelle dont les Mollusques les plus remarquables sont *Dentalium panormum* Chenu (espèce strictement caractéristique) et *Chlamys clavata* (Poli) (espèce ayant là son maximum d'abondance).

A la surface du sédiment, vivent de grandes quantités du Crinoïde *Leptometra phalangium* (O.-F. Müller) (espèce strictement caractéristique) dont les cirres sont le lieu d'élection de toute une épifaune sessile, d'ailleurs peu caractéristique et essentiellement composée de Bryozoaires, dont les larves semblent ne s'être fixées sur un support aussi inhabituel que par manque de tout autre substrat solide.

Un aperçu complet du sédiment et de la faune nous a seulement été donné en tirant la drague suivant une isobathe déterminée, alors que des

---

[1] *Biotopes et biocœnoses de la Méditerranée occidentale comparés à ceux de la Manche et de l'Atlantique Nord-Oriental.* (En cours de publication aux *Archives de Zool. Exp. Gen.*, 1954).

résultats très fragmentaires ont été obtenus en tirant la drague perpendiculairement aux lignes isobathes. Lorsque la drague est tirée dans le sens de la pente descendante, elle glisse à la surface du sédiment et ne fait qu'« écrémer » sa surface : la drague remonte presque vide de sédiments et ne contient qu'un grand nombre de *Leptometra* et un peu de gravier très propre avec de rares *Dentalium panormum*, car toute la fraction sablo-vaseuse de la faible masse prélevée a été délavée en cours de remontée de l'engin. Au contraire, la drague tirée sur le même parcours que précédemment, mais dans le sens de la pente ascendante, s'emplit immédiatement et complètement d'un sédiment dont le volume est tel que la majeure partie peut en être remontée avant délavage : il y a alors très peu de *Leptometra*, mais par contre une très grande abondance de *Dentalium panormum*. Nous pensons que de telles différences de techniques sont les principales responsables de la confusion qui règne sur la nature de ces fonds que les auteurs considèrent tantôt comme un gravier, tantôt comme un sable vaseux, et aussi sur la composition faunistique de ces fonds dont la dualité n'est qu'apparente.

Nous pouvons maintenant considérer ces fonds comme peuplés par une biocœnose appartenant à l'Étage Élittoral et bien caractérisée par ses éléments stricts *Leptometra phalangium* et *Dentalium panormum*, espèces qui en sont aussi, avec *Chlamys clavata*, les éléments dominants. En ce qui concerne les autres espèces vivant dans ce biotope (aussi bien espèces caractéristiques de cette biocœnose, qu'espèces répandues dans tout l'Étage Élittoral), nous nous bornerons à renvoyer à notre travail précédemment cité.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence des concentrations relatives en phosphore et en magnésium du milieu sur le métabolisme d'*Aspergillus niger. Note (*) de M. **Roger Raveux**, présentée par M. Roger Heim.

Dans une Note antérieure [1], nous avons mis en évidence des *concentrations relatives optima* en azote, en soufre, pour lesquelles les quantités de produits déviés sont maxima, dans un temps déterminé de culture, avec une souche donnée.

De même, pour le *phosphore*, il existe de telles concentrations, respectivement pour la production d'éthanol et l'accumulation de lipides acétonosolubles, comme le montre le tableau suivant :

(*) Séance du 8 mars 1954.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1150.

Milieu de Czapek (200 ml).........	5 fois plus concentré				4 fois plus concentré	
Glucose %.........................	15				12	
	Souche S. N. 76.				Souche S. N. 315.	
Rapport de la concentration en P à celle du milieu de Czapek concentré.	1/1.	1/10.	1/20.	1/40.	1/1.	1/20.
Milligramme % du mycélium sec.	0,007	0,038	0,055	0,088	0,01	0,063
P restant dans le milieu (mg)....	197,7	7,8	2,66	1,47	124,2	1,8
P total du mycélium (mg).......	30,0	15,0	8,72	4,22	58,0	7,31
Mycélium sec (mg).............	4,431	3,392	2,604	1,467	5,390	2,235
Acides nucléiques (mg)..........	172	71	41,7	23	156	26,4
Protéides totaux (mg)...........	1,134	725	617	346	1,097	420
Phosphatides (mg)..............	187	111	71	35,6	159	46,2
Lipides acétono-solubles (mg)....	280	300	262	133	267	432
Glucides et Polyols (mg) (*a*)....	899	852	897	571	1,204	388
Alcool (*b*).....................	62	114	36	20	13,3	10,6

(*a*) Solubles dans la potasse à 10 %.

(*b*) Et autres produits volatils, exprimés en milligrammes d'éthanol.

En ce qui concerne l'éthanol, la quantité maximum obtenue est relativement peu différente de la faible quantité d'alcool et d'autres produits volatils correspondant à la croissance optimum, alors qu'au delà d'un déséquilibre en phosphore de 1/10[e] la formation de ces mêmes produits est très faible. Quant aux lipides acétono-solubles, une concentration relative optimum en phosphate, variable suivant les souches de 1/10[e] à 1/20[e], donne lieu à une accumulation de ces composés, aussi importante qu'un déséquilibre en azote de 1/5[e]. Donc, on obtient une même quantité maximum de lipides acétono-solubles avec une concentration relative plus faible en phosphore qu'en azote. Parallèlement à cette accumulation, nous avons constaté l'apparition d'*acide acétique dans le milieu* de culture (0,15 mM/g de mycélium sec), dans le cas d'un déséquilibre en phosphate. En outre, quel que soit le degré de ce déséquilibre, il existe encore une certaine quantité de phosphore dans le milieu après 3 jours de culture (de même qu'il restait de l'azote lors d'un déséquilibre azoté), bien que nous n'ayons pas pu y déceler la présence d'esters phosphoriques; mais ceci peut être dû à l'action des phosphatases dans le milieu.

Les synthèses de glucides et de polyols ne sont pas accrues et elles peuvent être même diminuées avec plusieurs souches; ceci s'oppose à ce qui a été observé au cours du déséquilibre azoté. D'autre part, nous avons constaté qu'un léger déséquilibre en phosphore (1/5[e]) provoque la disparition presque totale de l'éthanol et de l'acide citrique, obtenus par déséquilibre global, et qu'un léger apport supplémentaire peut augmenter ces productions.

De l'ensemble de ces données, il apparaît qu'il faut une quantité suffisante de phosphore pour la formation d'éthanol, d'acide citrique, de glucides par *Aspergillus niger* et il semble que ce phosphore intervienne dans des processus de phosphorylation. Sa nécessité est moins évidente en apparence pour la

synthèse des acides gras, mais il est possible que les composés phosphorylés intermédiaires puissent se renouveler très rapidement.

Pour le *magnésium*, nous avions constaté que sa concentration relative optimum pour la formation d'éthanol est assez éloignée (1/20ᵉ à 1/50ᵉ) de la concentration pour laquelle la croissance est maximum pour cet élément. On voit dans le tableau ci-dessous que, contrairement à l'azote, au soufre et au phosphore, non seulement il n'y a pas de zone optimum pour la synthèse des lipides, des glucides et des polyols, mais que la carence en magnésium entraîne inéluctablement la diminution de ces synthèses :

Milieu de Czapek (200 ml)	4 fois plus concentré.			Normal.	
Glucose %	12.			15.	
	Souche S. N. 315.			Souche S. N. 315.	
Rapport de la concentration en mg à celle du milieu de Czapek normal	4/1.	4/20.	4/50.	1/1.	10/1.
Mycélium sec (mg)	5,390	3,160	2,435	4,301	4,137
Acides nucléiques (mg)	156	157	131	106	108
Protéides totaux (mg)	1,097	938	751	755	763
Phosphatides (mg)	159	131	109	176	187
Lipides acétono-solubles (mg)	267	124	94	565	545
Glucides et Polyols (mg) (*a*)	1,204	564	492	1,482	1,363

Par contre, les protéides, les acides nucléiques et les phosphatides sont beaucoup moins affectés en valeurs absolues par la carence en magnésium.

Par ailleurs, quelle que soit la cause de l'accumulation de lipides acétono-solubles (carence en N, P, S ou Zn), celle-ci s'accompagne toujours d'une plus grande teneur en magnésium dans la cellule; cette teneur en Mg est aussi d'autant plus élevée que la carence en phosphore est plus accentuée.

La présence d'une quantité suffisante de magnésium paraît également indispensable pour l'obtention de l'acide citrique; ainsi, l'abaissement de sa concentration au 1/10 de celle d'un milieu de Czapek normal, globalement déséquilibré par la présence de 15 % de glucose, amène une diminution notable de la formation d'acide citrique, et celle-ci est plus élevée lorsque le milieu est 5 fois plus concentré en magnésium :

Rapport de la concentration en Mg à celle du milieu de Czapek normal	1/10.	1/5.	1/1.	5/1.	10/1.
Mycélium sec (mg)	528	812	1,274	1,246	1,269
Acide citrique (mg)	6,0	12,2	30,2	36,6	20,9
Alcool (*b*)	99,3	106,2	58,9	58,7	49,5

L'optimum de la production d'acide citrique est donc atteint à des concentrations relatives en Mg supérieures à celles nécessaires pour la formation maximum d'éthanol; dans ce dernier cas le Mg agit comme un élément oligodynamique.

Enfin, un excès de magnésium produit un ralentissement du métabolisme carboné : acide citrique, éthanol, glucides.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *La prolifération cellulaire dans le méristème radiculaire d'*Equisetum arvense *L.* Note de M. **Roger Buvat** et Mme **Odette Roger-Liard**, présentée par M. Raoul Combes.

La répartition des mitoses au sommet du méristème radiculaire d'*Equisetum arvense* est homogène. La « cellule apicale » et ses voisines immédiates se divisent sensiblement au même rythme; il n'y a pas de territoire apical inactif comme dans les racines d'*Allium* ou de *Triticum*.

Deux résultats antérieurs nous ont amenés à cette étude : d'une part, nous avions constaté avec M. L. Geneves (¹) que dans les racines d'*Allium cepa* L. et de *Triticum vulgare* Vill. (²) la région dite des initiales apicales prolifère extrêmement peu et n'est pas vraiment histogène; d'autre part la cellule apicale du méristème caulinaire d'*Equisetum* ne se divise que rarement (³) et ce sont surtout les cellules du flanc du cône apical qui édifient la tige feuillée. L'induction prolifératrice paraît provenir des ébauches foliaires de la base du cône, et l'apicale, foncièrement passive, semble subir de temps à autre cette induction toute proche.

De nombreuses racines d'*Equisetum arvense* ont été prélevées *en pleine croissance* et fixées puis étudiées en coupes longitudinales, épaisses de 5 μ. Après avoir repéré la coupe axiale portant la partie médiane de la cellule apicale, nous avons relevé les mitoses de cette coupe, des 5 sections qui la précèdent et des 5 sections qui la suivent, et nous avons réuni les reports en un seul diagramme. Les diagrammes présentant moins de 10 mitoses furent éliminés. Aucun ne montrait d'ailleurs de division de la cellule apicale. Les autres furent superposés en prenant comme repères la cellule apicale et l'axe de la racine.

Sur 66 racines, 1317 mitoses furent ainsi relevées (*fig.* 1), non comprises celles de la coiffe. 6 racines montrèrent la cellule apicale en voie de division. La portion considérée de chaque coupe comportait environ 150 à 200 cellules, dont le diamètre moyen est de l'ordre de 16 μ; la superposition de 10 à 11 coupes faisait donc intervenir 3 épaisseurs de cellules en moyenne, soit environ 500 cellules. Le diagramme général montre d'autre part une répartition des mitoses relativement régulière (*fig.* 1). La fréquence est surtout considérable autour de l'apicale et dans la région centrale. Si cette fréquence était homogène, chaque cellule se serait divisée un peu plus de deux fois (1317/500). Il semble que la fréquence des mitoses des cellules

(¹) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1579.
(²) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1193.
(³) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 88.

voisines de la cellules apicale soit en moyenne plus élevée (*fig.* 1), probablement voisine de celle des mitoses de l'apicale. Ce nombre est d'ailleurs confirmé par celui des mitoses situées sur le diagramme général dans l'espace représentant à peu près la surface de section d'une cellule (15 à 20 mitoses, 2 à 3 épaisseurs de cellules).

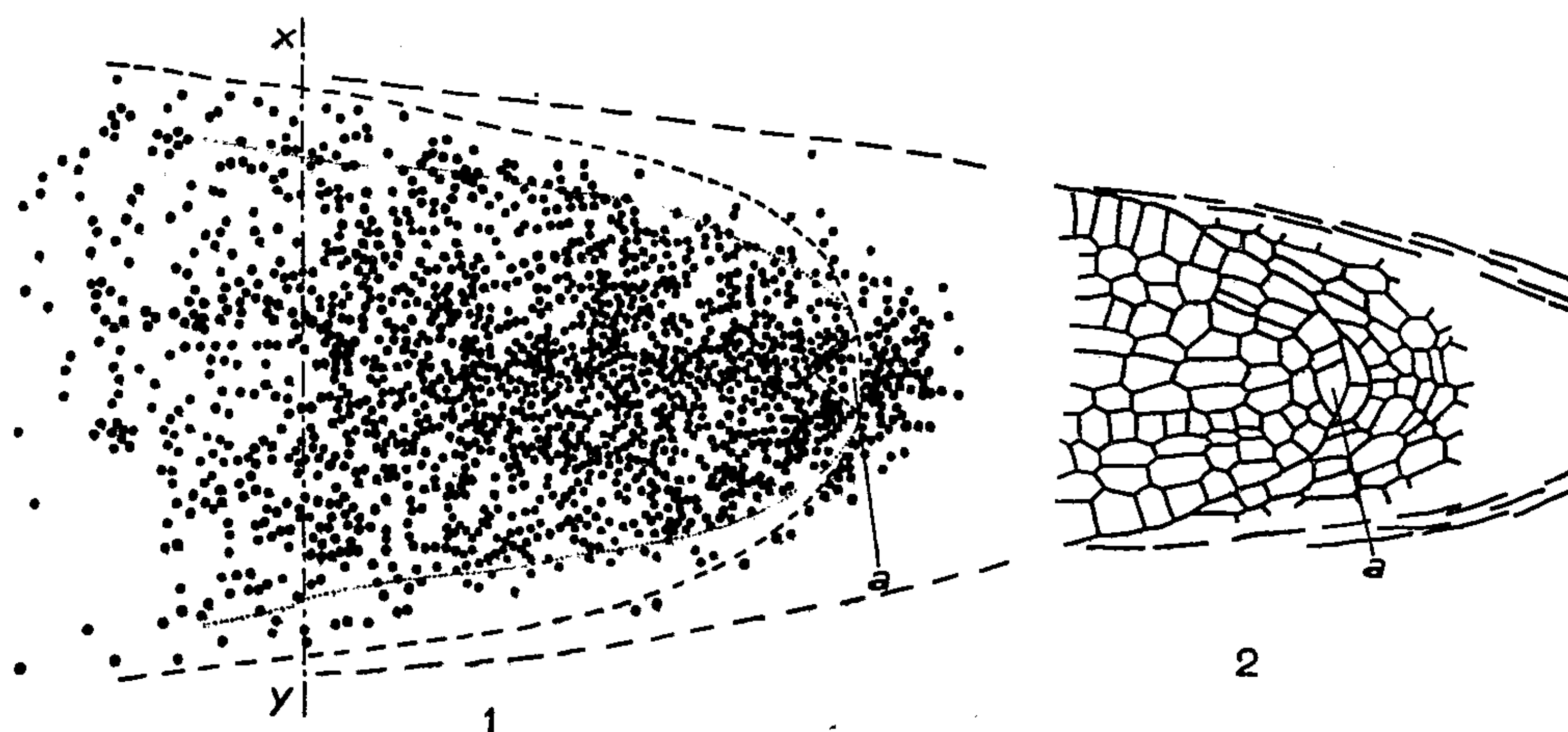


Fig. 1. — Diagramme de report des mitoses de 66 racines. *En tirets :* contour de la racine la plus épaisse. *En pointillés :* contour de la racine la plus fine.

Fig. 2. — Apex d'une racine grêle, montrant les dimensions minima de l'apicale (*a*).

Ainsi l'apex de cette racine ne possède pas de territoire inactif. Cependant le fait que 6 racines seulement sur 66 (non comptées celles où les mitoses étaient peu nombreuses) présentaient une mitose apicale, montre que la *cellule apicale est loin de proliférer de manière continue*, comme on l'a souvent cru.

En rapprochant ces résultats de ceux obtenus sur le méristème de la tige, nous constatons que les méristèmes apicaux des *Equisetum* sont caractérisés par l'extrême réduction des territoires inactifs, territoires déjà réduits mais encore décelables chez les Monocotylédones.

Nous pensons d'ailleurs que les cellules apicales, situées sous la coiffe des racines et au sommet des tiges, ne sont pas homologues. Pour établir des homologies réelles il faudrait savoir ce que représente la coiffe, qui n'existe que sur le méristème des racines, en regard de la *tunica* et de l'anneau initial, qui n'existent que sur les méristèmes des tiges. Comparer ces deux formations ne pourrait être que spéculatif, dans l'état actuel de nos connaissances, et pourtant elles ne sont peut-être pas sans rapport phylogénique.

BOTANIQUE. — *Multiplication expérimentale des hélices foliaires chez* Impatiens Roylei *Walp*. Note de M. **Jean-Edme Loiseau**, présentée par M. Roger Heim.

La zone axiale de l'apex a été mutilée chez 95 plantes. Pour 50 % d'entre elles, le traumatisme a provoqué une augmentation du nombre des hélices foliaires menant, dans 29 cas, à la réalisation de fasciations typiques. Ces résultats, opposés à ceux obtenus par mutilation de la zone périphérique, montrent que les réactions de l'apex sont différentes suivant l'emplacement du traumatisme.

Des travaux récents (¹) opposent, dans le point végétatif, la zone périphérique organogène et la zone axiale inactive. Nous avons montré qu'un traumatisme de la partie périphérique provoque, dans un certain nombre de cas, chez *Impatiens Roylei* Walp., la suppression d'un centre générateur de feuilles (²). Nous nous sommes demandé comment réagirait le sommet végétatif de la même espèce à un traumatisme de la région axiale.

Nous employons la même technique que précédemment : des piqûres profondes sont réalisées, avec autant de précision que possible, dans l'axe du sommet. (Parfois cependant, l'axe de la blessure ne coïncide pas exactement avec celui du sommet.) Ces piqûres, de dimensions variables, peuvent être groupées en trois catégories : piqûres fines, moyennes (les plus nombreuses) et grosses. Les premières n'intéressent qu'une partie de la zone centrale, les deuxièmes, la moitié environ et les troisièmes, la presque totalité. Deux séries d'expériences ont été réalisées en mars et avril-mai 1953. La première intéresse 37 plantules dont le 1er ou le 2e verticille de trois feuilles sont apparus; la deuxième, 58 plantes chez lesquelles les 4e, 5e ou rarement 6e verticilles sont formés. Ces 95 plantes ont été d'abord cultivées en pots, puis repiquées en pleine terre.

Les résultats se sont révélés assez peu différents quels que soient le stade de développement de la plante et les dimensions de la piqûre. Nous les exprimerons ici globalement.

A: *Chez 52 plantes, soit plus de* 50 % *des cas, nous constatons une augmentation du nombre des hélices foliaires*. Les piqûres de la zone périphérique avaient conduit à un résultat opposé.

B. Une dissociation ou une division du sommet en trois, quatre parties, sans augmentation par ailleurs du nombre des hélices, se produit dans 14 cas.

C. 18 tiges présentent les 3 hélices normales.

D. 7 autres ne possèdent plus que 2 hélices.

E. Le sommet s'est complètement différencié dans 4 cas.

(¹) R. Buvat, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 13, 1952, p. 199-300.

(²) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 149 et 385.

L'augmentation du nombre des hélices constatée en A peut être faible (4, 5 hélices au lieu de 3) et temporaire. Elle peut être plus importante, et va de pair alors avec un aplatissement de la tige, *réalisant des fasciations typiques chez* 29 *plantes* (30 % des cas). Nous avons d'ailleurs obtenu tous les intermédiaires entre la tige normale à symétrie axiale et la fasciation rubanée : tiges à 4 hélices et section circulaire, à 5 hélices et section ovale, etc. L'existence de ces intermédiaires et l'étude des diagrammes d'insertions des tiges fasciées montre bien que *la fasciation est en relation étroite avec une augmentation du nombre des hélices* comme l'ont déjà indiqué L. Plantefol [3] et M. Th. Boulanger [4].

Cette expérience apporte, fait rarement signalé dans la bibliographie [5], un exemple de *fasciation provoquée par une action directe sur les méristèmes apicaux.* La production indirecte de fasciation à la suite d'un traumatisme (section d'une partie de l'appareil végétatif) est par contre bien connue.

Signalons que les anomalies des axes s'accompagnent d'anomalies foliaires : feuilles bivalentes, feuilles soudées par adossement; ces dernières se trouvent généralement dans l'angle d'une dissociation.

L'observation à la loupe binoculaire du comportement des sommets mutilés permet de comprendre les résultats obtenus. Un bourrelet se forme d'abord tout autour de la piqûre si celle-ci est parfaitement axiale. Le sommet prend l'aspect d'un cratère. Puis la piqûre devient généralement latérale, par suite d'une prolifération inégale des méristèmes autour d'elle. [Jamais nous n'avons obtenu de fasciation tubuleuse [6].] L'apex prend un aspect irrégulier : ovale, allongé, en arc de cercle, et donne naissance à une tige fasciée, ou se divise en sommets normaux ou anormaux. Plus rarement, la piqûre reste centrale et l'on constate une division du sommet en deux ou trois parties disposées autour d'elle. Il peut arriver aussi qu'une grande partie de l'apex se différencie; il ne reste plus alors qu'un petit fragment qui donne naissance soit à une tige normale, soit à une tige à 2 hélices foliaires.

Comme dans les expériences précédentes, *des phénomènes de régularisation se produisent ici.* Précoces, ils se manifestent par un arrêt du développement de certaines parties du sommet qui se différencient. Plus ou moins tardifs, ils consistent : 1° en division du sommet anormal en deux parties ou plus; le phénomène peut se répéter et mener à la formation de tiges normales; 2° en extinctions d'hélices.

En conclusion, nos recherches font ressortir une *hétérogénéité des réactions*

---

(3) *La théorie des hélices foliaires multiples.* Paris, 1948, p. 120.

(4) *Rev. Gen. Bot.*, 56, 1949, p. 381-403.

(5) L. Blaringhem, *Bull. Muséum Hist. Nat.*, n° 6, 1904, p. 400.

(6) P. Vuillemin, *Les anomalies végétales.* Paris, 1926, p. 229.

de l'apex suivant l'emplacement du traumatisme. Les blessures de la zone périphérique et celles de la zone axiale produisent des effets opposés : diminution dans le premier cas, augmentation dans le deuxième, du nombre des hélices foliaires. De nouvelles recherches, en particulier sur l'évolution histologique des apex traumatisés, sont nécessaires pour mieux comprendre ces résultats.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Pigments des chloroplastes et photosynthèse.* Note de MM. **Eugène Roux** et **Claude Tendille**, présentée par M. Albert Demolon.

Cette Note relative à l'absorption du CO_2 par des cultures de tissus végétaux a pour but de mettre en évidence les différences qui se manifestent dans la répartition du carbone au sein des acides aminés, des acides organiques et des oses, suivant que ce sont les pigments chlorophylliens et caroténoïdes ou caroténoïdes seuls qui sont fonctionnels.

Disposant de deux cultures de tissus de carotte d'origine identique (1) mais dont l'une avait subi une mutation (2) lui faisant perdre la faculté de synthétiser la chlorophylle, nous avons exposé des coupes pratiquées dans ces tissus à la lumière pendant 2 mn dans une atmosphère de $^{14}CO_2$ et avons étudié la répartition du ^{14}C après que ces tissus aient passé des temps variables toujours à la lumière, mais dans une atmosphère exempte de $^{14}CO_2$.

Les tissus (100 mmg) furent broyés au mortier avec 2 cm^3 d'eau, centrifugés à 20 000 g, le liquide surnageant fut déprotéinisé par 10 cm^3 d'éthanol absolu. Les protéines séparées par centrifugation, l'alcool évaporé et le surnageant fut traité selon la technique utilisée pour d'autres usages par Boulanger et Bizerte (3).

Les acides aminés furent élués de la permutite 50 (H) par NH_4OH normale.

Les acides organiques furent élués de l'amberlite IR_4B (CO_3) par CO_3Na_2 normal.

Les oses se retrouvaient dans le filtrat final. La répartition de l'activité dans les fractions ci-dessus définies se traduit par les graphiques ci-après.

L'analyse chromatographique des pigments a révélé la présence de chlorophylle, de xanthophylle et de traces de carotène chez les tissus normaux, tandis que chez les tissus ayant subi la mutation, il y avait

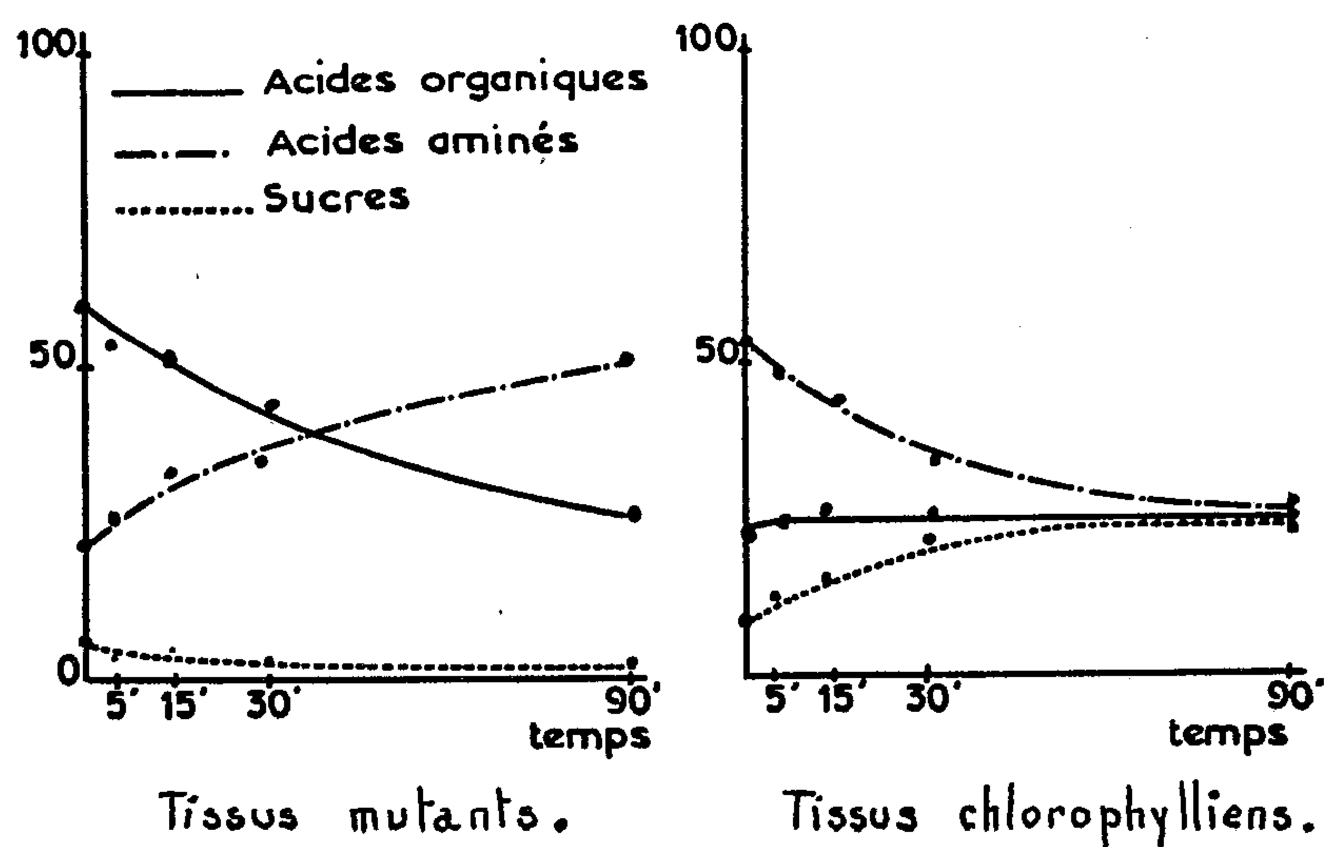
(1) Nous devons ces deux cultures de tissus à MM. Gautheret et Morel.

(2) E. Eichenberger, *C. R. Soc. Biol.*, 1951, p. 145-239.

(3) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 1932.

abondance de carotène, des traces de xanthophylle et absence totale de chlorophylle.

Ces faits montrent que lorsqu'une cellule est incapable de synthétiser de la chlorophylle, elle demeure susceptible d'absorber du CO_2, mais ne peut plus intégrer le carbone de ce CO_2 dans les molécules d'oses, et ceci



tend à confirmer l'hypothèse émise par l'un de nous dans une précédente Note (4) soulignant l'interdépendance étroite existant entre le métabolisme des pigments au sein des chloroplastes et celui des constituants biochimiques fondamentaux du protoplasme.

Ces résultats, d'ailleurs, acquièrent toute leur signification lorsqu'on les compare avec ceux, non encore publiés, que nous avons obtenus sur des feuilles de plantes supérieures traitées suivant la même technique (exposition au $^{14}CO_2$ pendant 2 mn, puis passage pendant des temps variables dans une atmosphère exempte de ^{14}C) et recevant des énergies lumineuses égales mais sous forme de lumière filtrée par une solution soit de carotène, soit de chlorophylle. Dans ces conditions l'un seulement des deux systèmes de pigments de la plante est susceptible de subir une action photochimique et l'on observe alors, non pas des différences notables dans la quantité totale de CO_2 absorbé, mais des modifications dans la répartition du carbone parmi les différents composés cellulaires tout à fait analogues à celles signalées plus haut dans le cas des cultures de tissus, suivant que les longueurs d'onde de la lumière ainsi filtrée, reçue par les plantes, permettent aux caroténoïdes ou aux chlorophylles d'être fonctionnels.

(4) Roux et Husson, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1154.

Les relations quantitatives entre l'activité apparaissant dans les différents constituants du protoplasme et les pigments feront l'objet d'une prochaine publication.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *L'innervation cholinergique du tissu nodal.* Note de M. **Louis Dumont**, présentée par M. Robert Courrier.

Alors que les techniques usuelles de coloration du système nerveux végétatif (imprégnation argentique, coloration supravitale au bleu de méthylène) ne permettent généralement pas de faire le départ entre les éléments sympathiques et parasympathiques, la détection histochimique de l'acétyl-cholinestérase suivant la technique de Koelle, nous a permis d'individualiser l'innervation cholinergique du tissu nodal ([1]). Cette étude a été poursuivie, dans les mêmes conditions, sur le cœur du Veau, du Lapin et du Cobaye.

Dans le *nœud sinusal* l'acétyl-cholinestérase se trouve dans des « éléments cellulaires » à cytoplasme sinueux ou ramifié, qui s'anastomosent en un réseau au contact des fibres nodales. Certains de ces éléments, avec leur précipité brun de sulfure de cuivre, évoquent tout à fait les chromatophores des Batraciens (*fig.* 1 et 1 *bis*).

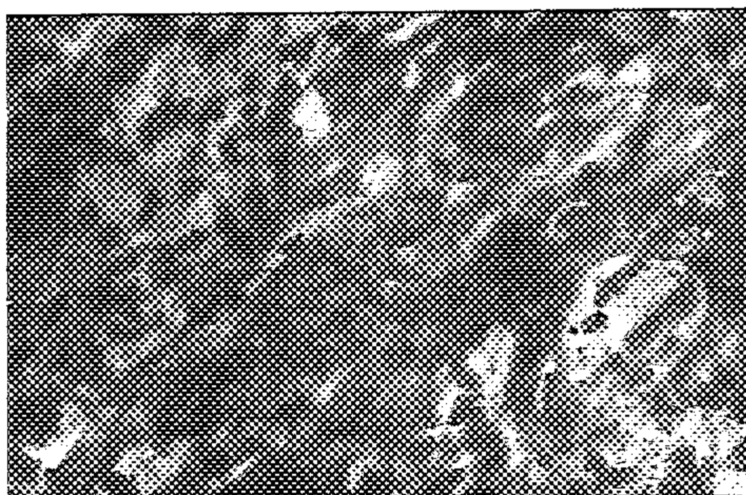


Fig. 1.



Fig. 1 *bis*.

Fig. 1. — Région du nœud sinusal (Veau). Éléments cellulaires cholinergiques au contact des fibres nodales. Incubation : 30 mn. (Microphotographie × 400).

Fig. 1 *bis*. — Décalque de la microphotographie 1, montrant le réseau cellulaire chargé d'acétyl-cholinestérase.

Dans le *nœud atrioventriculaire* on observe une disposition tout à fait comparable.

Dans le *faisceau atrioventriculaire* et dans sa *branche droite*, on observe

([1]) L. Dumont et M. Drouin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 274.

parallèlement aux travées des cellules de Purkinje, de volumineux faisceaux de fibres nerveuses, faiblement et irrégulièrement cholinergiques.

Au contact même des travées des cellules de Purkinje, et recouvrant une partie importante de leur surface surtout dans le faisceau, on observe des éléments cellulaires très riches en acétyl-cholinestérase; ces éléments à cytoplasme sinueux sont souvent anastomosés, ils peuvent pénétrer plus ou moins profondément dans certains espaces intercellulaires (*fig.* 2).

Au contact du *réseau de Purkinje* sous-endocardique du ventricule, l'importance des éléments cholinergiques semble diminuer graduellement.



Fig. 2.

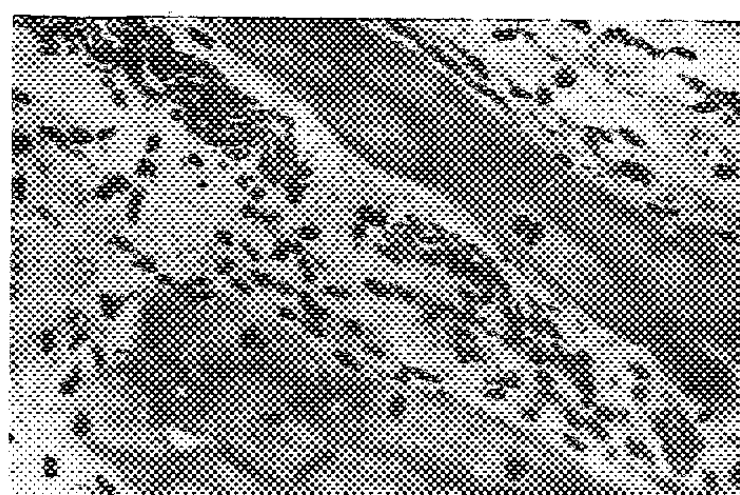


Fig. 3.

Fig. 2. — Faisceau atrio-ventriculaire (Veau). Innervation cholinergique des cellules de Purkinje. Incubation : 30 mn. (Microphotographie × 200.)

Fig. 3. — Faisceau atrio-ventriculaire (Veau). Travées de cellules de Purkinje. Imprégnation argentique, technique de Bodian. (Microphotographie × 400.)

Dans l'état actuel des choses, il est encore difficile de se prononcer sur la nature exacte de ces éléments cellulaires qui montrent une réaction de l'acétyl-cholinestérase très positive, et malgré leur analogie d'aspect, de les identifier avec certitude aux « cellules interstitielles de Cajal », que L. J. Akkeringa [2] décrit dans l'innervation des cellules de Purkinje.

On peut noter que ces éléments cellulaires se raccordent à des fibres nerveuses également très riches en acétyl-cholinestérase.

L'étude par imprégnation argentique (technique de Bodian, technique de Roggers) montre la relative rareté des neurofibrilles au contact même des cellules de Purkinje ou des fibres nodales : avec ces techniques, les fibres nerveuses semblent, la plupart du temps, perdre leur contenu neurofibrillaire avant d'atteindre les éléments qu'elles innervent (*fig.* 3).

S'agit-il, suivant la conception de Lawrentjew (1926), Schabadasch (1930-1934), Hillarp (1946) d'un *syncytium lemnoblastique*, ou suivant

[2] *Acta. Neer. Morpho.*, 6, 1949, p. 289.

a conception de Jabonero (1952) d'un *système neurosyncytial de fibres protoplasmiques* renfermant ou non des neurofibrilles.

Quelle que soit la nature de ces éléments cellulaires, la notion d'une large surface de contact « active » des éléments cholinergiques sur le tissu nodal, substituée à celle de terminaisons nerveuses localisées semble beaucoup plus apte à expliquer les phénomènes physiologiques et pharmacodynamiques connus concernant l'innervation vagale du cœur.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Emplacement et connexions des cellules neurosécrétrices chez quelques Aranéides*. Note de M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

Mise en évidence, chez six espèces d'Aranéides dipneumones de cellules neurosécrétrices situées dans la masse nerveuse ventrale et dans le protocérébron; les cellules protocérébrales sont reliées par une « voie neurosécrétrice » aux ganglions stomatogastriques.

La neurosécrétion chez les Arthropodes antennates a fait l'objet de nombreuses recherches morphologiques et expérimentales; nos connaissances sur ce phénomène chez les Chélicérates sont beaucoup plus sommaires; elles sont limitées, en effet, à l'existence de cellules neurosécrétrices et d'un principe chromatophorotrope dans les centres nerveux de la Limule [B. Scharrer (1), Brown et Cunnigham (2)]. Il y avait donc lieu de rechercher des cellules neurosécrétrices chez d'autres Chélicérates.

L'application des techniques électives de coloration du produit de neurosécrétion, en particulier de l'hématoxyline chromique-phloxine de Gomori (3) et de la fuchsine-paraldéhyde (4) m'a permis de déceler dans les centres nerveux de six espèces d'Aranéides dipneumones (*Dysdera crocata* Koch, *Epeira diademata* Clerck, *Teutana grossa* Koch, *Tegenaria domestica* Clerck, *Pholcus phalangioides* Fuessl., *Clubione terrestris* Westr.) des cellules dont les caractères morphologiques sont ceux de la « cellule neuroglandulaire » au sens de Scharrer.

Il s'agit d'éléments dont la taille ne diffère pas de celle des neurones plasmochromes ordinaires. Grossièrement piriformes, les cellules neurosécrétrices sont pourvues de noyaux assez volumineux et centraux, à nucléoles très nets. Leur cytoplasme est pauvre en ribonucléines et l'on y rencontre, en quantité variable, un produit de sécrétion dont les affinités tinctoriales sont superposables à celles du produit de neurosécrétion des

(1) *Biol. Bull.*, 81, 1941, p. 96.
(2) *Biol. Bull.*, 81, 1941, p. 80.
(3) *Amer. J. Path.*, 17, 1941, p. 395.
(4) M. Gabe, *Bull. Micro. appl. Paris*, (sous presse).

Insectes et des Crustacés. En effet, ce produit prend énergiquement tous les colorants acides; il se colore en noir par l'hématoxyline ferrique, en rouge par l'azocarmin; l'oxydation permanganique lui confère une forte basophilie, d'où sa coloration en bleu-noir par l'hématoxyline chromique de la méthode de Gomori; la fuchsine-paraldéhyde en assure la mise en évidence dans les mêmes conditions techniques que chez les Insectes et chez les Crustacés.

La conservation en place du produit de neurosécrétion des Aranéides au cours de la fixation est plus difficile que chez les Insectes. La mise en œuvre de fixateurs alcooliques aboutit à sa dissolution complète; la plupart des fixateurs aqueux le conservent, mais seuls les fixateurs cytologiques permettent l'obtention de préparations satisfaisantes à tous égards.

Les cellules neurosécrétrices sont beaucoup plus abondantes dans la masse nerveuse sous-œsophagienne que dans les ganglions cérébroïdes.

La masse ganglionnaire abdominale, les ganglions des quatre paires de pattes et ceux des pédipalpes contiennent, dans l'écorce cellulaire ventrale, des groupes de cellules assez volumineuses (environ 20 μ de grand diamètre), riches en produit de sécrétion. Les cellules neurosécrétrices du protocérébron forment quatre groupes, disposés symétriquement de part et d'autre du plan sagittal. Deux groupes antérieurs sont représentés par un petit nombre de cellules (quatre à huit suivant les espèces), placées au voisinage immédiat de la cloison conjonctive médiane, à la hauteur du pont stomodéal. Les deux groupes postérieurs, dont chacun comporte une dizaine de cellules, siègent dans l'écorce ganglionnaire dorsale, à la hauteur du corps central.

Le cheminement axonal est peu net dans les cellules neurosécrétrices de la masse sous-œsophagienne; seule la portion initiale des axones contient des granules du produit de neurosécrétion. Ce cheminement est, au contraire, très net dans les cellules protocérébrales. Les axones issus du groupe antérieur se dirigent en arrière, s'unissent à ceux du groupe postérieur, qui décrivent une courbe à concavité postérieure et contournent le corps central. L'ensemble des fibres forme les nerfs stomatogastriques, dont l'identification anatomique, chez la Tégénaire, est due à Schneider ([5]). Ces nerfs, dont le trajet extraganglionnaire comporte les mêmes images de cheminement du produit de neurosécrétion que les nerfs des *corpora cardiaca* des Insectes, se rend aux « ganglions stomatogastriques ». La forme et l'emplacement de ces ganglions sont connus depuis Schneider ([5]). Leur étude a été reprise récemment par Legendre ([6]), qui signale la présence de cellules glandulaires et pose le problème de leur fonction sécrétrice.

([5]) *Tabl. Zool. Poitiers*, 2, 1887-1892, p. 87.
([6]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1283.

Or, les techniques électives montrent que le produit de neurosécrétion s'accumule entre les cellules glandulaires de l'organe de Schneider; ces cellules contiennent un deuxième produit de sécrétion, coloré en rouge par la phloxine de la méthode de Gomori et dépourvu d'affinité particulière pour la fuchsine-paraldéhyde. Le cheminement du produit de neurosécrétion peut être suivi au delà du ganglion stomatogastrique, jusque dans le ganglion sympathique secondaire de Schneider.

La « voie neurosécrétrice » qui relie les deux groupes protocérébraux aux « ganglions stomatogastriques » présente donc de grandes analogies avec le système *pars intercerebralis-corpora cardiaca* des Insectes Ptérygotes. Dans les deux cas, le produit de neurosécrétion se rend des péricaryones aux organes innervés en cheminant le long des axones; on retrouve, dans les deux cas, un produit de sécrétion propre de l'organe innervé.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Sur la présence de cellules neurosécrétrices dans le système nerveux central des Aranéides.* Note de M. **Roland Legendre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les études que nous poursuivons depuis quelques années sur les Araignées du genre *Tegenaria* (*T. atrica* C. L. Koch, *T. derhami* Scop. et *T. saeva* Blackw.) nous ont amené à examiner avec soin le système nerveux central de ces espèces. Nous croyons intéressant de signaler l'observation que nous avons faite sur la présence de cellules d'aspect nettement neurosécréteur dans le cerveau et la masse ganglionnaire sous-œsophagienne.

Les techniques histologiques employées ont été des techniques topographiques courantes : la fixation a été faite au mélange de Helly, l'inclusion à la celloïdine-paraffine suivant Millot, les coupes épaisses de 7,5 μ ont été colorées au trichromique de Masson-Foot. Quelques animaux ont été fixés, après dissection au liquide de Flemming et les coupes colorées à l'hématoxyline ferrique.

Le groupe cérébral des cellules à aspect neurosécréteur se situe de part et d'autre de la fissure médiane antéro-postérieure; deux îlots d'une demi-douzaine de cellules sont observables dans la couche de cellules corticales du cerveau; leur cytoplasme granuleux retient la fuchsine de Masson, leur noyau est pauvre en chromatine et généralement dépourvu de nucléole, la membrane, par contre, est nettement visible ce qui contraste avec les corps de neurones corticaux dont la membrane est peu nette. Aussi bien Saint-Rémy que Hanström les avaient déjà décrites sans toutefois leur assigner une fonction particulière.

Le groupe sous-œsophagien est formé par une série de paires d'îlots cellulaires, autant de ganglions autant de paires d'îlots, situés à la partie

antérieure de chaque ganglion. Après coloration au « Masson », la fuchsinophilie de leur cytoplasme est nette. Après la fixation au Flemming suivie d'une hématoxyline ferrique, les grains cytoplasmiques se colorent avec une netteté particulière. On peut observer une migration des produits élaborés le long du trajet des fibres nerveuses issues de ces cellules et de très grande taille elles aussi. Ces cellules avaient déjà été vues par Saint-Rémy et Hanström. Actuellement, nous étudions les rapports des cellules neurosécrétrices du cerveau antérieur (protocérébron) avec les ganglions stomato-gastriques, récemment étudiés par nous (1).

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Danjon**, l'Académie décide de transmettre au Gouvernement le vœu ci-dessous concernant l'institution d'un Observatoire international en Afrique du Sud :

L'Académie des Sciences,

CONSIDÉRANT

que l'astronomie occupe dans la science contemporaine une position essentielle et que les diverses branches de la science qui ont récemment bénéficié de ses progrès sont appelées à en bénéficier encore dans l'avenir;

que l'étude de l'hémisphère céleste austral est beaucoup moins avancée que celle de l'hémisphère boréal, la plupart des grands instruments étant situés dans l'hémisphère terrestre nord, en particulier ceux du Mont Palomar;

que, par suite, les données sur lesquelles repose la connaissance de la Galaxie sont loin d'avoir la même valeur dans les diverses parties du ciel et qu'il est indispensable de les améliorer et de les compléter là où elles sont insuffisantes;

que, notamment, il est hautement regrettable que, le noyau galactique du Sagittaire, la plupart des amas globulaires, les Nuages de Magellan, les systèmes extragalactiques de Fornax et de Sculptor, c'est-à-dire des systèmes qui n'ont pas d'équivalent dans l'hémisphère nord, soient presque inaccessibles aux plus grands instruments actuellement en service;

qu'en conséquence, il n'y a pas de tâche plus urgente pour les astronomes que d'installer dans l'hémisphère austral de puissants instruments, comparables à ceux de l'hémisphère nord, notamment un télescope réflecteur d'au moins 3 m d'ouverture et une chambre de Schmidt de 1,20 m;

(1) R. Legendre, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1283.

mais, que d'autre part, faute de ressources suffisantes, aucun pays ne semble en mesure d'assurer l'élaboration et la réalisation d'un tel projet que seule une coopération internationale permettrait de mener à bonne fin;

que, cependant, la participation à cette entreprise de tous les pays adhérant à l'Union Astronomique Internationale, par exemple, entraînerait de grandes complications et qu'il paraît sage de limiter actuellement le nombre des participants à quelques pays voisins formant un groupe restreint;

qu'un projet d'observatoire international en Afrique du Sud a été établi par un groupe d'astronomes appartenant aux six pays ci-après désignés : Allemagne, Belgique, France, Grande-Bretagne, Pays-Bas, Suède, réuni à Leyde les 25 et 26 janvier 1953;

que la participation de chacun de ces six pays paraît indispensable pour assurer le succès de l'entreprise;

ÉMET LE VOEU

Que le Gouvernement veuille bien prendre ce projet en considération et qu'il le mette à l'étude, en collaboration avec les autres gouvernements intéressés, en vue de sa réalisation prochaine.

La séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 25 janvier 1954.)

Note présentée le même jour, de M. *André Marchand*, Sur la susceptibilité magnétique de quelques noirs de carbone :

Nous avons omis de signaler dans cette Note deux Ouvrages qui lui étaient antérieurs; ceux de Wynne-Jones, Blayden et Iley (*Brennstoff Chemie*, **33**, 1952, p. 268-273) et de Pinnick (*Phys. Rev.*, **91**, 1953, p. 228), dont les résultats concordent bien dans l'ensemble avec les nôtres.

(*Comptes rendus* du 1er février 1954.)

Note présentée le 25 janvier 1954, de M. *Arnaud Denjoy*, L'équation fonctionnelle de $\zeta(s)$:

Page 535, formule (10), *au lieu de* $1/q\,!$, *lire* $(-1)^q$.
» 536, 5e ligne, *supprimer* φ au second membre.

(*Comptes rendus* du 8 février 1954.)

Note présentée le 1er février 1954, de M. *Maurice Fréchet*, Sur les surfaces dérivables relativement à une règle de multiplication hypercomplexe :

Page 636, tableau II, seconde formule du type IV, *à la condition* $r \neq 0$, *adjoindre la condition* $\alpha^r = r + 1$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1954 (*suite*).

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. XL. *Econométrie.* Paris, 12-17 mai 1952. Éditions du Centre national de la recherche scientifique, 1953 ; 1 vol. 24 cm.

Gouvernement général de l'Afrique équatoriale française. *Carte géologique de reconnaissance à l'échelle du* 1/500000e. Levés effectués de 1949 à 1950. *Notice explicative sur la feuille Banyo*, par P. KOCH. Levés effectués de 1949 à 1951. *Notice explicative sur la feuille Bangassou-Ouest*, par J.-L. MESTRAUD. Paris, Imprimerie nationale, 1953 ; 2 fasc. 23,5 cm.

Annual Report of the national oceanographic council 1952-1953. Cambridge, At the University Press, 1954 ; 1 fasc. 25 cm.

Reports of the swedish deep-sea expedition 1947-1948, edited by HANS PETTERSSON. Vol. III. *Physics and Chemistry.* Fasc. 2. Göteborg, Elanders boktryckeri Aktiebolag, s. d. ; 1 fasc. 29,5 cm.

Annual report of the director of the astronomical Observatory of Harvad college for the year ending september 30, 1952, by HARLOW SHAPLEY. Cambridge, Mass. Published by the University, 1953 ; 1 fasc. 20,5 cm.

Note on the distribution of RR *lyræ variables*, by HARLOW SHAPLEY. Reprinted from the *Astronomical Journal*, 58, n° 5, 1953 ; 1 feuillet 27 cm.

Magellanic clouds. VI. *Revised distances and Luminosities.* VII. *Star colors and luminosities in five constellations*, by HARLOW SHAPLEY and VIRGINIA MCKIBBEN NAIL. Reprinted from the *National Academy of Sciences.* Vol. XXXIX, n° 5, 1953 ; 1 fasc. 25,5 cm.

Leonhardi Eulari. Commentationes geometricæ. Vol. primum, editit ANDREAS SPEISER. Auctoritate et impensis Societatis scientiarum naturalium helveticæ, Lausannæ 1953. Venditioni exponunt Orell Füssli Turici ; 1 vol. 29 cm.

Extraits du *Bulletin de la Societé française de minéralogie* : 1932, *Contribution à l'étude des roches métamorphiques du massif d'Alger.* 1931, *Sur la présence du mercure dans les environs de Montpellier* (*Hérault*), par LOUIS ROYER ; 2 fasc. 22 cm.

Extraits du *Bulletin du service de la carte géologique de l'Algérie.* 2e série, 1933 : *Stratigraphie. Étude pétrographique des roches métamorphiques du Massif d'Alger*, par LOUIS ROYER. 5e série, 1937 : *Pétrographie. Les terrains cristallophylliens des massifs d'Alger et de la grande Kabylie*, par LOUIS ROYER. Alger, Imprimerie Jules Carbonel ; 2 fasc. 24,5 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société géologique de France*, 5e série. T. VIII, 1938 : *Les causes possibles de l'aspect bréchoïde de certaines roches.* T. IX, 1939 : *La Carélie et la péninsule de Kola d'après l'excursion du* XVIIe *Congrès géologique international*, par LOUIS ROYER ; 2 fasc. 25 cm.

Les états mésomorphes et la biréfringence magnétique, par LOUIS ROYER. Extrait du *Journal de physique et le Radium*. T. V, série 6, n° 7, 1924; 1 fasc. 26,5 cm.

Une nouvelle industrie minière en Alsace : la barytine, par LOUIS ROYER, in *Bulletin de l'Association philomathique d'Alsace et de Lorraine*. T. VII. Fasc. 1, 1925. Saverne, A. Fuchs, 1926; 1 fasc. 22 cm.

Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle des cristaux d'espèces différentes, par LOUIS ROYER. *Thèse*. Sens, Société générale d'imprimerie et d'édition, 1928; 1 fasc. 22 cm.

Sur la décroissance du cristal dans un milieu isotrope actif, par LOUIS ROYER, in *Bulletin de la Société française de minéralogie*. T. LIII, 1930. Paris, Masson, 1930; 1 fasc. 22 cm.

Eine Bemerkung zu der Arbeit von H. Lassen und L. Brück, Herstellung von dünnen Silbereinkristallen und ihre Untersuchung mit Elektronenstrahlen, von LOUIS ROYER, in *Annalen der Physik*. Folge 5. Bd **23**. Heft 1, 1935; 1 feuille 23 cm.

Diskussion zum Artikel : G. KALB, *Die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Bestimmung der Symmetrie und Formenentwicklung der Kristallarten*, von LOUIS ROYER, in *Zeitschrift für Kristallographie* 93, 1936. Leipzig, Akademische verlagsgesellschaft M. B. M., 1936; 1 feuillet 23 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 MARS 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Charles Jacob** signale à l'Académie la présence de M. **Livio Trevisan**, Président de l'Institut géologique de l'Université de Pise, Directeur du Centre d'Études géologiques des Apennins. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

Notice nécrologique sur Pierre Jolibois, lue par M. **Paul Lebeau** (*).

M. **Pierre Jolibois** est né à Paris le 23 mai 1884. Après avoir terminé ses études classiques au Lycée Louis-le-Grand, il entra à l'École Polytechnique en 1903. A sa sortie, il accomplit son stage comme sous-lieutenant d'Artillerie coloniale, puis se consacra, dès 1907, à la Recherche scientifique. Attiré plus particulièrement par la Chimie minérale, il commença ses travaux dans le laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences, successivement sous la direction de Henri Moissan, Paul Lebeau et Henry Le Châtelier.

Sa première étude eut pour objet les phosphures métalliques, composés binaires sur lesquels on ne possédait, à cette époque, que très peu de données précises. Il remarqua immédiatement certaines anomalies dans les propriétés du phosphore lui-même, ce qui l'incita à faire une sorte de révision expérimentale de nos connaissances sur les diverses variétés de ce corps. Il montra que l'iode intervenant comme catalyseur fournissait le moyen d'obtenir un nouvel état allotropique à la température de 350°. Dans un examen parallèle des transformations allotropiques de l'arsenic, il fit

(*) Séance du 8 mars 1954.

ressortir l'analogie entre les variétés des deux éléments. En outre, l'étude systématique de la phosphuration de l'étain en tube scellé sous pression de vapeur de phosphore lui révéla l'existence d'un phosphore P_2Sn, et la propriété que possédaient les alliages fondus de phosphure et d'étain, de dissoudre les phosphures d'autres métaux, phosphures relativement peu attaquables que l'on pouvait séparer ensuite par des réactifs appropriés. C'est ainsi qu'il découvrit les phosphures de nickel à haute teneur en phosphore : P_3Ni et P_2Ni.

A l'époque où Jolibois achevait cette première série de recherches, les dérivés organo-magnésiens se rangeaient déjà parmi les plus précieux réactifs de la synthèse organique. Il eut la curiosité de faire l'étude physico-chimique de quelques-uns d'entre eux, ce qui lui fournit une moisson de faits nouveaux, parmi lesquels :

— une réaction de l'iode sur les organo-magnésiens, devenue le principe même de leur dosage;

— la mise en liberté de magnésium métallique par électrolyse du réactif de Grignard, établissant ainsi que les organo-magnésiens en solution éthérée se comportaient comme des électrolytes;

— une préparation nouvelle du carbure de magnésium et celle de son hydrure alors inconnu.

En 1921, Jolibois fut nommé Professeur de Chimie générale et analytique à l'École Nationale Supérieure des Mines, ce qui le mit en possession d'un laboratoire personnel. Il sut grouper autour de lui des élèves qui, grâce à ses qualités d'animateur, devinrent rapidement d'excellents collaborateurs et, plus tard, eux-mêmes des Maîtres. Dès lors il se consacra, avec une activité jamais ralentie, à une série d'études de Chimie générale, et apporta aux problèmes posés des solutions précises par des procédés d'une grande originalité. C'est ainsi qu'il aborda l'examen du phénomène de la prise du plâtre, question très controversée malgré l'intervention antérieure de nombreux auteurs. Il observa :

— que la vitesse de prise du plâtre était plus rapide à froid qu'à chaud;

— qu'elle s'annulait sensiblement vers 90°;

— que la présence du gypse non transformé augmentait la vitesse de prise, prise qui se faisait en deux temps à partir du sulfate anhydre, en un seul à partir du semi-hydrate.

Le rôle catalytique de la vapeur d'eau sur la transformation du plâtre actif en plâtre mort a été également découvert dans son laboratoire.

Par la connaissance de tous ces phénomènes nouveaux, on peut aujourd'hui fabriquer du plâtre en mélangeant, en proportions calculées à l'avance, le gypse, le sulfate semi-hydraté et le sulfate cuit à haute température, et obtenir un produit dont la vitesse de prise et la dureté après durcissement peuvent varier à volonté.

Les phénomènes de précipitation se rangent certainement parmi ceux qui sont le plus souvent effectués par les chimistes, et ils ont, de ce fait, suscité de fréquentes études. Il y apporta, par de minutieuses observations, d'importantes précisions. A l'aide d'un appareil très simple, il obtient presque instantanément un mélange homogène des réactifs précipitants. La phase solide se formant dans un liquide restant comparable à lui-même, d'une expérience à l'autre, et d'un point à l'autre de la solution, la détermination de la nature des phases solides, en fonction de la concentration des liquides précipitants, devient aisée. De la constance de cette composition, dans des conditions de préparation différentes, découlera la conclusion de l'existence de composés définis.

La fécondité de cette méthode apparaît dans les résultats qu'il publia, soit seul, soit avec ses élèves, sur :

— l'établissement des domaines de formation des phosphates de calcium;

— l'existence et la préparation d'un nouveau phosphate de calcium;

— le fractionnement par précipitation d'un mélange de sels;

— l'obtention de nouveaux sels basiques, et la détermination du domaine de formation d'un grand nombre de sels antérieurement connus;

— la possibilité de saisir par l'utilisation des rayons X la forme cristalline des composés au monmet même de leur précipitation.

A cela s'ajoute, depuis une quinzaine d'années, ce qui constitue certainement la partie principale de son œuvre scientifique : l'ensemble de ses belles recherches concernant l'action de l'électricité sur la matière. C'est de là que viennent ses plus importantes découvertes. Il introduisit dans ce domaine, pourtant si fréquemment exploré, des notions entièrement nouvelles, notamment par l'examen de l'influence exercée par des champs électriques intenses sur la formation ou la décomposition de certains corps. En ayant soin de faire intervenir successivement divers facteurs : nature des électrodes, forme des récipients, intensité du courant, capacité du circuit, pression du gaz, il définit les conditions selon lesquelles varie le rendement énergétique de ces décompositions, ce qui permet de les rapprocher des dissociations purement thermiques.

D'autre part, il constata que lorsque des particules métalliques se séparent d'une cathode capable de se pulvériser au cours de la décharge, elles acquièrent un grand pouvoir catalytique et augmentent, d'une manière considérable, la vitesse des réactions en phase gazeuse. Autour d'une cathode de platine, par exemple, un mélange d'azote et d'hydrogène se combine avec production à 100° de quantités d'ammoniac très voisines de celles correspondant à l'équilibre thermodynamique déterminé par le calcul. Il mit en évidence le pouvoir réducteur remarquable de l'hydrogène électrolytique et utilisa l'électrolyse pour le fractionnement de sels

en milieu aqueux, pour la solubilité de sels peu solubles, et il en fit l'application à l'analyse des phosphates de calcium.

Citons encore ses récentes recherches relatives aux oxydes d'uranium, à la production d'alliages de chrome et de fer, de chrome et de manganèse, et à celle du phosphore, à basse température.

Nous ne pouvons nous étendre davantage sur l'œuvre accomplie par Jolibois, dont la description comporte plus de 200 Mémoires; elle représente bien les qualités maîtresses de celui qui, au génie de l'observation, joignait un esprit critique des plus fertiles. Déjà en 1921, Le Châtelier le classait parmi les chimistes les plus originaux de sa génération.

Lors de la guerre mondiale de 1914-1918, Pierre Jolibois fut mobilisé comme Lieutenant d'Artillerie; en 1915-1916 il devint Capitaine, commandant la 26e batterie du 33e régiment. Il fut appelé, en 1917, à diriger le laboratoire de la Poudrerie nationale de Bassens où, ayant à s'occuper de la mélinite, il sut préciser les meilleures conditions de fabrication de cet explosif. Notre éminent Confrère, alors le Commandant Caquot, le fit désigner, en 1918, comme Chef du service des bombes d'aviation à la Section de l'Aéronautique militaire. Il avait à lui confier une tâche à la fois urgente et difficile : celle de rechercher pourquoi, au cours des manipulations de bombes destinées à être lancées par avions, de fréquentes explosions prématurées se produisaient, provoquant souvent de graves accidents. Le Capitaine Jolibois sut, en moins de huit jours, découvrir la cause de ces véritables désastres, et, mieux encore, en éviter le retour.

En 1919, il fut choisi comme Chef de la mission française de Contrôle de l'usine d'acide nitrique synthétique de la « Badische Soda und Anilin Fabrik » de Ludwigshafen. Son autorité scientifique indiscutée, sa haute conscience du devoir lui permirent d'être le digne représentant de la France. En 1948, une lourde tâche lui fut encore confiée, celle de la Présidence du Conseil chargé du Contrôle et de la Gestion de l'I.G. Farbenindustrie, tâche dont il s'acquitta à la satisfaction de tous, grâce à la rectitude de son jugement et à son esprit conciliant.

Mais au Savant, s'ajoutait l'homme d'action dont le concours était toujours acquis lorsqu'il jugeait que son rôle pouvait être utile.

En 1937, Jean Perrin lui confia l'organisation de la Section de Chimie minérale du Palais de la Découverte. Peu après, il fut appelé à présider la 3e section du Xe Congrès international de Chimie à Rome. Il était Président de la 2e Section de l'École Pratique des Hautes Études, et faisait partie de la Commission de Chimie du Centre National de la Recherche scientifique, et de son Directoire.

Membre de l'Académie des Sciences depuis 1944, il en avait été plusieurs fois Lauréat.

Un grand nombre d'Académies et de Sociétés savantes françaises et étrangères le comptaient parmi leurs Membres.

Il était titulaire de la Croix de Guerre et Commandeur de la Légion d'Honneur.

Pierre Jolibois ne cessa d'apporter le concours le plus dévoué aux Organismes se rattachant à la sécurité du Pays. Il était Membre du Comité d'action scientifique de la Défense nationale et du Comité scientifique des Poudres.

Ardemment désireux de rendre toujours plus intimes les relations entre la Science et l'Industrie, il participa à la création d'un Centre National de Chimie ayant cet objectif. Il présidait la Section de Chimie minérale de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée.

Grand serviteur de la Science, et grand patriote, il a su mériter, en outre, l'affection de tous.

A sa veuve et à ses enfants, nous adressons les condoléances de l'Académie des Sciences et nous leur exprimons les sentiments de profonde tristesse de tous nos Confrères (¹).

HYDRAULIQUE. — *Dispositif spécial pour le dégravoiement d'une prise d'eau.* Note de M. **Léopold Escande**.

Description d'un dispositif nouveau permettant d'entraîner hydrauliquement les dépôts formés dans une prise d'eau. Application à l'usine de Pébernat.

Dans les usines hydroélectriques, une disposition souvent adoptée permet de soumettre à des chasses la prise d'eau et un tronçon amont plus ou moins long du canal d'amenée par la manœuvre combinée de deux vannes : la fermeture de la vanne de réglage V_2 isole la partie aval du canal d'amenée cependant que l'ouverture de la vanne de chasse proprement dite V_1 assure la restitution des eaux à la rivière, à l'aval du barrage (*fig.* 1)

Le courant rapide que cette manœuvre détermine dans le tronçon de tête du canal n'engendre malheureusement, dans la prise d'eau, en raison de la section beaucoup plus grande de celle-ci, que des vitesses beaucoup trop faibles pour provoquer l'entraînement des dépôts.

Pour remédier à ce défaut, nous avons imaginé un dispositif que nous avons mis au point sur un modèle réduit, à l'échelle 1/23, de la prise d'eau de l'usine de Pébernat, équipée sur l'Ariège par l'Électricité de France. Ce dispositif consiste à diviser la prise par des cloisons longitudinales,

(¹) Une notice plus détaillée du même auteur paraîtra dans le recueil des *Notices et Discours*.

comme l'indiquent les figures 1, 2 et 3, en plusieurs pertuis élémentaires, dont chacun aboutit à une vanne V, ouverte en grand pendant le fonctionnement normal de l'usine : au moment des manœuvres de chasse,

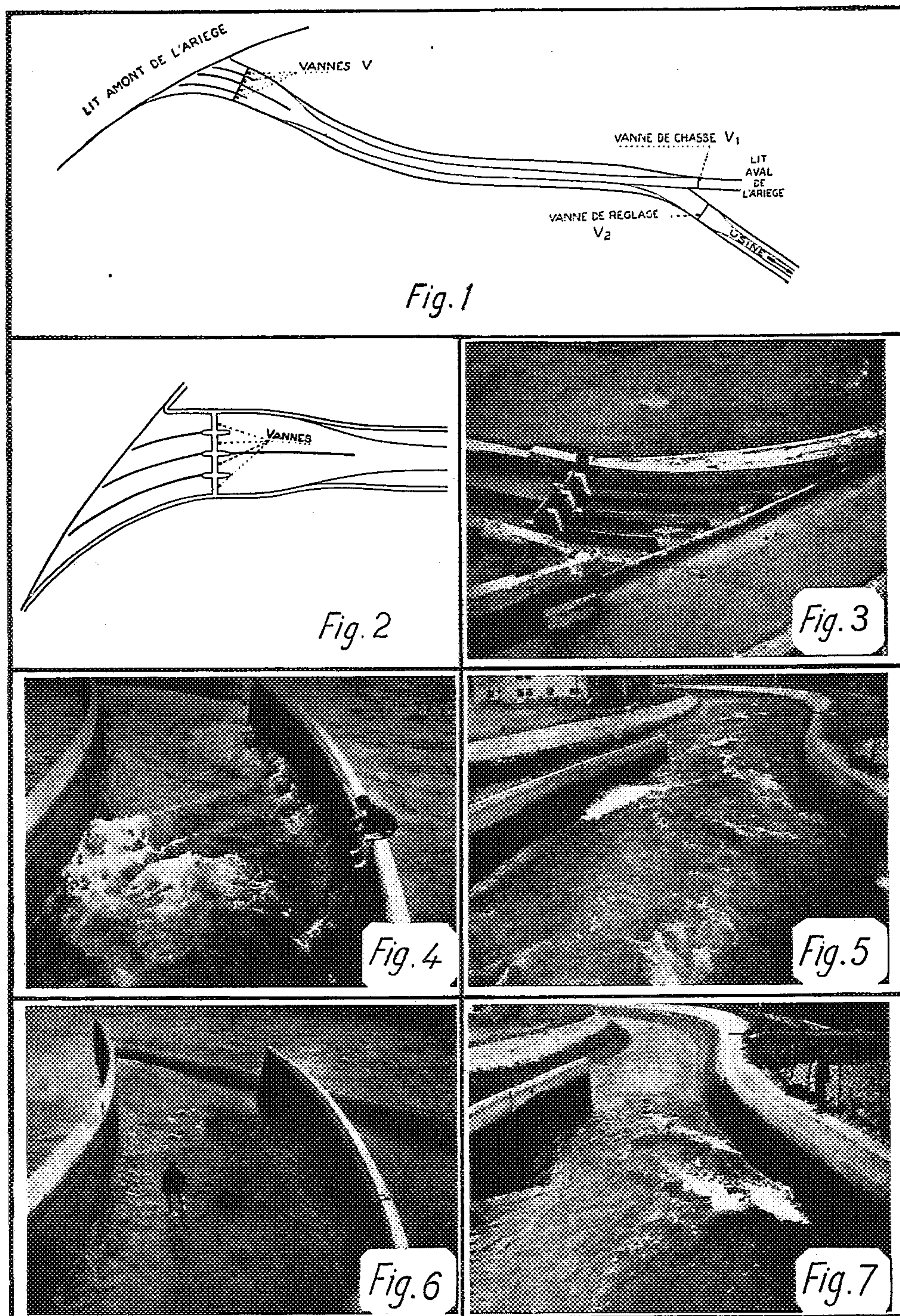


Fig. 1
Fig. 2
Fig. 3
Fig. 4
Fig. 5
Fig. 6
Fig. 7

au contraire, toutes les vannes V sont fermées, à l'exception de l'une d'entre elles, de manière à obliger tout le débit à traverser le pertuis élémentaire correspondant, avec une grande vitesse, en entraînant très rapidement les dépôts : en opérant ainsi successivement pour chacun des pertuis, on obtient le dégravoiement hydraulique complet de toute la prise d'eau, en un temps très bref.

Il convient de remarquer que les cloisons séparant les pertuis, toujours baignées par l'eau sur leurs deux faces, n'ont à supporter que les différences de pression dynamiques et peuvent être réalisées au moyen de simples voiles en béton armé de faible épaisseur (0,20 m à Pébernat).

Nous avons pu vérifier, après la mise en service de l'usine de Pébernat, l'efficacité du dispositif mis au point sur le modèle : les figures 4 et 5 montrent la violence du courant à l'intérieur du pertuis, à l'amont de la vanne V, puis à l'aval de celle-ci et au départ du canal d'amenée.

Nous avons procédé, après dégravoiement complet de la prise, à une expérience particulièrement démonstrative, en plaçant dans un pertuis divers blocs dont l'un pesait 200 kg environ (*fig.* 6) : en moins de 10 mn, le courant de chasse a entraîné tous ces blocs jusqu'au lit aval de l'Ariège, sur une distance de l'ordre de 500 m, sans aucune intervention extérieure. La figure 7 montre le cheminement du bloc à l'aval des vannes V.

RADIOBIOLOGIE. — *Préservation contre les effets létaux des rayons* X, *par les 4-acylpyrogallols, chez la Souris.* Note de MM. **Antoine Lacassagne, Jean-François Duplan** et **N. P. Buu-Hoï.**

Des cétones dérivées du pyrogallol, en particulier le 4-décanoylpyrogallol et le 4-lauroylpyrogallol, confèrent à la Souris une préservation efficace contre des doses létales de rayons X.

Dans une certaine limite, on parvient à prémunir, contre les effets nocifs des radiations ionisantes, les tissus vivants en y diminuant la tension de l'oxygène pendant l'irradiation. Cette hypoxie a été obtenue par plusieurs procédés : en suspendant l'apport de l'oxygène par le sang [compression (1) ou ligature des vaisseaux (2)], en irradiant l'animal dans une atmosphère privée d'oxygène (3), en introduisant dans l'organisme des substances réductrices (4), en produisant une méthémoglobinémie par des agents chimiques (5), etc. Nous nous sommes demandés s'il ne serait pas possible de provoquer l'hypoxie

(1) G. Schwarz, *Münch. med. Wschrft.*, 56, 1909, p. 1217.
(2) J. Jolly, *C. R. Soc. Biol.*, 91, 1924, p. 351.
(3) A. Lacassagne, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 231.
(4) J. Loiseleur et F. Baclesse, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 1160.
(5) J. B. Storer and J. M. Coon, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 74, 1950, p. 202.

en injectant des molécules organiques possédant une grande affinité pour l'oxygène, et dont le métabolisme serait assez lent pour que la préservation conférée à l'animal soit plus durable que celle obtenue jusqu'à présent au moyen des substances de faible poids moléculaire, telles que la β-mercapto-éthylamine [6].

Dans cet ordre d'idées, notre attention a été attirée vers les dérivés polyphénoliques, en particulier ceux du pyrogallol dont on connaît la grande affinité vis-à-vis de l'oxygène. Les expériences ici rapportées concernent les 4-acylpyrogallols. Elles établissent que certaines de ces cétones sont effectivement capables de préserver contre des doses létales de rayons X.

Les souris utilisées appartenaient à la lignée pure XVII, choisie parmi celles entretenues à l'Institut du Radium, parce qu'une des plus radiosensibles. Les animaux des deux sexes, âgés de 60 à 80 jours, pesant de 22 à 25 g, enfermés par groupe de six dans des boîtes en matière plastique, étaient irradiés aux conditions suivantes : 180 kV, 10 mA, 45 cm, 0,3 mm Cu, 66/67 r/min. La dose de 700 r, mesurée dans l'air et ainsi administrée, est létale à 100 % en 10 jours (la DL 95 % est, dans cette lignée, de l'ordre de 550 r). Avant l'irradiation, les animaux recevaient l'injection intrapéritonéale de 0,5 cm^3 d'une solution dans l'huile d'olive, des différentes cétones étudiées. Les doses de chacun de ces corps étaient calculées de façon à correspondre sensiblement à 3,4 mg de pyrogallol. Des expériences de référence ont été effectuées à blanc, avec du solvant pur, du pyrogallol et du laurate de sodium. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

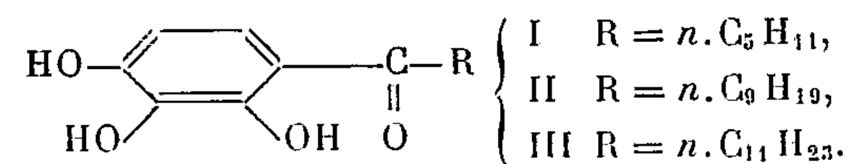
Substances.	Dose.	Temps entre injection et irradiation (mn).	Nombre de souris	Dose (rœntgen).	Nombre de survivants au 30ᵉ j.	Date des décès.
Témoins.............	–	–	24	700	0	du 5ᵉ au 10ᵉ j
Huile d'olive.........	0,5 cm^3	5	24	700	0	–
Laurate de Na........	6 mg	30	6	700	0	–
Pyrogallol............	3,3 »	5	10	700	0	du 5ᵉ au 9ᵉ j
Pyrogallol............	1,7 »	5	10	700	0	du 5ᵉ au 10ᵉ j
4-caproylpyrogallol....	6 »	5	10	770	2	du 7ᵉ au 11ᵉ j
4-caproyl »	6 »	30	9	700	3	du 6ᵉ au 11ᵉ j
4-décanoyl »	8 »	60	12	700	5	du 11ᵉ au 23ᵉ j
4-lauroyl »	9 »	30	10	700	4	du 11ᵉ au 24ᵉ j

Ainsi des cétones à longue chaîne latérale dérivées de polyphénols, telles que le 4-caproylpyrogallol (I), le 4-*n*-décanoylpyrogallol (II) et le 4-lauroyl-pyrogallol (III) exercent, chez la Souris, une activité préservatrice durable, vis-a-vis de doses létales de rayons X, à condition d'utiliser des solutions

---

(6) Z. M. Bacq et collab., *Arch. int. Physiol.*, 59, 1951, p. 442.

fraîchement préparées et maintenues à l'abri de l'air. Par contre, le pyrogallol lui-même est inactif.



Serait-il possible d'arriver, par la mise en jeu de cétones analogues mais de poids moléculaires encore plus élevés (et par conséquent de métabolisme encore plus ralenti), à réaliser des préservations de longue durée, les seules présentant un intérêt pratique? Des expériences en cours permettront d'apporter une réponse à cette question.

MAGNÉTISME. — *Paramagnétisme et répartition des électrons dans les composés définis* $NiAl_3$, $CoAl_4$, $FeAl_3$, $MnAl_6$ et $CrAl_7$, par MM. **Gabriel Foëx** et **Jules Wucher**.

Poursuivant nos recherches sur la répartition des électrons entre les constituants d'un alliage ([1]) nous avons étudié les propriétés magnétiques d'un certain nombre de composés définis de métaux de la famille du fer avec l'aluminium.

En se basant sur les règles de Hume-Rothery et sur une étude approfondie de la structure, Raynor ([2]) est arrivé à la conclusion que les métaux magnétiques, dans les composés $NiAl_3$, $CoAl_4$, $FeAl_3$, $MnAl_6$ et $CrAl_7$, possèdent une valence négative croissant du nickel jusqu'au chrome. H. Jones ([3]) a donné une interprétation des résultats de Raynor.

Mais ces résultats demandaient à être confirmés par des mesures directes et précisés, spécialement en ce qui concerne le composé hors série $FeAl_3$.

Si la valence négative prévue par Raynor est suffisante pour que la sous-couche des électrons $3d$, responsables du magnétisme, se trouve complétée à 10 électrons, le moment ionique doit être nul et l'on peut s'attendre à observer un paramagnétisme faible et peu variable avec la température ([4]).

Les alliages ont été préparés au four à haute fréquence, sous vide, à partir de métaux dont la teneur totale en impuretés ne dépassait pas un millième.

Les résultats des mesures magnétiques sont les suivants : pour toutes les substances étudiées le coefficient d'aimantation χ est indépendant du champ.

([1]) G. Foëx, *Helvetica Physica Acta*, **26**, 1953, p. 199; J. Wucher, *Ann. de Phys.*, **7**, 1952, p. 317; *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 278.

([2]) *Progr. Met. Phys.*, **1**, 1949, p. 1.

([3]) *Phil. Mag.*, **44**, 1953, p. 907.

([4]) G. Foëx, *J. Phys. Rad.*, 7e s., **9**, 1938, p. 37.

Pour l'aluminium, fondu dans les mêmes conditions que les alliages, χ décroît lentement quand la température s'élève

Al	t°C..........	15	91	135	185	267	304
	$\chi.10^6$........	0,609	0,576	0,564	0,525	0,508	0,493

Les composés $NiAl_3$ et $CoAl_4$ possèdent le paramagnétisme faible et peu variable qui caractérise les couches 3d complètes

$NiAl_3$	t°C..........	20	86	162	235	312	375
	$10^6\chi$.........	0,253	0,249	0,236	0,207	0,175	0,131
$CoAl_4$	t°C..........	15	107	170	242	299	353
	$10^6\chi$.........	0,214	0,226	0,225	0,228	0,219	0,208

La combinaison avec le nickel ou le cobalt a pour effet de diminuer le paramagnétisme déjà très faible de l'aluminium, probablement par suite de la disparition d'une partie des électrons libres.

Le composé $FeAl_3$ possède un paramagnétisme variable.

T°K.	288.	406.	518.	564.	290.	471.	612,5.	666.	335.
$\chi.10^6$ alliage...	7,846	5,526	4,380	4,063	7,786	4,754	3,806	3,564	6,808
$\chi.10^6$ corr....	7,48	5,19	4,07	3,77	7,42	4,44	3,51	3,28	6,46
$\chi_A(T+102)$...	–	–	0,345	0,343	–	–	0,343	0,345	–

La correction de paramagnétisme de l'aluminium a été faite en utilisant les nombres du tableau I. Elle a peu d'influence sur les résultats.

Au-dessus de 515°K, χ obéit à la loi de Weiss avec la constante de Curie atomique 0,343. On en déduit pour le moment du fer la valeur : 1,67 μ_B. Ce moment est légèrement inférieur à celui qui correspondrait à l'ion Fe^-. Le fer a donc capté en moyenne 1 électron par atome, peut-être même un petit peu plus. Sa couche $3d$ n'est pas saturée.

Les composés $MnAl_6$ et $CrAl_7$ présentent un paramagnétisme légèrement croissant avec la température.

$MnAl_6$	t°C.....	15	142	93	201	275	324	372		
	$\chi.10^6$...	1,086	1,116	1,103	1,142	1,182	1,205	1,229		
$CrAl_7$	t°C...	15	91	141	209	273	316	387	680	15
	$\chi.10^6$.	0,325	0,397	0,348	0,521	0,573	0,611	0,676	0,868	0,322

La valeur de $\chi.10^6$ est nettement plus faible dans $CrAl_7$ (0,325) que dans l'aluminium pur à la même température (0,61). Ce résultat montre bien que le chrome dans $CrAl_7$ est dépourvu de moment magnétique. Il possède une couche complète de 10 électrons $3d$.

Dans $MnAl_6$, en admettant l'additivité des coefficients d'aimantation, on trouve pour le manganèse $\chi_A = 137.10^6$ à 15°C. Dans le métal pur, à la même température $\chi_A = 530$ (5).

(5) A. SERRES, *J. Phys. Rad.*, 7e série, 9, 1938, p. 377.

La formation d'une couche de 10 électrons explique très bien la diminution de χ_A provoquée par la combinaison avec l'aluminium. Mais cette interprétation s'impose avec moins d'évidence que dans le cas précédent.

Tenant compte de la continuité des propriétés dans la série des alliages étudiés nous admettrons pour le manganèse la même explication que pour les métaux voisins.

Le cobalt, le manganèse et le chrome en combinaison avec l'aluminium, se comportent comme dans les siliciures ([4]) de formule Si_2M : ils possèdent un paramagnétisme faible, peu variable avec la température, tout comme s'ils se trouvaient à l'état d'ions négatifs, monovalent pour le cobalt, trivalent pour le manganèse et tétravalent pour le chrome. Dans $FeAl_3$ le fer se comporte comme s'il était à l'état d'ion négatif monovalent.

DÉSIGNATIONS.

MM. **André Danjon** et **Gaston Dupouy** sont désignés pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu, les 7 et 8 mai 1954, à l'**Université de Clermont-Ferrand**, à l'occasion du **Centième anniversaire** de sa fondation.

M. **André Danjon** est désigné pour représenter l'Académie au **Congrès scientifique** organisé les 11 et 12 juin à Jumièges (Seine-Inférieure), dans le cadre des manifestations qui marqueront le XIIIe Centenaire de la fondation de l'**Abbaye**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Service géologique du Maroc. *Carte géologique d'exploration du Territoire autonome du Tadla*, par Jacques Bourcart.

2° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Institut d'Informations scientifiques. *Referativny Journal. Kimia*, n° 1-4; *Mekanika*, n° 1-3; *Astronomia*, n° 1-3.

3° Universidad nacional de Cuyo (San Juan, République Argentine). *Acta Guyana de Ingenieria*. Volumen I, n° 1-4.

Il signale également un ouvrage polycopié : Service de la Recherche agronomique et de l'expérimentation agricole du Maroc. *Notions de pédologie appliquée*, par Georges Bryssine. IV. *Méthodes d'analyses*, en collaboration avec Mme G. Julia et Mlle Ch. Thomann.

ALGÈBRE. — *Généralisation de l'équivalence d'Artin.* Note de M. **Italico Molinaro**, présentée par M. Henri Villat.

Nous nous proposons de généraliser l'équivalence d'Artin. Nous chercherons à quelle condition cette équivalence est « invariante pour certains éléments »; ceci conduira à la considération de gerbiers possédant les propriétés générales des gerbiers intégralement fermés, mais ces derniers n'en sont qu'un cas particulier.

Étant donné un gerbier $\mathfrak{G}$, avec élément unité, résidué, et dont la multiplication est commutative, nous appellerons équivalence d'Artin, ou équivalence du type $\mathcal{A}$, toute équivalence $\mathcal{A}_x$ définie par

$$a \equiv b\,(\mathcal{A}_x) \quad \text{si et seulement si} \quad x:a = x:b.$$

Cette relation est une relation d'équivalence régulière par rapport à la multiplication et à l'union.

La classe E de e est l'ensemble des éléments e_1 tels que $x:e_1 = x$. On a

$$x\,e_1 \leqq x, \qquad e_1 \leqq x:x; \qquad \text{or} \quad x:(x:x) = x, \qquad \text{ou} \qquad x:x \equiv e.$$

Donc E est la classe de $x:x$ et ne contient que des éléments inférieurs ou égaux à $x:x$.

La classe X de x est l'ensemble des éléments x_1 tels que $x:x_1 = x:x$. On a

$$(x:x)x_1 \leqq x, \qquad x_1 \leqq x:(x:x) = x.$$

Donc X n'est constituée que par des éléments inférieurs ou égaux à x.

Considérons une congruence $\mathcal{R}$ régulière par rapport à la multiplication et à l'union, et dont la classe X de x ne contienne que des éléments inférieurs à x.

Théorème 1. — *$\mathcal{R}$ est plus fine que l'équivalence $\mathcal{A}_x$.*

Soit $a \equiv b(\mathcal{R})$. On a $a(x:a) \cup x \equiv b(x:a) \cup x(\mathcal{R})$, $b(x:a) \cup x = x$, $b(x:a) \leqq x$, $x:a \leqq x:b$. De même, on verrait que $x:b \leqq x:a$.

Théorème 2. — *Si une classe* A *modulo $\mathcal{R}$ contient un résiduel ω de x, cet élément est maximum de sa classe, donc une classe ne peut contenir plus d'un résiduel de x.*

Soit $a \equiv \omega(\mathcal{R})$, avec $\omega = x : \mu$, on a $\mu a \equiv \mu\omega(\mathcal{R})$; mais $\mu\omega \leqq x$, $\mu a \leqq x$, et $a \leqq x : \mu = \omega$.

Théorème 3. — *Si a appartient à la classe* A *modulo $\mathcal{A}_x$, l'élément $\bar{a} = x : (x : a)$ est équivalent à a et est élément maximum de* A.

En effet, on a $x : \bar{a} = x : a$, et d'autre part $\bar{a}$ est résiduel de x. Notons que $\bar{a}$ est le seul élément de sa classe qui soit tel que $\bar{a} = x : (x : \bar{a})$.

Théorème 4. — *La condition nécessaire et suffisante pour que l'équivalence $\mathcal{A}_{x:\mu}$ soit invariante par rapport à μ est que l'on ait, quel que soit μ,*

$$\mu(x : x\mu) \equiv e(\mathcal{A}_x).$$

Tout d'abord $a \equiv b(\mathcal{A}_x)$ entraîne $a \equiv b(\mathcal{A}_{x:\mu})$.

Pour que $\mathcal{C}_{x:\mu}$ soit plus fine que $\mathcal{C}_x$, il faut et il suffit (th. 1 et th. 3) que

$$x=(x:\mu):[(x:\mu):x] \quad \text{ou} \quad \mu(x:x\mu)\equiv e(\mathcal{C}_x).$$

Nous proposons de désigner cette condition sous le nom de *condition de nomalité*, et tout élément x pour lequel elle est vérifiée sera dit *élément nomal*; l'équivalence correspondante sera dite *équivalence nomale*.

THÉORÈME 5. — *Pour qu'un élément α soit nomal, il faut et il suffit :*

1° *qu'il existe un élément k tel que $\alpha=\alpha:\alpha k$;*

2° *que le résiduel par lui-même de tout résiduel de α soit égal à $\alpha:\alpha$.*

Si α est nomal, la condition de nomalité pour $\mu=\alpha$ s'écrit $\alpha(\alpha:\alpha^2)\equiv e(\mathcal{C}_\alpha)$, ou $\alpha:\alpha(\alpha:\alpha^2)=\alpha$, d'où $\alpha:\alpha k=\alpha$, en posant $k=\alpha:\alpha^2$.

La classe de e modulo $\mathcal{C}_\alpha$ a pour élément maximum $\alpha:\alpha$; la classe de e modulo $\mathcal{C}_{\alpha:p}$, a pour élément maximum $(\alpha:p):(\alpha:p)$. Comme $\mathcal{C}_\alpha=\mathcal{C}_{\alpha:p}$, on a $(\alpha:p):(\alpha:p)=\alpha:\alpha$.

Inversement supposons les conditions 1° et 2° remplies par α. On a

$$(\alpha:\alpha p):(\alpha:\alpha p)=\alpha:\alpha; \quad \text{d'où} \quad p(\alpha:\alpha p)\equiv e(\mathcal{C}_{\alpha:\alpha}).$$

D'autre part l'égalité

$$(\alpha:\alpha):[(\alpha:\alpha):[(\alpha:\alpha):k]]=(\alpha:\alpha):k$$

s'écrit, en tenant compte de 1°,

$$(\alpha:\alpha):[(\alpha:\alpha):\alpha]=\alpha,$$

ce qui montre (th. 3 et th. 1) que $\mathcal{C}_{\alpha:\alpha}=\mathcal{C}_\alpha$.

Nous appellerons *gerbier nomal* un gerbier contenant un élément nomal.

THÉORÈME 6. — *Pour qu'un gerbier soit nomal il faut et il suffit que l'ensemble des éléments idempotents positifs admette un élément maximum θ.*

En prenant $k=\theta$, on vérifie que $\theta=\theta:\theta k$; d'autre part $p(\theta:p)\leqq\theta$ donne $\theta:\theta\leqq(\theta:p):(\theta:p)$; d'où $(\theta:p):(\theta:p)=\theta$, et θ est nomal.

Inversement si α est un élément nomal, on voit sans peine que $\alpha:\alpha$ est le plus grand des éléments idempotents.

THÉORÈME 7. — *Toute équivalence $\mathcal{C}_x$, où x n'est pas nomal, est plus fine que toute équivalence nomale.*

Posons $x:(\alpha:\alpha)=y$. On a $y(\alpha:\alpha)=y$, d'où $x:y=y:y$. D'autre part, $\alpha:\alpha\leqq x:[x:(\alpha:\alpha)]=x:y=y:y$, d'où, si α est élément nomal,

$$x:[x:(\alpha:\alpha)]=\alpha:\alpha.$$

On en déduit (th. 3 et th. 1)

$$\mathcal{C}_x\Rightarrow\mathcal{C}_{\alpha:\alpha}=\mathcal{C}_\alpha.$$

COROLLAIRES. — 1° *On peut définir l'équivalence nomale $\mathcal{C}_\alpha$ par $a\equiv b(\mathcal{C}_\alpha)$ si et seulement s'il existe x tel que $x:a=x:b$;*

2° *Une classe quelconque modulo $\mathcal{C}_\alpha$ contient au moins un résiduel de tout élément du gerbier.*

Car on a $a \equiv x:(x:a)(\mathcal{C}_x)$, donc $a \equiv x:(x:a)(\mathcal{C}_\alpha)$.

Théorème 8. — *Si α est un élément nomal, les seuls éléments nomaux du gerbier sont α et ses résiduels.*

Car si β est un élément nomal, on devra avoir (th. 7) $\mathcal{C}_\alpha = \mathcal{C}_\beta$; donc β, élément maximum de sa classe, est résiduel de α.

Théorème 9. — *Pour qu'un gerbier soit intégralement fermé, il faut et il suffit que e soit élément nomal.*

La condition de nomalité est, dans ce cas, $\mu(e:\mu) \equiv e(\mathcal{C}_e)$, ou $e:\mu(e:\mu) = e$; on en tire, puisque $\mu(\mu:\mu) = \mu$, $e:(\mu:\mu) = e$ et $\mu:\mu = e$. Inversement, si le gerbier est intégralement fermé, on a $(e:\mu):(e:\mu) = e$, c'est-à-dire la condition de nomalité.

Corollaire. — *Pour qu'un gerbier soit intégralement fermé, il faut et il suffit que le résiduel par lui-même de tout résiduel de e soit égal à e.*

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Expression des différentielles ∂_r de la suite spectrale d'une application continue.* Note (*) de M. René Deheuvels, présentée par M. Jean Leray.

Les différentielles ∂_r de la suite spectrale attachée par J. Leray à une application continue ([1]) d'un espace X dans un espace Y sont exprimées au moyen d'homomorphismes canoniques reliant les algèbres d'homologie de Y à coefficients dans différents faisceaux.

Nous conservons les notations de deux Notes précédentes ([2]) où l'existence de la suite spectrale de J. Leray a été étendue au cas d'une application continue ξ d'un espace topologique quelconque X dans un autre Y, en cohomologie d'Alexander. Les résultats qui suivent sont également valables dans tous les autres cas d'existence de la suite spectrale d'une application continue, en particulier dans le cas d'une application fibrée.

1. Une suite exacte de faisceaux : $O \to K \to L \to M \to O$ sur l'espace topologique Y, détermine une suite exacte de cohomologie

$$\ldots \to {}^{n}H(Y;K) \to {}^{n}H(Y;L) \to {}^{n}H(Y;M) \to {}^{n+1}H(Y;K) \to \ldots$$

B désignant le faisceau différentiel gradué $\xi(X;\mathcal{C})$ sur Y, Z^q, ∂B^q, $H(B^q)$, respectivement les faisceaux des cycles, des bords et d'homologie de B^q, aux suites exactes

$$o \to Z^q \to B^q \to \partial B^q \to o \quad \text{et} \quad o \to \partial B^{q-1} \to Z^q \to H(B^q) \to o,$$

(*) Séance du 1er mars 1954.

([1]) J. Leray, *L'anneau spectral et l'anneau filtré d'homologie d'un espace localement compact et d'une application continue.*

([2]) R. Deheuvels, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1089 et 1186.

nous ferons correspondre les suites exactes de cohomologie (où, $n = p + q$) (³) :

$$\ldots \to {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\, \mathrm{Z}^q) \to {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\, \mathrm{B}^q) \to {}^{n+1}\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\, \partial\mathrm{B}^q) \xrightarrow{{}^{n+1}j^p} {}^{n+1}\mathrm{H}(\mathrm{Y}^{p+1};\, \mathrm{Z}^q) \to \ldots$$

$$(\mathrm{S}) \ldots \to {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\, \partial\mathrm{B}^{q-1}) \xrightarrow{{}^ng^p} {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\, \mathrm{Z}^q) \xrightarrow{{}^nh^p} {}^n\mathrm{H}\big(\mathrm{Y}^p;\, \mathrm{H}(\mathrm{B}^q)\big) = {}^n\mathrm{E}_2^p \xrightarrow{{}^ni^p} {}^{n+1}\mathrm{H}(\mathrm{Y}^{p+1};\, \partial\mathrm{B}^{q-1}) \to \ldots,$$

où ${}^ng^p$ désigne l'homomorphisme naturel *multiplié par* $(-1)^{p+1}$.

Si $p \geqq 1$, ${}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\, \mathrm{B}^q) = 0$, car B^q est un faisceau stable (²), donc ${}^nj^0$ est un homomorphisme sur, ${}^nj^p$ est un isomorphisme sur. Soient, pour $p \geqq 0$, ${}^nk^p = {}^{n+1}j^{p+1} \circ {}^ni^p$ et pour $p \geqq 1$, ${}^nl^p = {}^ng^p \circ \overset{-1}{{}^nj^p}$.

On a le diagramme, pour $p \geqq 2$,

$$\begin{array}{ccccccccc}
 & & \vdots & & & & \vdots & & \\
 & & \downarrow & & & & \downarrow & & \\
\ldots \leftarrow {}^{n+1}\mathrm{E}_2^{p+3} & \xleftarrow{{}^{n+1}h^{p+3}} & {}^{n+1}\mathrm{H}(\mathrm{Y}^{p+3};\, \mathrm{Z}^{q-2}) & \xleftarrow{{}^nk^{p+1}} & {}^n\mathrm{E}_2^{p+1} & \xleftarrow{{}^nh^{p+1}} & {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^{p+1};\, \mathrm{Z}^{q-1}) & \leftarrow & {}^{n-1}\mathrm{E}_2^{p-1} \ldots, \\
 & & \downarrow {\scriptstyle {}^{n+1}l^{p+2}} & & & & \downarrow {\scriptstyle {}^nl^p} & & \\
\ldots \leftarrow {}^{n+1}\mathrm{E}_2^{p+2} & \xleftarrow{{}^{n+1}h^{p+2}} & {}^{n+1}\mathrm{H}(\mathrm{Y}^{p+2};\, \mathrm{Z}^{q-1}) & \xleftarrow{{}^nk^p} & {}^n\mathrm{E}_2^p & \xleftarrow{{}^nh^p} & {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\, \mathrm{Z}^q) & \leftarrow & {}^{n-1}\mathrm{E}_2^{p-2} \ldots, \\
 & & \downarrow & & & & \downarrow & & \\
 & & \vdots & & & & \vdots & &
\end{array}$$

qui se modifie de la façon suivante pour les valeurs de $p \leqq 2$:

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & \vdots & & & & \vdots \\
 & & \downarrow & & & & \downarrow {\scriptstyle {}^{n-1}g^0} \\
\ldots \xleftarrow{{}^nk^2} {}^n\mathrm{E}_2^2 & \xleftarrow{{}^nh^2} & {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^2;\, \mathrm{Z}^{n-2}) & \xleftarrow{{}^{n-1}k^0} & {}^{n-1}\mathrm{E}_2^0 & \xleftarrow{{}^{n-1}h^0} & {}^{n-1}\mathrm{H}(\mathrm{Y}^0;\, \mathrm{Z}^{n-1}) \leftarrow 0, \\
 & & \downarrow {\scriptstyle {}^nl^1} & & & & \\
\ldots \xleftarrow{{}^nk^1} {}^n\mathrm{E}_2^1 & \xleftarrow{{}^nh^1} & {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^1;\, \mathrm{Z}^{n-1}) \leftarrow 0, & & & & \\
 & & \uparrow {\scriptstyle {}^nj^0} & & & & \\
 & & {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^0;\, \partial\mathrm{B}^{n-1}), & & & & \\
 & & \cap {\scriptstyle {}^ng^0} & & & & \\
\ldots \xleftarrow{{}^nk^0} {}^n\mathrm{E}_2^0 & \xleftarrow{{}^nh^0} & {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^0;\, \mathrm{Z}^n) \leftarrow 0. & & & &
\end{array}$$

2. Propriétés. — *a*. La suite infinie d'homomorphismes

$$0,\quad {}^{n-1}g^0,\quad {}^{n-1}h^0,\quad {}^{n-1}k^0,\quad {}^nl^1,\quad {}^nh^1,\quad {}^nk^1,\quad \ldots,\quad {}^{n+r}l^{r+1},\quad {}^{n+r}h^{r+1},\quad {}^{n+r}k^{r+1},\quad \ldots$$

définit une suite exacte qui n'est autre que la suite (S) ci-dessus.

b. ${}^{n+1}h^{p+2} \circ {}^nk^p$, qui applique ${}^n\mathrm{E}_2^p$ dans ${}^{n+1}\mathrm{E}_2^{p+2}$, est la différentielle δ_2 de la suite spectrale de ξ.

${}^{n+1}h^{p+3} \circ \overset{-1}{{}^{n+1}l^{p+3}} \circ {}^nk^p$ engendre la différentielle δ_3, déterminant, d'après *a* ci-dessus, un homomorphisme du sous-anneau des δ_2-cycles de ${}^n\mathrm{E}_2^p$ dans le quotient des δ_2-cycles de ${}^{n+1}\mathrm{E}_2^{p+3}$ par l'image $\delta_2\ {}^n\mathrm{E}_2^{p+1}$, et annulant $\delta_2\ {}^{n-1}\mathrm{E}_2^{p-2}$.

D'une manière analogue : ${}^{n+1}h^{p+r} \circ \overset{-1}{{}^{n+1}l^{p+r}} \circ \overset{-1}{{}^{n+1}l^{p+r-1}} \circ \ldots \overset{-1}{{}^{n+1}l^{p+3}} \circ {}^nk^p$ détermine la différentielle δ_r, $r \geqq 3$.

(³) ${}^n\mathrm{E}_2^p$, …, ${}^n\mathrm{E}_r^p$, …, désignent les termes de la suite spectrale de l'application ξ [*Cf.* (²)].

c. Parmi les conséquences de ce diagramme, la suivante est évidente : la condition nécessaire et suffisante pour que la suite spectrale de l'application continue ξ soit triviale ($E_2 = E_\infty$), est que, quels que soient p, q, $p+q=n$, l'homomorphisme canonique : ${}^nH(Y^p; Z^q) \overset{{}^nh^p}{\rightarrow} {}^nH(Y^p; H(B^q)) = {}^nE_2^p$, soit un homomorphisme sur.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Contribution à l'étude de l'influence de la température sur les problèmes de freinage.* Note de M. **Jean Odier**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude théorique, suivie d'une vérification expérimentale, de la formule donnant l'accroissement de la température moyenne d'une surface frottante pendant un coup de frein à décélération constante. Application à l'étude du freinage en général et au calcul des dimensions des freins.

Le facteur température réagissant de façon importante sur la valeur du coefficient de frottement qu'on obtient en freinage (ou en embrayage) il est intéressant de chercher le lien qui, dans cette application, le réunit aux autres paramètres de frottement.

Vernotte (1) puis Charron (2) ont déjà procédé dans un autre but à une telle étude dans le cas d'un flux de chaleur constant, sans mesure expérimentale de la température de surface toutefois.

Le freinage en pratique étant à flux de chaleur linéairement décroissant, nous avons recherché par les méthodes de thermocinétique (3), dans le cas d'un temps bref et d'un milieu plan illimité, la formule correspondante, ce qui donne

$$\Delta\theta = \frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}\sqrt{\gamma\varpi C}}\left(q_0 - 2\frac{at}{3}\right),$$

où $\Delta\theta$ est l'accroissement de température moyenne de surface au temps t sous un flux superficiel $q = q_0 - at$ (q_0, flux initial; a, constante) pénétrant dans le matériau de conductibilité calorifique γ, de poids spécifique ϖ, de chaleur spécifique C.

La courbe correspondante est remarquable par son maximum (au milieu du coup de frein), sa tangente infinie à l'origine, et le rapport (égal à $\sqrt{2}$) entre l'accroissement maximum et l'accroissement final. C'est surtout la valeur de ce maximum qui est intéressante pratiquement :

$$(\Delta\theta)_M = \frac{4}{3\sqrt{\pi}\sqrt{\gamma\varpi C}} q_0 \sqrt{\frac{q_0}{2a}}.$$

(1) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 228; 207, 1938, p. 124.

(2) *Public. scient. et techn. Minist. Air*, n° 139, 1939 et n° 182, 1943.

(3) Vernotte, *Public. scient. et techn. Minist. Air*, n° 224, 1949.

La vérification expérimentale a eu lieu en utilisant notamment un gros bandage en acier (milieu pratiquement illimité) freiné à décélération constante et temps bref par deux patins en Ferodo, avec mesure de la température de surface du bandage (dans lequel passe pratiquement tout le flux) par un appareil à rayonnement à cellule au sulfure de plomb avec amplificateur électronique à délai de réponse très bref, de principe connu, construit par un de nos collaborateurs, M. Le Bouc. Des tambours de freins et des disques ont été également employés.

Les essais ont montré que la formule donnant le maximum ainsi que l'allure générale de la courbe étaient vérifiés avec une excellente approximation en milieu illimité et avec une bonne approximation avec les freins courants (milieu limité) sauf pour les freinages très violents ou longs, où la formule donne cependant encore une valeur minima voisine de la réalité.

Applications. — 1° L'étude fournit la formule reliant l'accroissement de température de surface aux paramètres qui le régissent, ce qui a un intérêt général évident.

2° En transposant en données pratiques la formule donnant le maximum, on trouve comme conséquence importante que le calcul des dimensions des freins d'un véhicule doit se faire avec une formule type :

$$S = \frac{PV^{\frac{3}{2}}}{A},$$

où S est la surface de freinage, P le poids du véhicule, V sa vitesse, A une constante dépendant des matériaux et des conditions utilisées, ce qui précise avantageusement les formules empiriques connues et souligne notamment l'importance de la vitesse.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la vitesse de groupe.*

Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note ([1]) et, plus longuement, dans ma thèse, je considère un signal

$$E(t) = e^{i\Omega t}\Upsilon(t),$$

où $\Upsilon(t)$ désigne la fonction unité, qui se propage dans un milieu dispersif dont l'indice suit la loi

$$n = \sqrt{1 - \frac{a^2}{\omega^2}},$$

(*) Séance du 1er mars 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 599.

où a est une constante. Après un parcours $x = c\tau$, le signal reçu $f(t)$ satisfait aux relations suivantes :

1° pour $t < \tau$: $f(t) = 0$;
2° pour $\tau < t < \theta$: $f(t) = k(t)$;
3° pour $t > \theta$: $f(t) = F(t) + k(t)$;

θ désigne le temps de propagation de groupe

$$\theta = \frac{\tau}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{\Omega^2}}},$$

$F(t)$ est le régime permanent et $k(t)$ l'intégrale

$$k(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\pi}^{+\pi} e^{ia\sqrt{t^2-\tau^2}\sin z}\,\frac{\cos(z - i\delta)}{\sin(z - i\delta) - b}\,dz$$

avec

$$b = \frac{\Omega}{a} > 1, \qquad \text{th}\,\delta = \frac{\tau}{t}.$$

J'ai montré que pour $\delta = \text{const.}$, c'est-à-dire $\tau/t = \text{const.}$, x étant variable, la fonction $k(t)$ qui représente les signaux précurseurs ou postérieurs, s'éteint dans la propagation.

J'envisage maintenant le signal reçu à des époques $\theta \pm \varepsilon$ postérieures à τ, ε étant quelconque.

Je peux alors écrire :

$$t = \theta \pm \varepsilon = \frac{\tau}{\sqrt{1 - \frac{1}{b^2}}} \pm \varepsilon,$$

$$\text{th}\,\delta = \frac{\tau}{\dfrac{\tau}{\sqrt{1 - \frac{1}{b^2}}} \pm \varepsilon} = \frac{\tau\sqrt{1 - \frac{1}{b^2}}}{\tau \pm \varepsilon\sqrt{1 - \frac{1}{b^2}}},$$

par suite,

$$\delta = \delta_0 + \varepsilon' \qquad \text{avec} \quad \text{th}\,\delta_0 = \sqrt{1 - \frac{1}{b^2}}$$

et

$$\frac{\cos(z - i\delta)}{\sin(z - i\delta) - b} = \frac{\cos[z - i(\delta_0 + \varepsilon')]}{\sin[z - i(\delta_0 + \varepsilon')] - b} = \frac{\cos(z - i\delta_0)}{\sin(z - i\delta_0) - b} + \varepsilon'',$$

d'où

$$k(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\pi}^{+\pi} e^{ia\sqrt{\frac{\theta^2}{b^2} \pm 2\varepsilon\theta + \varepsilon^2}\sin z}\left\{\frac{\cos(z - i\delta_0)}{\sin(z - i\delta_0) - b} + \varepsilon''\right\}dz,$$

ε' et ε'' tendent vers zéro en même temps que ε.

Lorsque θ augmente indéfiniment, $k(t)$ tend vers zéro pour les mêmes raisons qu'une intégrale de Dirichlet.

Le résultat est le suivant : A distance infinie, le régime permanent s'établit instantanément. Je rappelle que la loi d'indice envisagée est celle des ondes de la mécanique ondulatoire, et, avec une bonne approximation, de l'ionosphère et des guides électriques. Dans les deux derniers cas, pour des valeurs de b qui dépassent quelque peu l'unité, on voit que la quantité sous le signe somme de $k(t)$ devient rapidement oscillante et que $k(t)$ devient négligeable après un parcours de quelques longueurs d'onde. Une application à la propagation de la lumière est la suivante : supposons la masse au repos μ_0 d'un photon différente de zéro (2). On sait que $a=(2\pi\mu_0 c^2/h)$. Dans le cas d'une source lointaine émettant des trains d'ondes limités, l'effet précédent n'entraîne pas une modification de la couleur et n'intervient pas dans le déplacement vers le rouge du spectre des nébuleuses éloignées (3).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Méthode de résolution des équations de perturbation pour un hamiltonien de perturbation quelconque.* Note de M. **Michel Fabre de la Ripelle**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons exposé précédemment une méthode de résolution des équations de perturbation lorsque l'hamiltonien de perturbation est constant au cours du temps à partir d'un instant initial $t=0$ (1). Nous donnons ici une méthode générale de décomposition des processus de transition qui permet de résoudre les équations pour un hamiltonien de perturbation quelconque.

Partant de l'équation d'onde :

$$[H_0 - H(t)]\psi = i\frac{\partial\psi}{\partial t}, \tag{1}$$

où $H(t)$ est un hamiltonien de perturbation que nous supposerons analytique par rapport à la variable t, les équations de perturbations dans leur forme la plus générale ont pour expression en calcul symbolique :

$$\gamma(m, s) = \sum_{m'} \left\langle m \left| H\left(-\frac{\partial}{\partial s}\right) \right| m' \right\rangle \frac{a(m', 0) + \gamma(m', s)}{\nu_{m'} - is}, \tag{2}$$

où $a(m', 0)$ est l'amplitude de probabilité de l'état $|m'\rangle$ d'énergie $\nu_{m'}$ à l'instant initial, tandis que $[a(m', 0) + \gamma(m', s)/s + i\nu_{m'}]$ est l'image de l'amplitude de probabilité de l'état $|m'\rangle$ à l'instant t. Si l'on développe l'hamiltonien de

(2) L. de Broglie, *Mécanique ondulatoire et théorie quantique des champs*, 1949, p. 55-64.

(3) P. Couderc, *L'expansion de l'Univers*, Presses universitaires de France, 1950.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 412.

perturbation en série de Fourier faisant apparaître des créations et annihilations de particules

$$\text{(3)} \qquad H(t) = \sum_{\nu} \left\{ \varphi_\nu(\vec{r})\, e^{-i\nu t} + \varphi_\nu^*(\vec{r})\, e^{+i\nu t} \right\},$$

où φ_ν et φ_ν^* sont des opérateurs obéissant à certaines règles de commutation, H a aussi pour transformé de Laplace

$$\text{(4)} \qquad H\left(-\frac{\partial}{\partial s}\right) = \sum_{\nu} \left\{ \varphi_\nu(\vec{r})\, e^{+i\nu \frac{\partial}{\partial s}} + \varphi_\nu^*(\vec{r})\, e^{-i\nu \frac{\partial}{\partial s}} \right\}.$$

le résultat de l'opération $e^{i\nu \frac{\partial}{\partial s}}$ appliqué à une image étant

$$e^{i\nu \frac{\partial}{\partial s}} \alpha(s) = \alpha(s + i\nu).$$

Pour résoudre un système du type (2), nous chercherons tous les processus de transition pouvant conduire d'un état initial $|m_0\rangle$ à un état $|m\rangle$, où $|m\rangle$ représente l'ensemble des paramètres définissant l'état des particules sources et du champ perturbateur H.

Nous désignerons par graphique d'évolution d'ordre n conduisant de l'état $|m_i\rangle$ à l'état $|m_{i+1}\rangle$, l'ensemble des processus conduisant de l'état $|m_i\rangle$ à l'état $|m_{i+1}\rangle$ après passage par $n-1$ états intermédiaires, sans qu'aucun de ces états ne soit ni l'état initial, ni l'état final. Nous noterons par $g_n(m_{i+1}, m_i)$ un tel graphique. On définira le produit des deux graphiques

$$g_n(m_{i+2}, m_{i+1})\, g_p(m_{i+1}, m_i)$$

comme étant un graphique d'évolution d'ordre $p+n$ conduisant de l'état $|m_i\rangle$ à l'état $|m_{i+2}\rangle$, et tel que le $p^{\text{ième}}$ état intermédiaire soit un état $|m_{i+1}\rangle$ déterminé. Dans un tel produit, aucun état intermédiaire antérieur au passage par $|m_{i+1}\rangle$ ne peut être $|m_i\rangle$ ou $|m_{i+1}\rangle$ tandis qu'aucun état intermédiaire postérieur à $|m_{i+1}\rangle$ ne peut être ni $|m_{i+1}\rangle$ ni $|m_{i+2}\rangle$.

Étudions l'ensemble des processus conduisant d'un état initial $|m_0\rangle$ au même état $|m_0\rangle$. On pourra réaliser un de ces processus au moyen de l'un quelconque de ces graphiques $g_i(m_0, m_0)$ mais aussi par le produit d'un nombre quelconque de ces graphiques. Omettant la parenthèse (m_0, m_0), l'ensemble des processus possible s'écrit

$$g_1 + g_1^2 + \ldots + g_1^p + \ldots + g_2 + g_2^2 + \ldots + g_2^p + \ldots$$
$$+ g_1 g_2 + g_2 g_1 + \ldots + g_1^2 g_2 + g_2^2 g_1 + g_1 g_2 g_1 + g_2 g_1 g_2 + \ldots.$$

Toutes ces possibilités peuvent être regroupées sous la forme

$$(g_1 + g_2 + \ldots + g_n + \ldots) + (g_1 + g_2 + \ldots + g_n)^2 + \ldots$$
$$+ (g_1 + g_2 + \ldots + g_n + \ldots)^p + \ldots = \frac{G(m_0, m_0)}{1 - G(m_0, m_0)},$$

où

$$G(m_0, m_0) = \sum_{1}^{+\infty} g_n(m_0, m_0).$$

Si nous tenons compte de la transition unité qui conduit évidemment de $|m_0\rangle$ à $|m_0\rangle$, on obtient pour l'ensemble des processus conduisant de $|m_0\rangle$ à $|m_0\rangle$

$$1 + \frac{G(m_0, m_0)}{1 - G(m_0, m_0)} = \frac{1}{1 - G(m_0, m_0)}$$

Cherchons maintenant à exprimer le passage d'un état initial $|m_0\rangle$ à un état final $|m_1\rangle$ tel que $g(m_1, m_0) \neq 0$, c'est-à-dire tel que $|m_1\rangle$ puisse être atteint à partir de $|m_0\rangle$ sans passage par aucun état intermédiaire. L'ensemble des processus conduisant de $|m_0\rangle$ à $|m_1\rangle$ se compose :

1° De l'ensemble des processus conduisant de $|m_0\rangle$ à $|m_0\rangle$;

2° De l'ensemble des processus conduisant de $|m_0\rangle$ à $|m_1\rangle$; sans qu'aucun état intermédiaire ne soit ni $|m_0\rangle$ ni $|m_1\rangle$;

3° De l'ensemble des processus conduisant de $|m_1\rangle$ à $|m_1\rangle$.

L'ensemble de tous ces processus prend la forme condensée :

$$\frac{1}{1 - G(m_1, m_1)} \times G(m_1, m_0) \times \frac{1}{1 - G(m_0, m_0)} \qquad \text{où} \quad G(m_1, m_0) = \sum_{1}^{+\infty} g_n(m_1, m_0).$$

D'une manière générale l'ensemble des processus conduisant d'un état $|m_0\rangle$ à un état $|m_n\rangle$ tel que $g_n(m_n, m_0)$ soit le premier graphique non nul s'écrit :

$$\frac{1}{1 - G(m_n, m_n)} \sum_{m_{n-1}\ldots m_1} G(m_n, m_{n-1}) \times \frac{1}{1 - G(m_0, m_0)} \times \ldots \times G(m_1, m_0) \times \frac{1}{1 - G(m_{n-1}, m_{n-1})}.$$

Une telle méthode de décomposition des processus de transition, appliquée à la résolution des équations de perturbation, conduit automatiquement au « damping », et à des expressions pour les amplitudes de probabilités, analogue à celles données, précédemment ([2]).

THERMODYNAMIQUE. — *Mesure de la température absolue d'un conducteur métallique à partir de la tension électrique produite par l'agitation thermique des électrons dans ce conducteur.* Note de MM. **Roger Aumont**, **Jacques Romand** et **Boris Vodar**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Exposé du principe d'une méthode de mesure des températures absolues à partir de la tension de bruit de fond thermique développée dans un conducteur par l'agitation des électrons; dispositif utilisé et premiers résultats de mesure. La précision obtenue est de l'ordre de 1° jusqu'à 780°K, limite des mesures actuelles.

([2]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 874.

Les procédés couramment utilisés pour le repérage des températures font, en général, appel à l'observation des variations de certaines propriétés de la matière qui, le plus souvent, ne traduisent la température du corps que d'une façon indirecte et qui, de plus, dépendent d'autres paramètres que la température. Les mesures absolues, au thermomètre à gaz, sont basées sur l'agitation moléculaire. Or, l'agitation thermique des électrons dans un conducteur métallique définit la température de celui-ci et il semble particulièrement avantageux d'utiliser cette propriété : on effectue ainsi une *mesure* directe de la température thermodynamique du conducteur sans avoir à tenir compte des autres paramètres définissant son état physique, ni des traitements antérieurs qu'il aura pu subir. Ces deux dernières considérations sont particulièrement intéressantes en ce qui concerne la mesure des températures élevées sous haute pression, l'effet de pression nécessitant alors des étalonnages qui sont difficiles, sinon impossibles, lorsqu'on utilise les procédés usuels de mesure.

On utilise donc la tension de « bruit de fond » thermique liée à la température et donnée par la formule de Nyquist :

$$\overline{E}_T^2 = 4kRT\,\Delta f, \tag{1}$$

où $\overline{E}_T^2$ est la valeur quadratique moyenne de la tension de bruit, k la constante de Boltzmann, R la composante réelle de l'impédance du conducteur, T la température absolue et Δf la largeur de la bande de fréquence dans laquelle on fait l'observation. La méthode de mesure utilisée est une méthode de comparaison. A notre connaissance, il n'existe actuellement qu'un montage basé sur ce principe et décrit il y a quelques années ([1]). Nous avons réalisé un montage analogue comportants certains perfectionnements et cette Note a pour objet de donner les premiers résultats obtenus.

Le principe peut être résumé comme suit :

Soient deux résistances R_0 à T_0 degrés K et R_T à T degrés K. Sous certaines conditions, lorsque les valeurs quadratiques moyennes des tensions de bruit sont égales dans une bande de fréquence Δf, on a, en combinant les deux équations (1) relatives à R_0 et R_T

$$\frac{T}{T_0} = \frac{R_0}{R_T}. \tag{2}$$

La résistance R_T étant à une température inconnue T, on ajuste la résistance R_0 qui est à une température T_0 connue, de façon à réaliser l'égalité de $\overline{E}_T^2$ et $\overline{E}_{T_0}^2$, la mesure R_0/R_T donne alors le rapport T/T_0, d'où T.

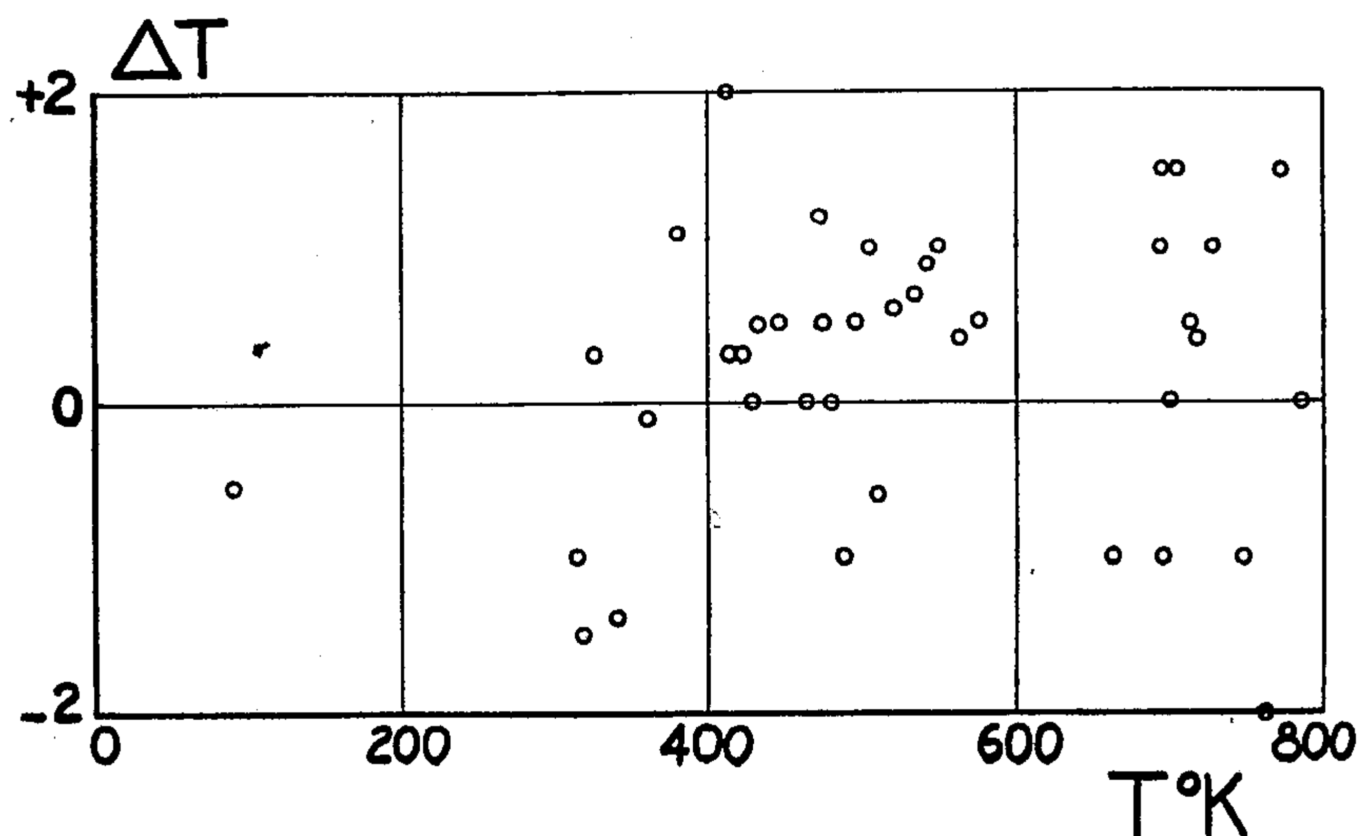
La précision des mesures est liée aux conditions suivantes :

1° Utilisation d'un seul circuit pour la comparaison des tensions de bruit de fond des deux résistances. On réalise ainsi l'identité de la bande passante des

([1]) J. B. Garrison et A. W. Lawson, *Rev. Sc. Instr.*, 20, 1949, p. 785-794.

amplificateurs et l'on élimine l'influence des variations possibles dans le temps des caractéristiques des circuits amplificateurs, détecteurs et intégrateurs.

2° Une capacité parasite étant nécessairement liée à chaque résistance, il faut réaliser l'égalité des constantes de temps des impédances d'entrée, d'où la nécessité de deux circuits de mesure : *a*. un circuit d'une bande passante d'environ 10 kc/s centrée sur 455 kc/s, permettant de réaliser l'égalité de ces constantes de temps; *b*. un circuit de mesure à basse fréquence d'une bande passante d'environ 30 kc/s. Enfin, un troisième circuit compare les valeurs de R_0 et de R_T et fournit automatiquement le rapport T/T_0.



Les premiers essais ont été effectués en utilisant pour la sonde une résistance de 2 000 Ω en nickel-chrome. Les mesures ont été faites par rapport à un couple thermoélectrique Pt-Pt rhodié étalonné au laboratoire à l'aide d'un couple étalon du N. P. L. Les résultats sont rassemblés sur la figure ci-dessus où l'on a porté, en fonction de la température T donnée par le couple, la différence entre la température indiquée par le thermomètre à bruit de fond et la température T. *L'écart quadratique moyen* est de 0°95, ce qui correspond à une précision de 0,2 % sur la température absolue au voisinage de 500° K. Remarquons que la discussion des erreurs dues à l'étalonnage du thermocouple ainsi qu'aux conditions dans lesquelles la comparaison a été réalisée conduit à une *incertitude* de ± 0°5. Les erreurs dues à la méthode de mesure même ne semblent donc pas très considérables. Le premier point (90°K) correspond à la température d'ébullition de l'oxygène, mesurée simultanément avec un thermomètre à résistance de platine. La différence observée est de 0°55. Une sonde d'un modèle différent, qui permettra d'atteindre 1 500 °K est actuellement en cours de montage.

Ces premiers résultats semblent intéressants et les essais que nous faisons actuellement permettent de penser que la précision peut être sensiblement augmentée.

ÉLECTRICITÉ. — *Étude du potentiel d'une électrode au bioxyde de manganèse.* Note de M. **Jean Brenet** et Mme **Anne-Marie Moussard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le potentiel d'une électrode de bioxyde de manganèse inactif, type pyrolusite, ne se stabilise qu'après contact prolongé entre bioxyde et solution diluée de chlorure manganeux. Ceci correspondrait à une modification de l'état de surface des cristaux et l'on n'aurait pas nécessairement l'équilibre $Mn^{4+} - Mn^{2+}$. Enfin le potentiel du bioxyde actif issu du précédent se stabilise instantanément.

L'importance du potentiel du bioxyde de manganèse utilisé comme dépolarisant est connue. Ce potentiel semble relié (1) à l'activité et à la stabilité du bioxyde en présence des solutions électrolytiques. Nous en avons donc repris l'étude mais, en raison de la complexité du problème nous avons d'abord examiné celui d'un bioxyde de formule chimique et de structure cristalline bien déterminées. Ces caractéristiques ont été controlées par analyse chimique et cristallographique sur un bioxyde de structure pyrolusite et de formule MnO_2 obtenu par décomposition de nitrate de manganèse pur. Les autres phases possibles n'existent alors éventuellement qu'à l'état de traces mises en évidence seulement par diffraction électronique (2).

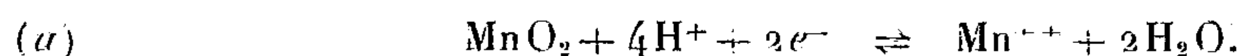
L'une des études les plus récentes (3) a montré les difficultés à assurer la reproductibilité des mesures. La valeur du potentiel n'a été obtenue qu'après contact prolongé avec l'électrolyte et ne correspond, en fait, qu'à un potentiel dans un état statique bien que représentant peut-être davantage le potentiel au sens thermodynamique. Nous avons par contre, dans une première série de mesures, examiné l'évolution du potentiel au cours du contact avec une solution très diluée de $MnCl_2$ (M/1000) et pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 5. Les mesures ont été faites avec des solutions exemptes d'oxygène et en atmosphère d'azote rigoureusement purifiée de l'oxygène avant barbotage dans la solution de $MnCl_2$. Nous pensons alors avoir mis en évidence les faits expérimentaux suivants : dans le cas d'une électrode de MnO_2 pur, type pyrolusite, le potentiel croît très rapidement, et d'autant plus que la solution est plus acide. Il ne se stabilise qu'après un contact électrode/solution, de

(1) J. Brenet et A. M. Moussard, *Rev. gén. électr.*, 61, n° 1, 1952, p. 405.

(2) J. Brenet, H. Forestier et J. Boissier, *Congrès Microscopie électronique*, Édition *Revue d'Optique*, Paris, 1952.

(3) Wadsley et Walkley, *J. Electrochem. Soc.*, 95, n° 9, 1949, p. 11.

l'ordre de 1 à 2 h. Le potentiel stabilisé E varie bien linéairement en fonction du pH et, dans les limites de pH utilisées, la variation est bien de 0,120 V par unité pH. Ceci paraît indiquer une relation d'équilibre mettant en jeu quatre protons et deux électrons du type :



$$(a) \qquad MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{++} + 2H_2O.$$

La valeur du potentiel standard serait bien, dans ces conditions, de 1,23 V, calculable également à partir des énergies libres de formation des termes de la réaction. Par contre, pour les valeurs des potentiels initiaux la variation linéaire est voisine seulement de 0,040 V par unité pH. Ceci indiquerait qu'au début du contact électrode/solution la réaction (*a*) ne conviendrait pas. Pour une réaction de ce type on ne mettrait en jeu que des nombres de protons et d'électrons dans le rapport 2/3. De toute manière on ne saurait parler ici conformément à l'expérience que d'un potentiel instantané. Comme la valeur du potentiel est fortement influencée par l'état de surface des cristaux, cette surface se modifierait au cours du contact avec la solution.

Nous pouvons alors même envisager que le potentiel stabilisé mesuré ne correspondrait pas à la réaction (*a*). L'expérience montre de plus que le contact électrode/solution ne modifie ni le pH ni l'activité des ions Mn^{2+}, ce qui exclut donc, dans ce domaine de pH, une évolution du potentiel due à ces facteurs. D'ailleurs l'écart de l'ordre de 0,1 V, entre le potentiel au départ et le potentiel après stabilisation, conduirait à une variation du pH et surtout de l'activité des ions Mn^{2+} qui, même théoriquement, est peu admissible. Nous rapprocherons ces faits des études sur les échanges isotopiques([4]) entre ions Mn qui excluent les échanges entre ions Mn^{4+} de MnO_2 pyrolusite et ions Mn^{2+} en solution, mais pour lesquelles le taux d'échange et d'autant plus élevé que les ions de valence 2 sont plus abondants dans la phase solide. Ceci nous suggère, ou que la surface des grains de MnO_2 pyrolusite pourrait être formée à l'origine d'ions assez instables pouvant donner lieu à un équilibre avec les ions Mn^{2+} de la solution, ou une perturbation de surface conduisant à un état énergétique stable après seulement un certain temps de contact avec la solution. Il est donc peu probable que nous soyons alors en présence d'une surface de MnO_2 pyrolusite, mais plutôt d'une phase plus ou moins hydratée comme cryptomélane ou MnO_2 γ ou toute autre phase d'un type analogue. En outre, il a déjà été discuté([3]) sur le problème de la réversibilité ou l'irréversibilité thermodynamique du système, et ce point est important car alors l'expression du potentiel d'électrode défini à la manière habituelle ne peut être que très approchée et la définition même de ce potentiel doit être revue. Enfin dans l'étude actuelle une première série de mesures a montré, pour un bioxyde actif issu de la pyrolusite, d'une part que le potentiel se stabilise instanta-

---

([4]) JORDAN, *Helv. Chem. Acta*, 34, 1951, p. 699.

nément contrairement à la pyrolusite et, d'autre part, que pour les pH utilisés jusqu'ici le potentiel du bioxyde actif est supérieur au potentiel de stabilisation de la pyrolusite.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un transformateur régulateur de tension à trois enroulements.* Note de M. **Jean Coulon**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur montre comment on peut régler la tension secondaire d'un transformateur, en utilisant un enroulement supplémentaire, bobiné sur un noyau magnétique convenable, et en faisant traverser cet enroulement par des courants alternatifs et continus.

On considère le circuit magnétique schématisé sur la figure 1. Les enroulements extrêmes sont dits enroulement primaire et secondaire; l'enroulement central, enroulement de compensation. Les flux sont ceux indiqués sur la figure 1.

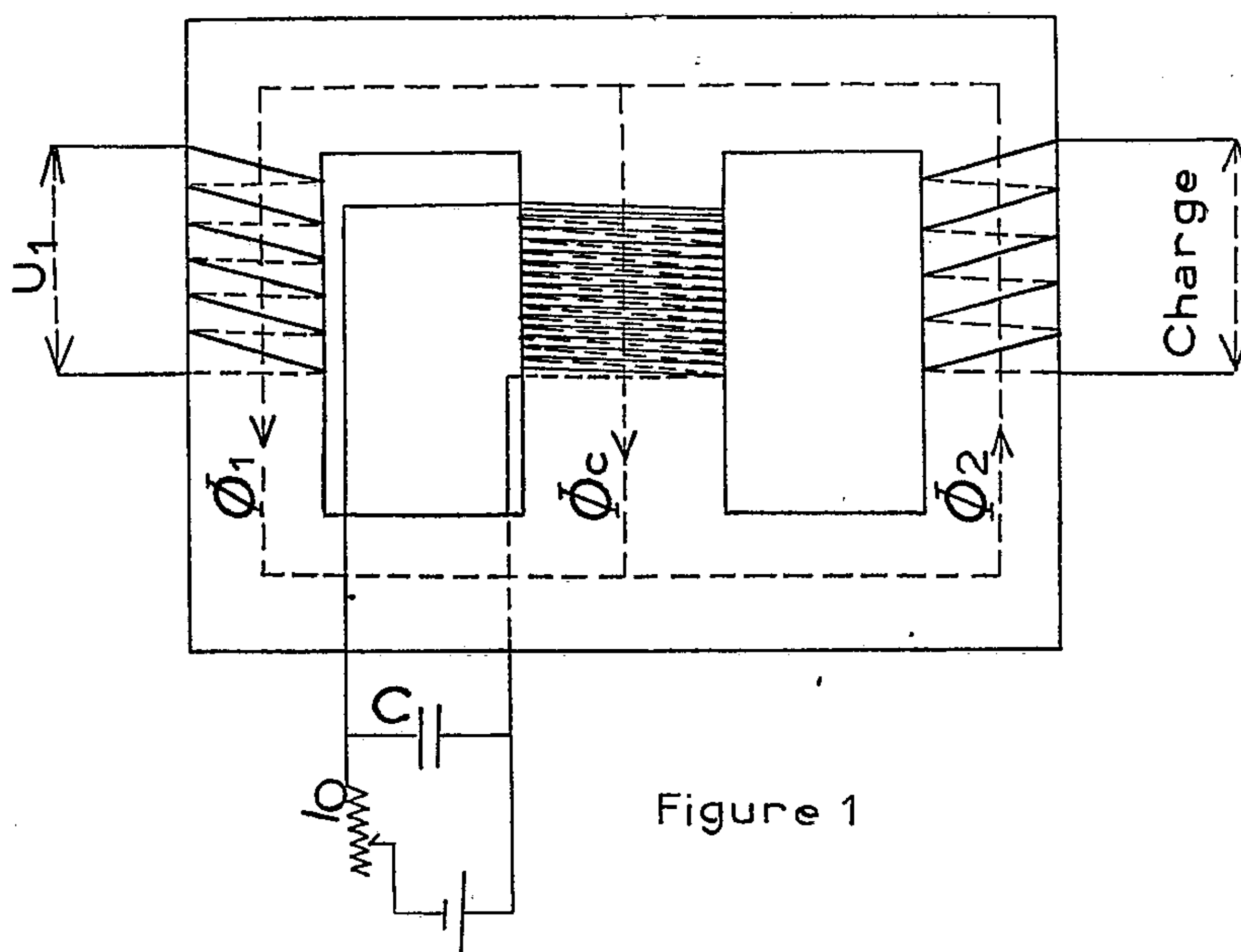


Figure 1

L'enroulement primaire étant alimenté sous une tension constante, il est possible de modifier le flux secondaire, en agissant sur la phase et sur l'amplitude du flux créé par l'enroulement de compensation.

Ces modifications de phase et d'amplitude sont obtenues en agissant sur la capacité C, branchée aux bornes de l'enroulement de compensation et sur le courant continu auxiliaire qui le traverse, courant désigné par I_0.

Pour obtenir une vérification expérimentale de ce qui précède, il suffit de mesurer la variation de la phase relative du flux qui traverse l'enroulement secondaire par rapport à un flux auxiliaire fixe, si l'on modifie la capacité C d'une part, le courant I_0 d'autre part.

L'expérience s'effectue de la façon suivante :

Un enroulement auxiliaire, distinct du secondaire est bobiné sur le noyau secondaire; cet enroulement comporte un nombre de spires très petit, et débite sur un appareil de mesure de très grande résistance interne, de telle sorte qu'il ne perturbe pas les mesures.

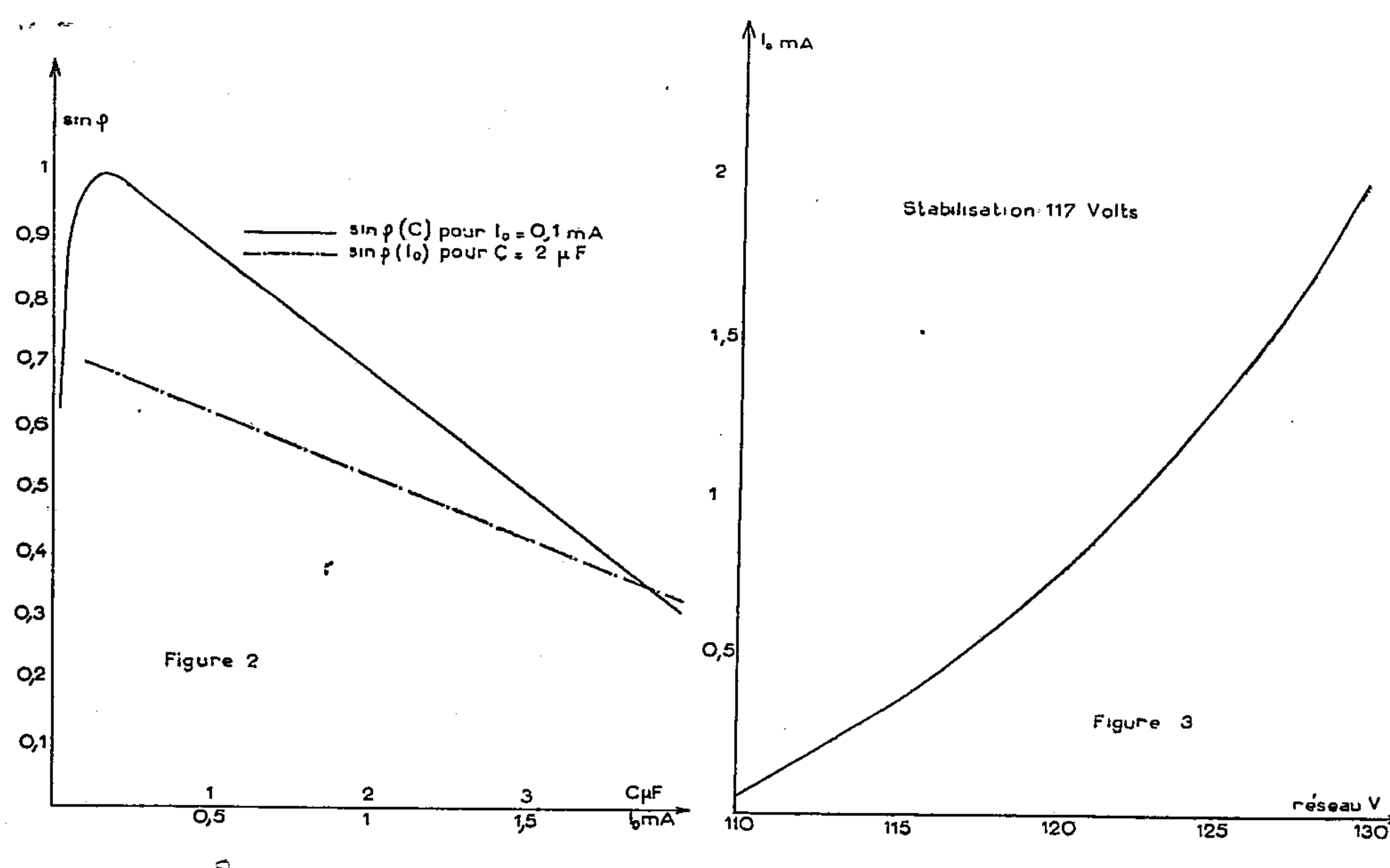
On mesure alors les variations de la phase de la tension obtenue de la sorte, par rapport à la tension de référence, qui est elle-même indépendante du transformateur.

Il est alors possible de tracer pour une charge donnée, imposée au secondaire :

1° La courbe de variation de phase, en fonction de C.

2° La courbe de variation de phase, en fonction de I_0.

Les résultats sont consignés sur la figure 2.



Dans ces conditions, il est possible d'envisager plusieurs applications du système :

1° Pour une charge déterminée, variation manuelle de la tension secondaire, en modifiant le courant I_0 à l'aide d'un rhéostat.

2° Utilisation à diverses charges, en modifiant convenablement la capacité C d'une part, le courant I_0 d'une autre.

3° Autorégulation de la tension secondaire, en faisant traverser l'enroulement de compensation par un courant continu convenable autocommandé par les variations accidentelles de la tension du réseau ou de la charge, ou par les deux à la fois.

La figure 3 donne à titre d'exemple la variation du courant I_0 nécessaire pour obtenir une stabilisation pour des variations du réseau, à charge constante.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Évaluation du gain en courant dans le transistor à jonction obtenu par fusion.* Note de M. **Jacques Laplume**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente (¹), dont nous conserverons les notations, nous avons établi une formule permettant de calculer le courant de recombinaison J_T dans le transistor à jonction obtenu par fusion. Si l'on connaît le courant I_e injecté par l'émetteur, on peut en déduire le gain en courant α par la formule

$$1-\alpha=\frac{J_T}{I_e}. \tag{1}$$

Le calcul de I_e exige la connaissance du gradient de concentration en tout point de la barrière émettrice. Le gradient est influencé par la forme géométrique des jonctions, et nous serons obligé d'idéaliser notre modèle pour aboutir à une formule pratique. De toute manière, le développement limité, valable seulement pour r grand, dont nous nous sommes servi dans notre Note précédente, n'est pas utilisable pour le calcul de I_e. Il nous faut partir sur d'autres bases.

En pratique, on a b et $c \gg a$, et la courbure des barrières est faible (*fig.* 1). Sur le plan $z=0$, la concentration est sensiblement constante et possède une valeur p_1 intermédiaire entre p_0 et o. Le gradient de concentration au point M vaut sensiblement $(p_0-p_1)/d$, d'où une expression approchée du courant émetteur

$$I_e=\int_0^b 2\pi r\,D\,\frac{p_0-p_1}{d}\,dr=2\pi\,D(p_0-p_1)\int_0^b\frac{r\,dr}{d}. \tag{2}$$

En première approximation, la variation de d avec r est parabolique. Comme $d=\delta$ pour $r=0$ et $d=a$ pour $r=b$,

$$d=\delta+(a-\delta)\frac{r^2}{b^2}. \tag{3}$$

De (2) et (3), on tire

$$I_e=\frac{\pi\,D(p_0-p_1)\,b^2}{a-\delta}\,\mathrm{Log}\,\frac{a}{\delta}. \tag{4}$$

Un calcul analogue fournit, en négligeant la recombinaison

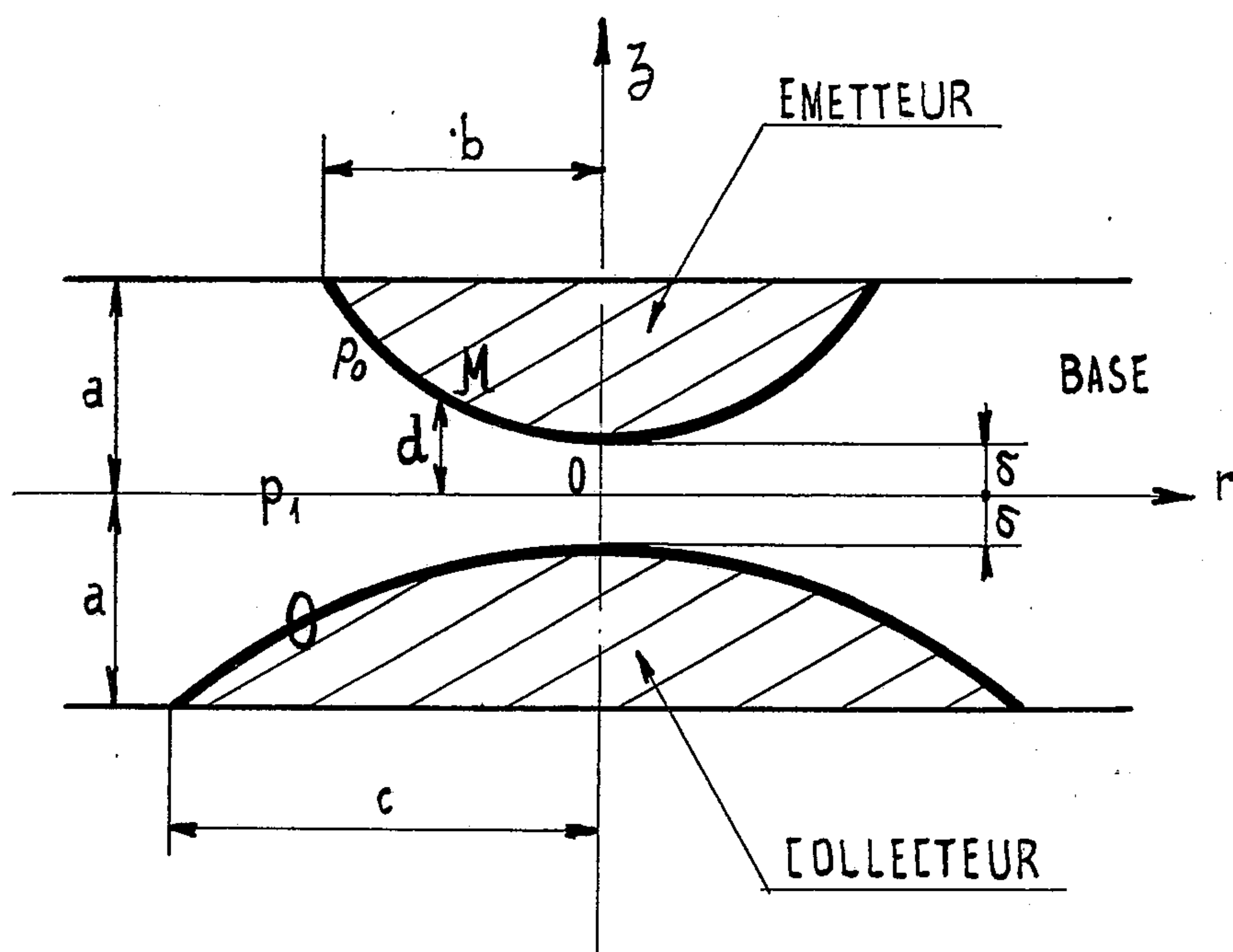
$$I_c=\frac{\pi\,Dp_1c^2}{a-\delta}\,\mathrm{Log}\,\frac{a}{\delta}, \tag{5}$$

(¹) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1107.

d'où finalement, en éliminant p_1 entre (4) et (5) :

$$I_e = \frac{b^2c^2}{b^2+c^2}\frac{\pi D p_0}{a-\delta}\operatorname{Log}\frac{a}{\delta}. \tag{6}$$

Cette formule approximative, jointe à (1) et à l'expression de J_T établie dans notre Note précédente, permet de discuter l'influence sur α des divers para-



mètres. Nous ne pouvons reproduire ici cette discussion, et nous nous bornerons à en indiquer les résultats les plus intéressants :

1° α croît avec c, d'où l'intérêt, de ce point de vue, d'un collecteur de grande surface.

2° A c constant, α présente un maximum pour une valeur de b légèrement inférieure à c.

3° Lorsque b dépasse c, α diminue très rapidement.

4° L'optimum de α est donné approximativement par la formule :

$$\alpha_{\text{opt}} = 1 - \frac{4\varphi}{Dq_1c}\,\frac{a-\delta}{\operatorname{Log}\frac{a}{\delta}}. \tag{7}$$

Si φ est faible, q_1 est voisin de $\pi/2a$ et

$$\alpha_{\text{opt}} = 1 - \frac{8}{\pi}\,\frac{a\varphi}{Dc}\,\frac{a-\delta}{\operatorname{Log}\frac{a}{\delta}}. \tag{8}$$

MAGNÉTISME. — *Étude magnétique et dilatométrique de la formation de* $CeMg_2$. Note de Mme **Françoise Gaume-Mahn** et Mlle **Micheline Cohen**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'étude thermique des alliages cérium-magnésium, effectuée par Vogel en 1915 (1) fait apparaître les composés $CeMg_9$, $CeMg_3$ et CeMg dont l'existence a été confirmée par l'une de nous (2), grâce à l'analyse thermomagnétique entre 78 et 300° K. Laves (3) ayant individualisé aux rayons X, pour des titres compris entre $CeMg_3$ et CeMg, une phase $CeMg_2$, Vogel et Heumann (4) ont repris l'étude des diagrammes d'état des alliages riches en cérium. A l'aide de mesures d'effets thermiques (au chauffage et au refroidissement), de l'étude micrographique et des diagrammes X des alliages trempés, ils ont pu montrer l'existence d'une phase $CeMg_2$ qui, au cours du refroidissement, se forme à partir du liquide à 711° et se détruit vers 615° C, en donnant les deux composés de titres voisins : $2\,CeMg_2 \rightleftharpoons CeMg + CeMg_3$.

Il était intéressant d'essayer de vérifier la formation de $CeMg_2$ par d'autres méthodes physiques. Dans ce but, nous avons entrepris des mesures magnétiques et dilatométriques, entre 0 et 680° C, sur des alliages cérium-magnésium titrant de 66 % ($CeMg_3$) à 85 % (CeMg) de cérium, encadrant ainsi le titre du composé $CeMg_2$ (74 %). Les échantillons ont été recuits plusieurs heures au-dessous de 600° pour obtenir surtout un mélange de CeMg et $CeMg_3$.

1° Les mesures du coefficient d'aimantation χ ont été effectuées, dans un champ de 6350 œrsteds, en atmosphère inerte. Pour tous les alliages étudiés, les courbes $1/\chi = f(t)$ mettent en évidence :

a. une augmentation brusque de χ à 641 ± 2° C au cours du chauffage (courbe en pointillé). Cette variation est maxima (5 %) au titre de 74 % de cérium.

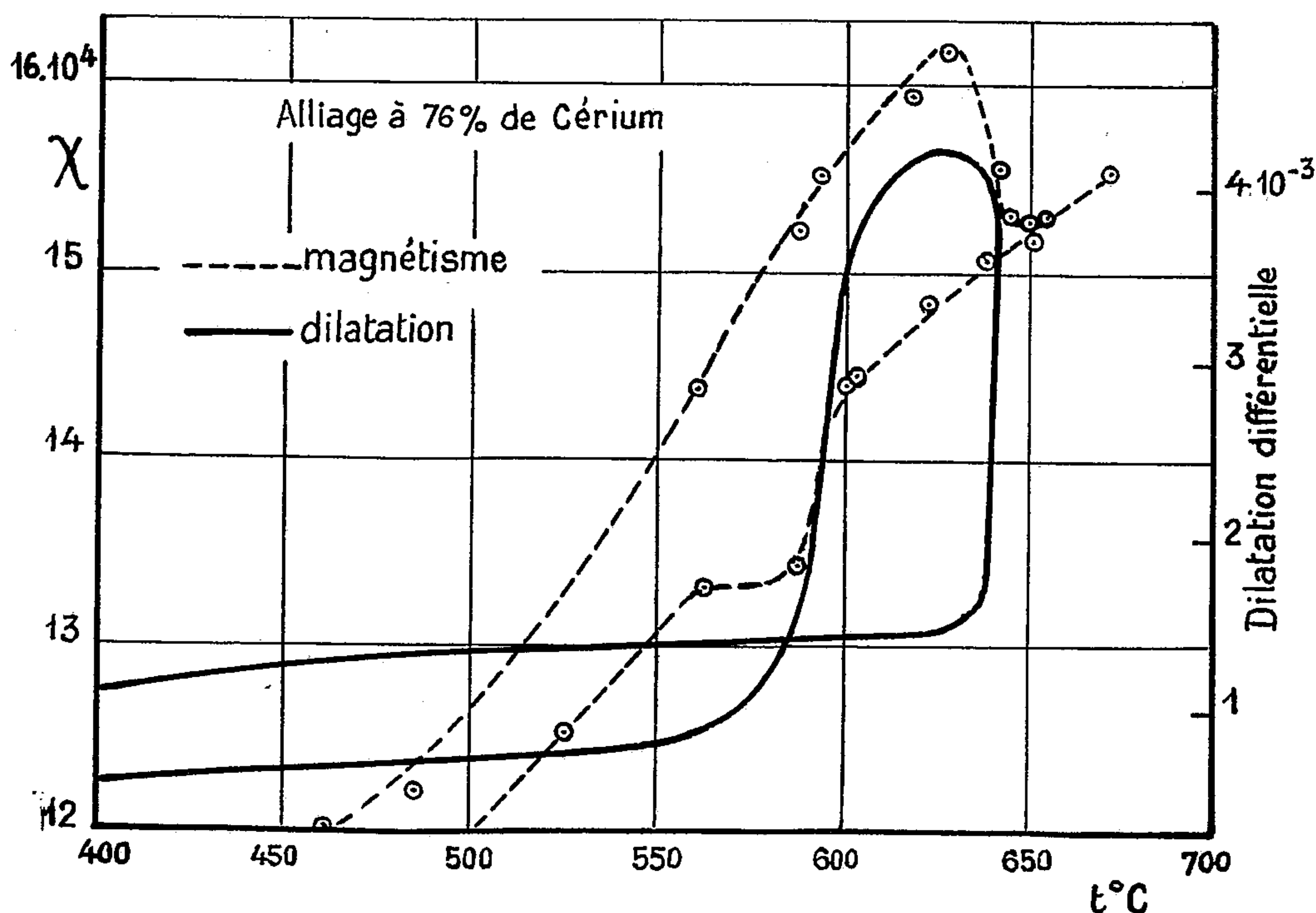
b. Un phénomène inverse se produisant incomplètement à 580° ± 10° C au cours du refroidissement (hystérésis notable).

2° Les courbes de dilatation directe et différentielle ont été enregistrées, pour de nombreux titres, avec un dilatomètre mécanique Chévenard (échantillons de 65 mm de longueur). Deux vitesses ont été utilisées : 150 et 300° par heure ; elles fournissent exactement les mêmes résultats. On remarque :

a. Sur les courbes de dilatation différentielle (*voir* la courbe en trait plein) une transformation très importante se produisant à 637° ± 60° C à température ascendante et à 580° ± 10° C à température descendante comme dans le cas de l'étude magnétique :

(1) *Z. anorg. Allgm. Chem.*, 91, 1915, p. 277.
(2) F. Mahn, *Thèse*, Paris, Masson et Cie, 1948.
(3) *Naturwissenschaften*, 31, 1943, p. 96.
(4) *Metallforschung* B. II Heft 1, 1947, p. 1.

b. Sur les courbes de dilatation directe, une variation brusque de l'allongement unitaire $(l_t - l_0)/l_0$ entre 630° et 645° C. Cette variation est maximum $[(l_t - l_0)/l_0$ passe de $12 . 10^{-3}$ à $15,5 . 10^{-3}$, ce qui correspond à une augmentation



de volume de 1 %) lorsque le titre en cérium est voisin de 74 %. Au titre de 69 %, l'augmentation de volume n'est plus que de 0,3 %. Elle est nulle lorsque le titre en cérium est inférieur à 66 % ($CeMg_3$); la courbe de dilatation est alors linéaire et sensiblement réversible.

Notons que les phénomènes de fluage qui deviennent gênants vers 450° C pour le cérium pur ne sont guère sensibles avant 680° C pour les alliages titrant de 60 à 85 % de cérium. C'est grâce à cette propriété que la présente étude a pu être menée à bien.

En conclusion, l'étude magnétique et dilatométrique des alliages cérium-magnésium titrant de 66 à 85 % de cérium met en évidence une transformation très nette en phase solide, avec hystérésis. Une augmentation brusque du coefficient d'aimantation et du volume de l'alliage s'observe à 637° ± 6° C au cours du chauffage. L'amplitude de ce phénomène est maximum pour les alliages titrant environ 74 % de cérium ($CeMg_2$), ce qui paraît confirmer la formation en phase solide de $CeMg_2$ déjà signalée ([3]), ([4]). La transformation inverse se produit à 580° ± 10° C pendant le refroidissement.

Cette étude, de plus, met en évidence la résistance au fluage du cérium par addition de magnésium.

MAGNÉTISME. — *Énergie d'anisotropie et dureté magnétique de la magnétite monocristalline.* Note (*) de M. **Henri Danan**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Pour déterminer l'approche à la saturation dans les différents axes de monocristaux ferromagnétiques, on a étudié quatre monocristaux naturels de magnétite. Les mesures ont été effectuées à 20°C par la méthode d'extraction [1], dans des champs intérieurs allant jusqu'à 25000 Oe. Les cristaux utilisés sont octaédriques, leurs sommets sont meulés, de telle sorte que chaque échantillon présente une symétrie approximativement sphérique, donnant un coefficient de champ démagnétisant mesuré à peu près identique dans les trois directions cristallographiques principales.

On a d'une part, déterminé les constantes d'anisotropie K_1 relatives au terme quadratique de l'énergie d'anisotropie

$$E_K = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2)$$

en évaluant le travail d'aimantation dans les axes binaire (E_{110}) et quaternaire (E_{100}); on a : $E_{110} - E_{100} = K_1/4$; d'autre part on a vérifié que la loi d'approche à la saturation dans les champs forts est de la forme : $J = J_s(1 - a/H)$ dans les trois directions cristallographiques principales et déterminé les duretés correspondantes.

			N° (*) I.	II.	III.	IV.
$-K_1 . 10^{-5}$.	Avant recuit		0,87	1,15	0,73	0,84
	Recuit		1,05	–	1,12	–
	Trempé		–	–	1,12	–
a.	Avant recuit.	a_{100}	35	37	32	25
		a_{110}	30	27	30	23
		a_{111}	25	26	21	17
		a_{111}/a_{100}	0,71	0,70	0,66	0,68
	Recuit	a_{100}	32	–	26	–
		a_{110}	21	–	16	–
		a_{111}	21	–	15	–
		a_{111}/a_{100}	0,66	–	0,58	–
	Trempé	a_{100}	–	–	28	–
		a_{110}	–	–	20	–
		a_{111}	–	–	16	–
		a_{111}/a_{100}	–	–	0,57	–
J_s			457,5	452,3	461,4	479,2

(*) Les échantillons II, III et IV proviennent respectivement du Schwarzer Grat, de Monte Rosa et du Zillerthal. L'échantillon I est de provenance inconnue. Les densités (mesurées) sont 5,12 (I), 5,00 (II), 5,08 (III) et 5,18 (IV).

(*) Séance du 15 mars 1954.

(1) P. Taglang, *Thèse*, Strasbourg, 1950.

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le tableau; K_1 est la constante d'anisotropie en ergs par centimètre cube, a la dureté magnétique, J_s l'aimantation à saturation en u. C. G. S. par centimètre cube.

1° *Constante d'anisotropie.* — On voit sur le tableau que les valeurs de K_1 pour les quatre échantillons non recuits sont différentes et plus faibles en valeur absolue (sauf pour l'échantillon II) que celles indiquées par d'autres auteurs [$K_1 \simeq -1,1.10^5$ (2)]. Ces différences pourraient être dues à l'existence de tensions internes dans les monocristaux étudiés; en effet si de telles tensions σ_i existent, il leur correspond dans la direction de mesure considérée, l'énergie $U_{hkl}(\sigma_i)$ [$U_{hkl}(\sigma_i)=0$ pour $\sigma_i=0$], et l'on a : $E_{110}-E_{100}=K_1/4+U_{110}(\sigma_i)-U_{100}(\sigma_i)$.

En admettant comme première approximation que U_{hkl} puisse s'exprimer à l'aide de la formule de M. Kersten (3) et que l'on ait $U_{hkl}=|\lambda_{hkl}|\sigma_i$, on trouve avec les valeurs mesurées par C. W. Heaps (4) pour la magnétite :

$$E_{110}-E_{100}=\frac{K_1}{4}+26.10^{-6}\sigma_i, \qquad (1)$$

K_1 étant négatif (axe de facile aimantation suivant [111]) on voit que la valeur absolue de $(E_{110}-E_{100})$ sera inférieure à celle de K_1.

Pour vérifier cette hypothèse on a recuit sous vide à 530° C pendant 20 h les échantillons I et III; après ce recuit on a trouvé pour K_1 des valeurs assez proches de celle trouvée pour l'échantillon II, et de celles déterminées par d'autres auteurs (l'aimantation à saturation n'ayant pas varié). En supposant qu'après recuit les tensions internes résiduelles soient négligeables, on peut à l'aide de (1) évaluer l'ordre de grandeur des tensions internes. On trouve des valeurs de l'ordre de 2 à 3 kg/mm². On a essayé sur l'un des monocristaux recuits (échantillon III) de faire apparaître des tensions internes en le trempant à partir d'une température supérieure à celle du point de Curie. Cette trempe effectuée à partir de 615° C n'a entraîné aucune modification de la valeur de K_1 trouvée après recuit.

2° *Approche à la saturation.* — On constate que les duretés magnétiques sont du même ordre de grandeur pour les quatre cristaux et nettement différentes dans les directions de facile (a_{111}) et de difficile aimantation (a_{100}). La valeur de a dans l'axe binaire (a_{110}) est tantôt proche de a_{100}, tantôt de a_{111}. Ce dernier effet semble être lié à l'état du cristal : avant recuit a_{110} est voisin de a_{100} (échantillons III et IV; échantillon I douteux); après recuit a_{110} prend une valeur très voisine de a_{111} (échantillons I et III); pour l'échantillon II qui donne une valeur normale de K_1 et auquel attribue des tensions internes

(2) Calculée à partir des mesures de V. QUITTNER, *Ann. Phys.* [4], 30, 1909, p. 289; mesurée par résonance ferromagnétique : L. R. BICKFORD, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 449.

(3) *Z. Phys.*, 76, 1932, p. 505.

(4) *Phys. Rev.*, 24, 1924, p. 60.

insignifiantes on a aussi $a_{110} \simeq a_{111}$. D'autre part les échantillons I et III ont montré qu'après recuit les trois coefficients a_{100}, a_{110} et a_{111} avaient diminué ; la trempe de l'échantillon III, qui ne modifie pas la valeur de K_1, augmente cependant, quoique légèrement, les coefficients a_{100}, a_{110} et a_{111} et éloigne la valeur a_{110} de celle de a_{111}.

On remarque enfin que le rapport a_{111}/a_{100} semble constant aux erreurs d'expérience près.

En résumé on peut dire que :

1° Les monocristaux naturels de magnétite peuvent présenter des tensions internes.

2° L'approche à la saturation dans les champs forts se fait en 1/H dans les trois directions cristallographiques principales avec *des duretés nettement différentes dans les directions de facile et difficile aimantation.* L'influence des tensions internes sur les valeurs des duretés bien que sensible ne semble pas en relation simple avec elles.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Calcul du potentiel axial dans une lentille électrostatique à trois électrodes.* Note (*) de M. **Pierre Ehinger**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode de calcul du potentiel axial que nous avons développée pour des lentilles à deux cylindres coaxiaux ([1]) est étendue au cas des lentilles à trois électrodes, l'électrode centrale étant épaisse. Nous donnons les formules permettant le calcul numérique du potentiel. Les vérifications expérimentales prouvent que la méthode est précise.

1. Considérons une lentille à trois électrodes. Chaque moitié peut être assimilée à une lentille à deux cylindres pour laquelle notre méthode de calcul s'applique. Nous prenons les notations indiquées sur la figure.

Si z_0 et V_0 désignent l'abscisse et le potentiel du plan équipotentiel, les relations données dans la Note précédente deviennent après un changement d'origine approprié :

$$z_0 = \frac{z_1 R_2 + z_2 R_1}{R_1 + R_2}, \tag{1}$$

$$V_0 = \frac{V_1 R_2 + V_2 R_1}{R_1 + R_2}. \tag{2}$$

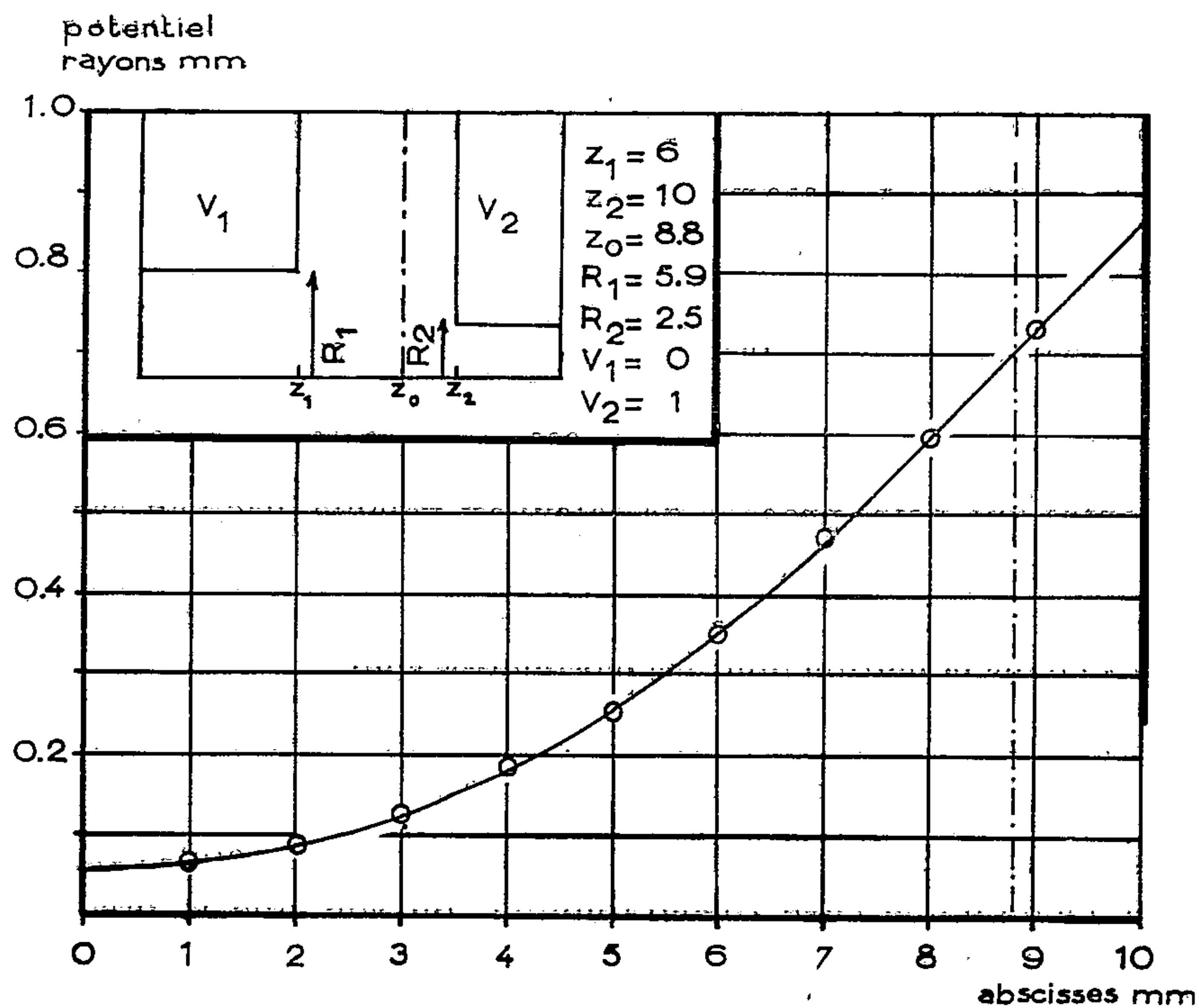
En adoptant toujours l'hypothèse de Bertram sur les cylindres limites, nous calculons alors le potentiel en cherchant dans chaque région une solution de la forme :

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_1^{\infty} \left(A_n e^{j_n \frac{z}{R_i}} + B_n e^{-j_n \frac{z}{R_i}} \right) J_0\left(j_n \frac{r}{R_i} \right), \quad \text{avec } i = 1 \text{ ou } 2 \text{ et } J_0(j_n) = 0, \tag{3}$$

(*) Séance du 8 mars 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 879.

en suivant la méthode donnée par M. Y. Bernard (²). Nous obtenons



le potentiel axial en faisant $r=0$, ce qui donne les relations suivantes pour la région positive :

$$
(4)\quad \left\{
\begin{aligned}
\Phi_1 &= V_1 + 2kR_1\sum_1^{\infty}\frac{1}{j_n^2 J_1(j_n)}\,\frac{\operatorname{ch} j_n\dfrac{z}{R_1}}{\operatorname{ch} j_n\dfrac{z_0}{R_1}}\operatorname{sh} j_n\frac{z_0-z_1}{R_1},\\
\Phi_2 &= V_1 + k(z-z_1) + 2kR_1\sum_1^{\infty}\frac{1}{j_n^2 J_1(j_n)}\,\frac{\operatorname{ch} j_n\dfrac{z_1}{R_1}}{\operatorname{ch} j_n\dfrac{z_0}{R_1}}\operatorname{sh} j_n\frac{z_0-z}{R_1},\\
\Phi_3 &= V_1 + k(z-z_1) - 2kR_2\sum_1^{\infty}\frac{1}{j_n^2 J_1(j_n)}\operatorname{sh} j_n\frac{z-z_0}{R_2}\,e^{-j_n\frac{z_2-z_0}{R_2}},\\
\Phi_4 &= V_2 - 2kR_2\sum_1^{\infty}\frac{1}{j_n^2 J_1(j_n)}\operatorname{sh} j_n\frac{z_2-z_0}{R_2}\,e^{-j_n\frac{z-z_0}{R_2}},
\end{aligned}
\right.
$$

avec

$$k=\frac{V_2-V_1}{z_2-z_1}.$$

(²) *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 384 et 385.

2. Le procédé précédent semble exiger que les cylindres soient longs. Comme ce n'est pas le cas pour l'électrode centrale, nous avons cherché à vérifier que les équations (1) et (2) sont tout de même valables, par des mesures à la cuve rhéographique. Nous avons trouvé que ces formules conviennent encore pour de faibles longueurs. A titre d'exemple, pour :

$$z_1 = 2\ \text{mm},\qquad z_2 = 250\ \text{mm},\qquad R_2 = 55\ \text{mm},\qquad V_1 = 0,\qquad V_2 = 1;$$

on trouve :

R_1.	z_0 calculé.	z_0 mesuré.	V_0 calculé.	V_0 mesuré.
55	125	128	0,50	0,54
110	167	170	0,67	0,71
220	200	200	0,80	0,83

Ceci montre que notre procédé de calcul est valable jusqu'au cas limite des lentilles à électrode centrale mince.

A titre d'application, nous avons calculé le potentiel axial à l'aide des formules (4) dans la lentille dont les paramètres sont

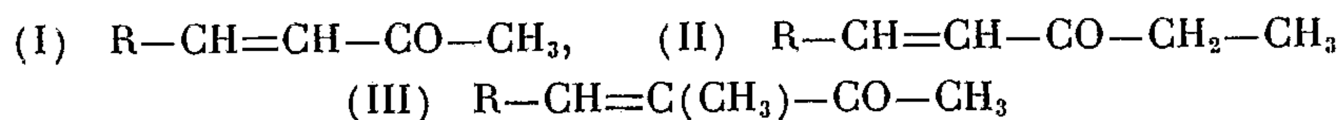
$$z_1 = 6\ \text{mm},\quad z_2 = 10\ \text{mm},\quad R_1 = 5{,}88\ \text{mm},\quad R_2 = 2{,}52\ \text{mm},\quad V_1 = 0,\quad V_2 = 1,$$
$$z_0 = 8{,}8\ \text{mm},\quad V_0 = 0{,}7\ \text{mm}.$$

La figure donne les résultats de ce calcul ainsi que les points expérimentaux obtenus à l'aide d'une cuve rhéographique; on voit que la précision de la méthode est satisfaisante.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'absorption infrarouges d'ionones et de méthyl-ionones.* Note (*) de MM. **Yves-René Naves** et **Jean Lecomte**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les ionones α et β, et leurs homologues par substitution dans la chaîne latérale, se distinguent très aisément par leurs spectres d'absorption infrarouges. L'introduction du groupement méthyle entraîne des modification profondes.

Pour confirmer l'intérêt des spectres d'absorption infrarouges, entre 1700 et 700 cm^{-1}, relativement à la constitution d'ionones et d'irones (méthyl-6-ionones) [1], nous avons étudié six ionones qui possèdent une double isomérie : l'une provient de la position de la liaison éthylénique dans le cycle passage des α-ionones (radical R) aux β-ionones (radical R'), l'autre de la nature de la chaîne carbonée (méthyl et isométhyl). La figure 1 représente les courbes de transmission



(I) $R-CH=CH-CO-CH_3$, (II) $R-CH=CH-CO-CH_2-CH_3$

(III) $R-CH=C(CH_3)-CO-CH_3$

(*) Séance du 15 mars 1954.

(1) Y.-R. Naves et J. Lecomte, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 389; 234, 1952, p. 924 et 1148; *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. M 112.

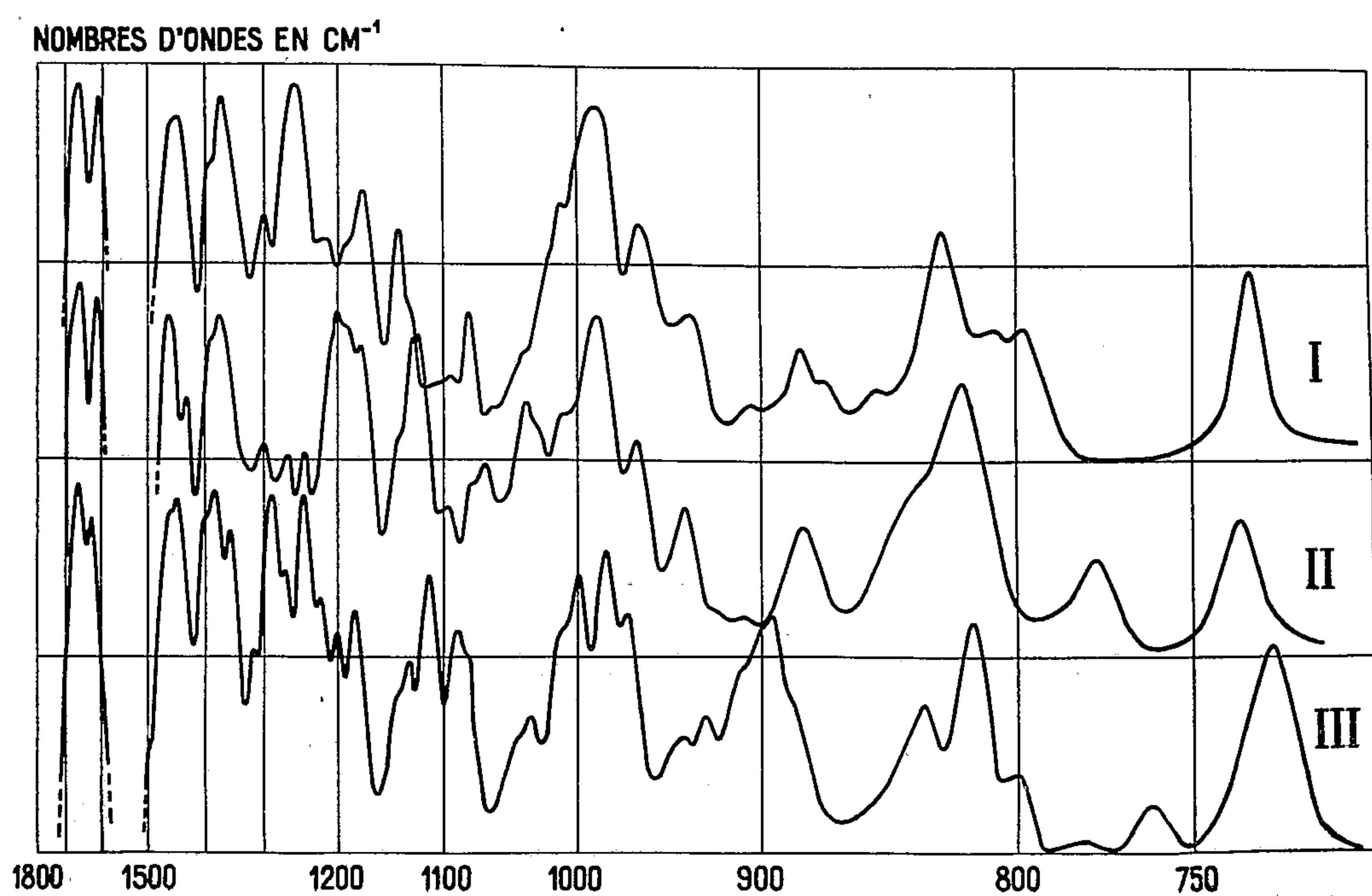

NOMBRES D'ONDES EN CM⁻¹
I
II
III
1800
1500
1200
1100
1000
900
800
750

Fig. 1.

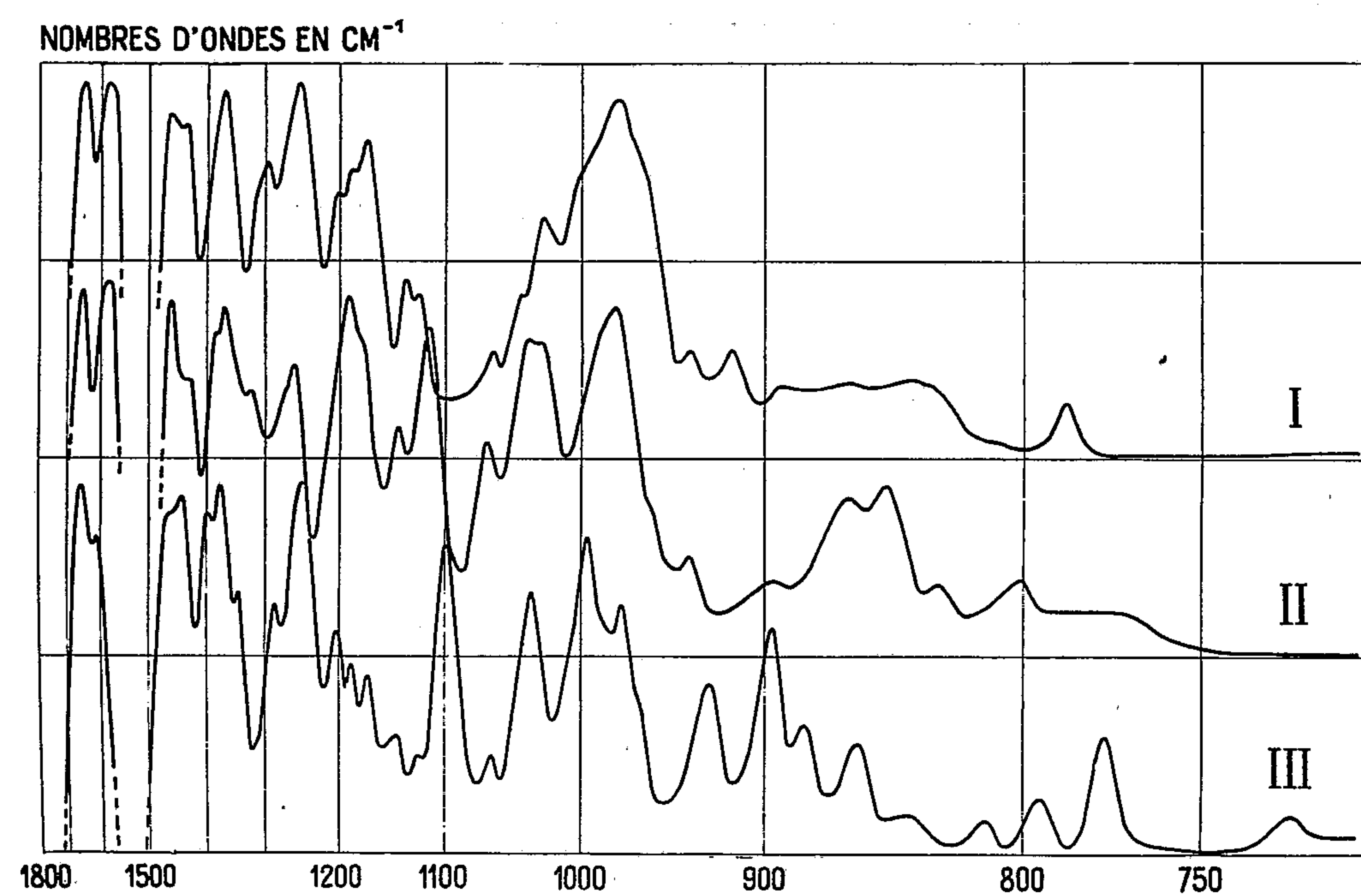

NOMBRES D'ONDES EN CM⁻¹
I
II
III
1800
1500
1200
1100
1000
900
800
750

Fig. 2.

La figure 2 se rapporte aux produits dans lesquels R′ remplace R (²).



1. *Étude de quelques groupements particuliers.* — Comme précédemment, la conjugaison entre deux « doubles liaisons » amène un abaissement dans les nombres d'ondes des bandes : dérivés α, C = O et C = C de la chaîne latérale, dérivés β, en plus, C = C du cycle et C = C de la chaîne latérale. On caractérise toujours les dérivés α par une bande forte entre 815 et 828 cm^{-1}, qui manque avec les dérivés β. L'interprétation de la région 980-990 cm^{-1}, pour les ionones et *n*-méthyl-ionones, avec des vibrations gauches des atomes d'hydrogène du groupement — CH = CH —, n'est naturellement plus valable pour les isométhyl-ionones.

2. *Distinction des isomères.* — La méthode spectrographique infrarouge se présente non seulement très sensible pour caractériser les isomères α et β, mais encore pour distinguer des composés aussi voisins que les *n*-méthyl et isométhyl-ionone. De plus, le passage des ionones aux dérivés *n*-méthyl et isométhyl se traduit par une transformation complète du spectre. Il nous fournit l'occasion de rappeler de précédentes conclusions d'ailleurs évidentes (¹) : *le découpage d'une molécule en éléments structuraux peut aider à l'interprétation du spectre, mais il doit être utilisé avec la plus grande prudence, car les oscillations d'une molécule proviennent simultanément de toutes ses parties.*

Des interprétations détaillées des spectres paraîtront dans un autre recueil.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le rayonnement γ émis par* $^{133}_{77}$Ba. Note (*) de M. **Michel Langevin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude au spectromètre γ à scintillation, du rayonnement émis par $^{133}_{77}$Ba (dix ans), montre l'existence de quatre rayonnements γ d'énergie respective 73, 81,5, 290 et 363 keV.

La source de $^{133}_{77}$Ba a été obtenue par séparation chimique du Ba à partir de chlorure de cæsium irradié en deutons au Cyclotron du Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France (¹).

(²) Préparations : Naves, Barbier et Ardizio, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. M 247 et 639.

(*) Séance du 15 mars 1954.

(¹) M. Langevin, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 689.

L'étude au spectromètre à scintillation ([2]) du rayonnement γ émis par cette source a été effectuée environ 12 mois après l'irradiation. Dans ces conditions, seule subsiste l'activité de longue période correspondant à la désintégration du nuclide $^{133}_{77}$Ba (dix ans).

D'après les travaux de D. C. Kalbfell et R. A. Cooley d'une part ([3]), et Fu Chun Yu et J. D. Kurbatov d'autre part ([4]), la décroissance de $^{133}_{77}$Ba se ferait par capture K pure suivie par l'émission en cascade de deux rayonnements respectivement de 320 et de 81 keV.

L'examen au compteur à scintillation du rayonnement γ énergique de $^{133}_{77}$Ba, après interposition d'un absorbant de 1 mm de Cd destiné à éliminer les effets de superposition dus à la présence d'une composante moins énergique du rayonnement, permet de mettre en évidence l'existence de deux rayonnements γ d'énergie 290 ± 4 keV et 363 ± 2 keV (*fig.* 1).

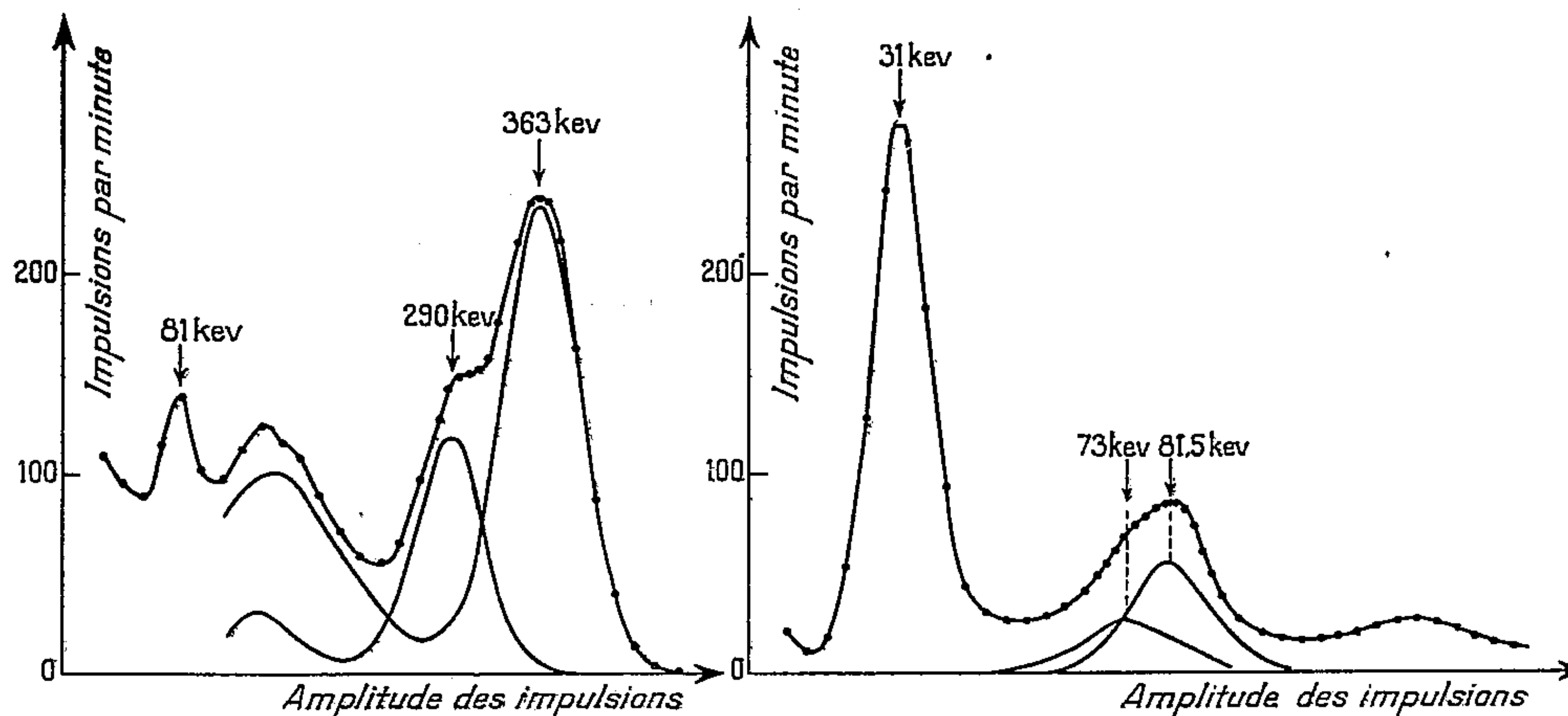


Fig. 1.

Fig. 2.

L'étude sans absorbant de la composante molle du rayonnement γ révèle, en plus d'une raie intense due aux photons K du cæsium, l'existence d'un rayonnement complexe d'énergie environ 80 keV. La décomposition de ce rayonnement par absorption sélective en géométrie appropriée, par le platine, montre l'existence de deux rayonnements γ de 73 ± 2 keV et de 81,5 ± 1 keV (*fig.* 2).

Les coefficients de conversion interne des photons de 73, de 290 et de 363 keV n'étant pas connus, il ne nous est pas possible de préciser les rapports d'embranchement des divers rayonnements γ de $^{133}_{77}$Ba.

Toutefois, l'intensité relative des rayonnements étudiés ainsi que les

([2]) M. Langevin, G. Allard et G. Corbe, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 691.

([3]) *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 91.

([4]) *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 34.

indications obtenues par l'étude de la superposition dans le détecteur des différents rayonnements émis simultanément (superposition due à la géométrie voisine de 2π imposée par la faible activité de la source) nous permet de suggérer le schéma de désintégration ci-dessous (*fig.* 3).

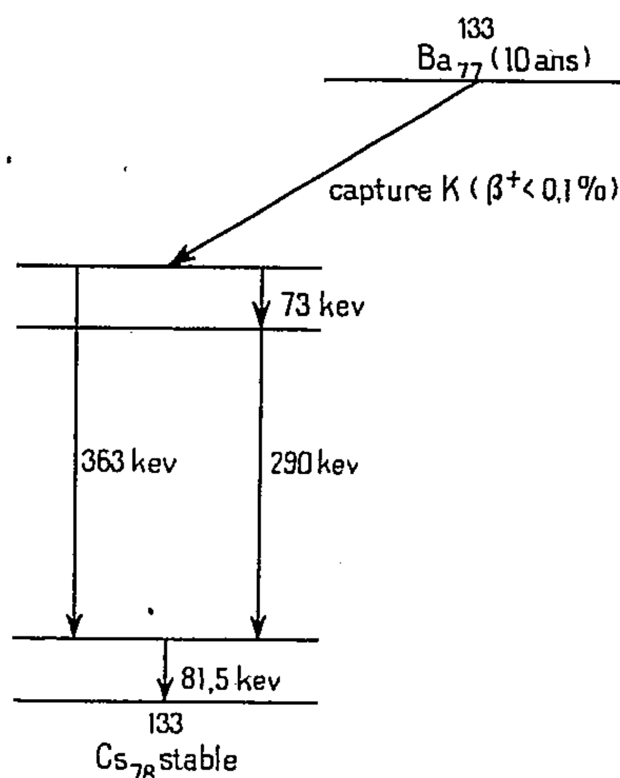


Fig. 3.

La présence d'aucun autre rayonnement γ n'ayant pu être constatée, la désintégration par émission de positons, si elle existe, est inférieure au millième du nombre total de désintégrations.

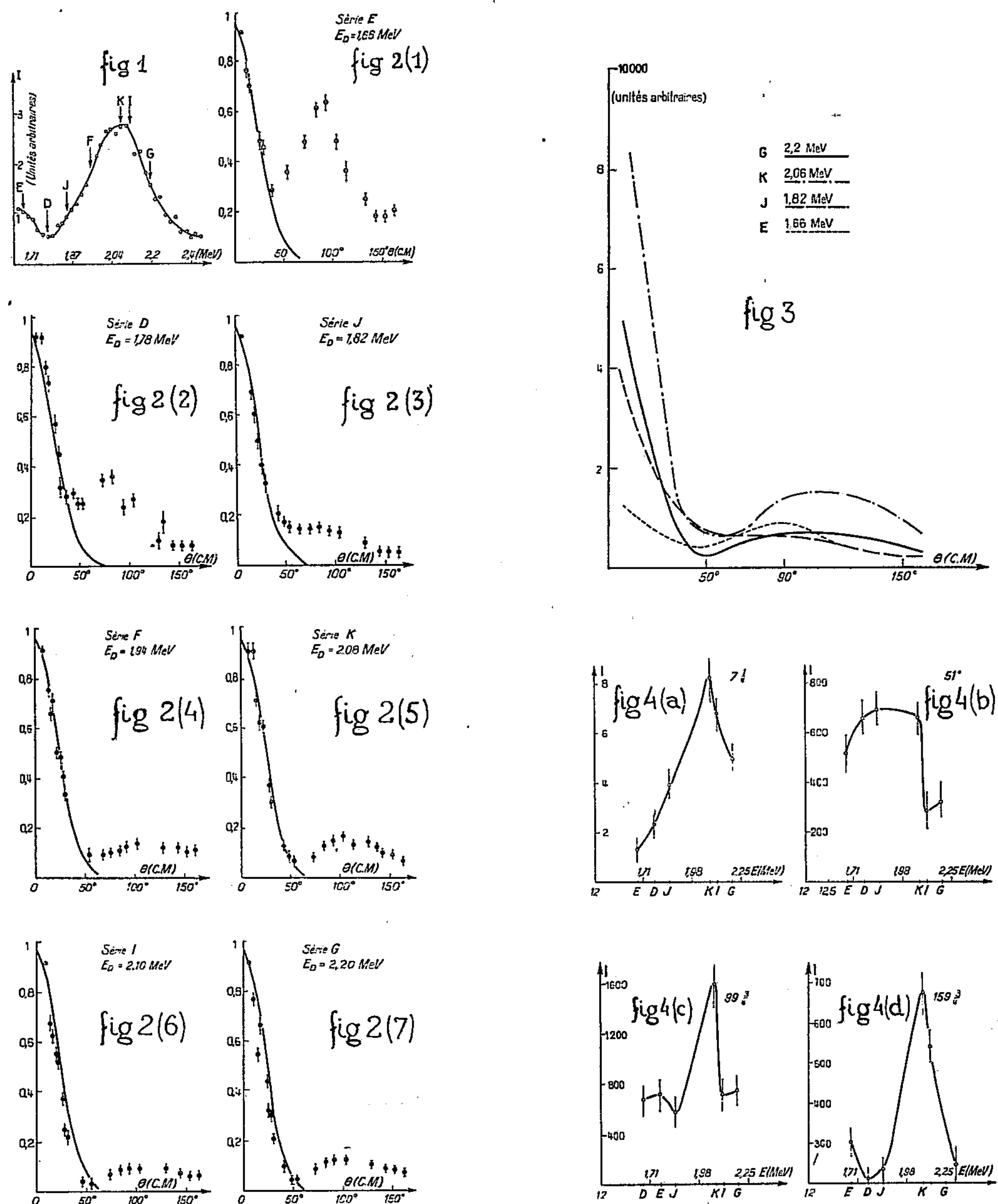
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Évolution de la distribution angulaire des protons* $^{16}O(d, p)^{17}O^*$ *au voisinage d'une résonance de capture du deutéron.* Note de MM. **André Berthelot, René Cohen, Eugène Cotton,** Mme **Henriette Faraggi,** MM. **Tovy Grjebine, Antoine Levêque, Victor Naggiar,** Mme **Monique Roclawski-Conjeaud** et Mlle **Dolly Szteinsznaider,** présentée par M. Frédéric Joliot.

Nous avons cherché à observer expérimentalement la compétition entre le mécanisme de rupture en vol du deutéron (stripping) et celui de la formation du noyau composé dans les réactions (d, p). Dans ce but, nous avons étudié l'évolution de la distribution angulaire des protons de la réaction $^{16}O\,(d, p)\,^{17}O^*$ (niveau de 875 keV) en fonction de l'énergie des deutérons E_D (variant de 1,5 à 2,3 MeV), étant donnée l'existence d'une résonance de capture des deutérons, signalée par ailleurs, au voisinage de 2,1 MeV (1).

Nous avons remesuré les courbes d'excitation de cette réaction à 105° avec un compteur à scintillation et à 150° avec un compteur proportionnel en utilisant

(1) Heydenburgh et Inglis, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 230.

les deutérons fournis par l'accélérateur électrostatique de Saclay, dans son étape préliminaire de fonctionnement. La courbe obtenue à 150° est repré-



sentée figure 1. Bien que nos points expérimentaux soient plus serrés que ceux des auteurs précédents, la résonance est restée large.

Les distributions angulaires ont été étudiées pour les énergies de deutérons suivantes : E, 1,66; D, 1,78; J, 1,82; F, 1,94; K, 2,06; I, 2,10 et G, 2,20 MeV

indiquées par des flèches sur la figure 1. Le faisceau canalisé frappait une cible mince de formvar métallisé (130 μg formvar, 40 μg or) sous une incidence de 45°. Les protons émis dans toutes les directions étaient recueillis sous incidence rasante dans des émulsions nucléaires disposées de 5 en 5° sur une circonférence centrée sur la cible (rayon 23 cm). L'écart était réduit à 2°,5 pour les émulsions situées entre 0 et 30°. Il a été dépouillé de 16 à 20 plaques pour chaque série (80 mm² sur chacune) pour des angles choisis selon l'allure générale de chaque courbe.

I. Il est dès maintenant possible de comparer les formes des sept distributions angulaires obtenues (rapportées au système du centre de masse) aux courbes calculées d'après la théorie de Butler. Les courbes ont été normalisées pour un angle de 8°, et représentées figure 2 par énergies croissantes.

a. Pour toutes les énergies *y compris l'énergie de la résonance* (K) il existe un maximum vers l'avant, plus ou moins accentué, en accord avec la courbe théorique de Butler pour $l_N = 0$ [2]; cet accord existe pour les angles inférieurs à 30° à toutes les énergies et s'étend à 60° pour les énergies supérieures à 1,8 MeV.

b. Au delà de 30°, les formes évoluent avec l'énergie. Entre 1,6 et 1,8 MeV il existe un maximum vers 80° d'amplitude comparable au maximum vers l'avant. Ce maximum disparaît vers 1,8 MeV, et il apparaît un léger maximum vers 110° dont l'amplitude est très faible relativement à celle du maximum vers l'avant.

c. La distribution angulaire, à la résonance, ne présente pas de symétrie par rapport à 90°.

II. En rapportant les courbes obtenues au même nombre de deutérons incidents, on obtient la variation du rendement relatif avec l'énergie pour les différents angles. Pour la clarté du dessin, la figure 3 ne comporte que quatre des distributions angulaires ainsi normalisées. Les figures 4 donnent les courbes d'excitation obtenues pour quatre angles. On peut constater que l'effet de résonance existe pour tous les angles, *y compris vers l'avant*, avec une amplitude moins marquée entre 40 et 80°. Le rapport des amplitudes maxima-minima, extrapolé à 0°, est de l'ordre de 4 ± 2. Des expériences sont en cours pour préciser ce dernier point. Un compte rendu plus détaillé paraîtra ultérieurement.

---

(2) Cette valeur de l_N avait déjà été obtenue par Burrows, Gibson et Rotblat (*Proc. Roy. Soc.*, 1951, 210 A, p. 534) pour $E_d = 8$ MeV. Les distributions angulaires sont en accord avec les mesures de Heydenburg et Inglis qui portaient sur 5 angles supérieurs à 35°.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Relaxation nucléaire en champ alternatif.* Note (*) de MM. **Claude Manus, Robert Mercier, Pierre Denis, Georges Béné** et **Richard Extermann**, présentée par M. Jean Cabannes.

Une méthode nouvelle de détermination du temps de relaxation magnétique nucléaire T_1 est proposée; elle est basée sur l'étude de la résonance en champ alternatif.

Nous avons signalé ailleurs (¹) l'observation de la résonance magnétique nucléaire à l'aide d'un dispositif de Bloch où l'on remplace le champ constant par un champ purement alternatif. Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence des effets de relaxation sur l'amplitude des signaux de résonance observés. En première approximation, le signal, d'amplitude constante tant que les temps de relaxation T_1 et T_2 sont petits par rapport à la période T du champ alternatif, diminue très rapidement de près de 50 % lorsque $T_1 = T/2$.

La pente de cette décroissance diminue progressivement et le signal disparaît pratiquement lorsque $T_1 \approx 2\,T$. [On sait que, dans un champ constant, l'amplitude du signal varie très peu tant que $T/5 \leqq T_1 \leqq 5\,T$ (²)].

Nos expériences ont porté sur des solutions aqueuses de nitrate ferrique de concentrations comprises entre N/10 et N/400. L'étude a été faite pour cinq fréquences comprises entre 15 et 80 cycles p. s. La fréquence de Larmor des protons était d'environ 350 Kc/s.

Une interprétation théorique « asymptotique », tenant compte seulement de la variation sinusoïdale du champ magnétique $H = H_0 \sin 2\pi t/T$ et de la forme exponentielle de l'approche de l'équilibre

$$M = M_0(1 - e^{-t/T_1}),$$

ne rend compte que partiellement des faits observés.

Conformément aux résultats expérimentaux :

1° Si $T_1 < T$ l'amplitude du signal reste constante et a approximativement la même valeur que dans un champ constant;

2° si $T_1 > T$ aucun signal n'est observable;

3° la variation d'intensité du signal très rapide a lieu dans la zone $T/10 < T_1 < T/2$.

Mais la décroissance observée est beaucoup plus lente que ne le prévoit cette théorie; l'intensité, lorsque $T_1 = T/2$, est supérieure à 50 % de sa valeur pour $T_1 \ll T$ alors que la théorie prévoit moins de 3 %. Cela est dû à une

(*) Séance du 15 mars 1954.

(¹) C. Manus, R. Mercier, G. Béné, P. Denis et R. Extermann, *J. Phys. et Rad.*, 1954 (sous presse).

(²) G. Béné, P. Denis et R. Extermann, *Archives des Sciences*, 4, 1951, p. 266.

interaction entre les résonances correspondant aux valeurs positives et négatives du champ alternatif. Cet effet est évident puisque les résonances sont encore nettement visibles pour $T_1 = 2T$ ([3]). Le phénomène observé, analogue aux « échos de spins » nous donne une méthode nouvelle et précise de détermination du temps de relaxation T_1 par comparaison directe à la période du champ alternatif directeur.

PHYSIQUE DES SURFACES. — *Sur le « collapse » des films de protéines et ses applications à la mesure de l'aire de la molécule superficielle.* Note de Mlle **Nicole Benhamou**, transmise par M. Jacques Duclaux.

On a déterminé à la pression de « collapse » l'aire de la molécule superficielle d'oxyhémoglobine, qui se rapprocherait alors de celle de la molécule dans le cristal; l'aire reste sensiblement constante lors de la scission de la molécule en deux fragments. Cette scission se ferait comme par dédoublement de deux palets superposés.

Rappelons que lorsqu'on comprime sur un support liquide une couche superficielle d'acide gras on arrive à une aire moléculaire au-dessous de laquelle le film n'est plus stable. Si l'on poursuit la compression il se produit un équilibre entre la couche monomoléculaire et la phase tridimensionnelle. L'expérience montre que pour les acides gras saturés l'aire de la molécule du film dans ces conditions est de l'ordre de grandeur de la section de la molécule dans le cristal étudié aux rayons X ([1]). On peut être tenté de transposer ces propriétés aux couches superficielles de protéines. Si l'on comprime des films protéiques, on constate sur la courbe pressions-surfaces, entre 20 et 30 dynes/cm, malgré la difficulté des mesures (film imparfaitement stable), une sorte d'inflexion comparable à un point de « collapse » ([2]); on peut essayer de rapprocher l'aire de la molécule superficielle en ce point de l'aire de la base de la molécule dans le cristal.

Nous avons d'abord vérifié sur la *gliadine* (étalée à partir de solutions) que le point considéré comme point de « collapse » (vers 22 dynes/cm) est proche de la pression limite (25 à 26 dynes/cm) obtenue par étalement spontané de gliadine solide, pression qui *pourrait* correspondre à un équilibre entre le film et la parcelle.

« *Collapse* » *de l'oxyhémoglobine.* — Nous avions autrefois évalué l'aire de l'oxyhémoglobine sous 5 dynes/cm en signalant le choix très arbitraire de cette pression ([3]). Les courbes pressions-surfaces d'oxyhémoglobine étalée sur

---

([3]) M. Kastler nous a suggéré une variante de la méthode des échos de spins qui met en œuvre un champ purement alternatif.

([1]) C. G. Lyons et E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.* A, **124**, 1929, p. 333; D. G. Dervichian, *Thèse*, Paris, 1936.

([2]) H. B. Bull, *Advances in Protein Chem.*, 3, 1947, p. 95.

([3]) N. Benhamou, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 624.

différents supports présentent à hautes pressions, comme celles de la gliadine, un point d'inflexion, dont la hauteur varie légèrement suivant la nature du support. Des concentrations superficielles déterminées à cette pression on peut déduire « l'épaisseur » moyenne du film (en prenant comme densité du film protéique 1,3) et l'ordre de grandeur de l'aire occupée par une molécule superficielle sur le support connaissant la masse moléculaire M. Les résultats obtenus avec des échantillons d'oxyhémoglobine humaine, dont les solutions de 0,1 à 0,3 g/l diluées dans des tampons phosphates M/45 pH 7,4 étaient étalées sur différents supports, sont résumés dans le tableau.

Support liquide. Tampon.	pH.	M.	Pression de collapse (dynes/cm).	Concentration superficielle au collapse (mg/m²).	«Épaisseur» du film (Å).	Aire occupée par une molécule (Å²).
$(Na_2HPO_4 + KH_2PO_4)$ M/45.	7	70 000	22	3,3	25	3 500
$(K_2HPO_4 + KH_2PO_4)$ M/25..	6,9	70 000	22	3,45	27	3 300
Biphtalate de potassium M/40 et NaOH	4,55	35 000	22	2	15	2 900
	4,5	35 000	22	1,8	14	3 200
$(Na_2HPO_4 + KH_2PO_4)$ M/45 et 0,5 M NaCl	6,9	35 000	24	1,9	14	3 100
$(K_2HPO_4 + KH_2PO_4)$ M/25 et 0,75 M $(NH_4)_2SO_4$	6,9	32 000	22	1,8	14	3 000

L'appareil utilisé est le manomètre à suspension pendulaire de J. Guastalla ([4]).

1° Au voisinage du pH isoélectrique, dans les conditions où la molécule est entière (M=70000), l'aire de base de la molécule superficielle se rapproche de l'aire occupée par une molécule du cristal ([5]). (Une molécule à projection circulaire ayant pour diamètre 55 Å aurait dans le film, suivant que l'assemblage en serait triangulaire ou carré, une aire d'environ 2600 Å² ou d'environ 3050 Å²). Ceci serait en faveur de l'hypothèse suivant laquelle à l'inflexion les molécules seraient aussi serrées que dans un cristal.

2° Dans les conditions où la molécule est scindée en deux fragments [$4 < pH < 5$ ou support neutre riche en sels : NaCl ou $(NH_4)_2SO_4$ ([6])] « l'épaisseur » du film diminue de moitié et l'aire de base reste sensiblement la même.

Le présent travail permet de confirmer notre ancienne hypothèse ([3]) d'une scission analogue au dédoublement de deux palets superposés. Ces derniers résultats sont à rapprocher de ceux d'Imahori sur l'hémoglobine de cheval ([7]).

([4]) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 973 et *Cahiers de Physique*, 10, 1942, p. 30.

([5]) J. Boyes Watson, E. Davidson et M. F. Perutz, *Proc. Roy. Soc.* A., 191, 1947, p. 83; W. L. Bragg et M. F. Perutz, *Proc. Roy. Soc.* A, 213, 1952, p. 425 et *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 277 et 323.

([6]) Le sulfate d'ammonium souvent employé pour favoriser l'extension des protéines agit ici comme agent de scission.

([7]) K. Imahori, *Bull. chem. soc. Jap.*, 25, 1952, p. 121.

Imahori ne trouve jamais de molécule entière et attribue la valeur moitié obtenue pour la masse moléculaire à la « dénaturation par étalement ». Mais il n'a pas travaillé dans les conditions où nous avons pu conserver l'intégrité de la molécule.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Action de la soude sur la cellulose en milieux alcooliques, anhydres et hydroalcooliques.* Note (*) de MM. **Alfred Weber, Kanji G. Ashar** et **Georges Champetier**, présentée par M. L. Hackspill.

L'étude de la fixation par la cellulose de la soude en solution de concentration normale, dans les alcools méthylique, éthylique, propylique et *n*-butylique, anhydres ou en solutions hydroalcooliques, fait ressortir nettement l'influence de l'eau sur la vitesse de la réaction ainsi que sur la quantité d'alcali fixé.

La cellulose, au contact des solutions aqueuses de bases alcalines, forme des combinaisons d'addition dénommées *alcali-celluloses*, renfermant au maximum une molécule de base par motif cellglucane lorsqu'elles ont pris naissance en milieu alcalin très concentré ([1]). La présente Note a pour objet d'étudier la réaction d'addition de la cellulose et de la soude en solution dans divers alcools anhydres (méthanol, éthanol, propanol, *n*-butanol), ou en milieux hydroalcooliques à différentes teneurs en eau.

A cet effet, des échantillons de linters de coton blanchis, préalablement séchés à 110° C, durant 48 h, ont été mis en contact avec diverses solutions sodiques en très grand excès, dans des flacons scellés placés dans un thermostat maintenu à 20° ±0°,1. La quantité de soude fixée par la cellulose a été déterminée en fonction du temps et de la teneur en eau du système étudié en utilisant la variante de la « méthode des restes » décrite par l'un de nous ([2]). Une étude préliminaire des systèmes cellulose-pyridine-alcool (méthanol ou éthanol) n'avait révélé aucune fixation d'alcool par la cellulose.

En milieu alcoolique anhydre, de concentration normale en soude, et lorsque l'équilibre est atteint ([3]), la quantité d'alcali fixé est bien supérieure à celle que l'on observe pour la même concentration en milieu aqueux; elle dépend en outre de la nature de l'alcool.

Solvant.	Fixation mol $NaOH/1\ C_6H_{10}O_5$.	Solvant.	Fixation mol $NaOH/1\ C_6H_{10}O_5$.
Méthanol	0,124	*n*-Butanol	0,78
Éthanol ([3])	0,26	Eau	0,07
Propanol	0,58		

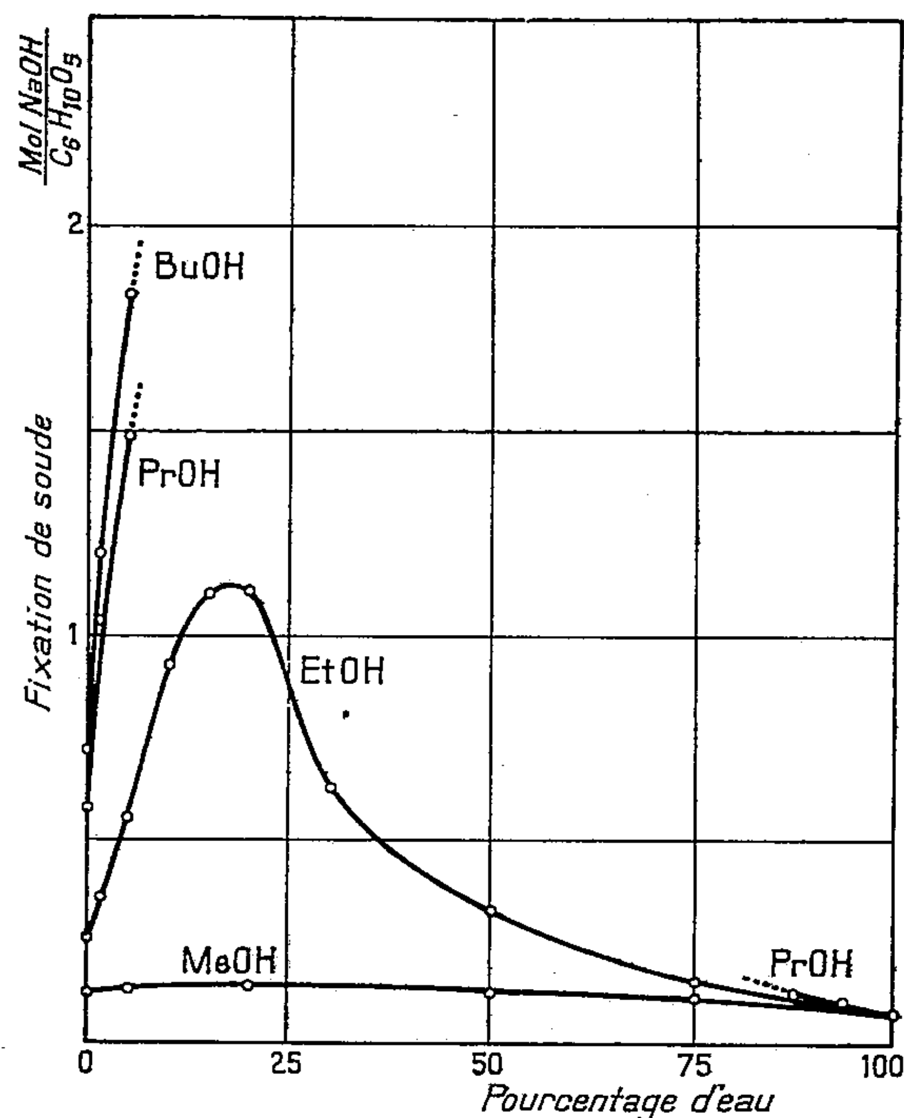
(*) Séance du 15 mars 1954.

([1]) G. Champetier et K. G. Ashar, *Makromol. Chemie*, 6, 1951, p. 85.

([2]) G. Champetier, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5.

([3]) Avec l'éthanol la durée de réaction a été limitée à 400 jours.

En milieu hydroalcoolique, la fixation de la soude sur la cellulose dépend également de la nature de l'alcool, mais aussi de la teneur en eau des solutions. Hormis le cas du système cellulose-soude N-eau-méthanol, pour lequel la présence d'eau ne détermine qu'un faible accroissement de la



Fixation de la soude par la cellulose en fonction de la teneur en eau de divers systèmes cellulose-soude N-eau-alcool.

quantité de soude fixée, dans les autres systèmes hydroalcooliques, la fixation d'alcali est beaucoup plus importante qu'en milieu anhydre; elle passe par un maximum correspondant à une teneur en eau de 18 % pour le système cellulose-soude N-eau-éthanol. Pour les systèmes cellulose-soude N-eau-propanol et cellulose-soude N-eau-*n*-butanol, l'allure du phénomène est la même, cependant les expériences se trouvent limitées par le domaine de non-miscibilité qui s'étend de 7 à 85 % d'eau avec le propanol et au delà de 8 % avec le *n*-butanol.

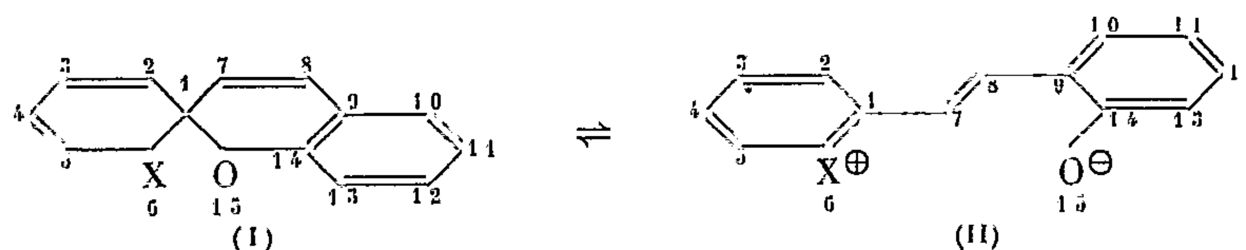
La vitesse de la réaction d'addition de la soude et de la cellulose dépend aussi de la nature de l'alcool. L'équilibre s'établit en moins de 24 h dans le méthanol anhydre, tandis que la quantité d'alcali fixé continue à croître lentement après 400 jours de contact de la cellulose avec la solution de soude dans l'éthanol anhydre. L'équilibre ne paraît être atteint qu'en 500 jours dans le propanol et le *n*-butanol anhydre.

Dans les milieux hydroalcooliques, la fixation de la soude est beaucoup plus rapide. L'équilibre s'établit en moins de 48 h dans le système cellulose-

soude N-eau-éthanol contenant environ 15 % d'eau et dans les systèmes cellulose-soude N-eau-propanol ou cellulose-soude N-eau-*n*-butanol renfermant seulement 5 % d'eau. Le système cellulose-soude N-eau-méthanol se classe à part du fait que la fixation de la soude y est sensiblement aussi rapide, que le milieu soit anhydre ou purement aqueux. Ce comportement particulier est attribuable à ce que le méthanol, premier terme de la série des alcools, se rapproche beaucoup plus de l'eau du point de vue physico-chimique que ses homologues supérieurs.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques de l'action de la lumière sur une molécule du type spirane.* Note de M. **Jean-Léon Masse**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un certain nombre de molécules spiraniques se présentent dans les conditions normales, sous deux formes (I) et (II) en équilibre ([1]).



O. Chaudé et P. Rumpf ([1]) ont montré que des radiations visibles, absorbées par la forme (II), déplacent l'équilibre dans le sens II → I.

Cette réaction de passage d'une forme plane (II) à une forme spiranique (I) consiste en une fermeture de la chaîne 1.7.8.9.14.15; elle exige une rotation de $\pi/2$ environ autour de la liaison 1-7, une rotation de π environ autour de la liaison 7-8, et une déformation de la liaison 1-7. La probabilité de passage de (II) à (I) étant plus grande lorsque (II) est soumis à l'action de la lumière, on peut penser que la liaison 7-8 est plus proche d'une liaison simple dans l'état excité. Nous avons cherché à vérifier ce point.

La molécule (II), qui est plane, peut s'étudier par la Méthode des Orbitales Moléculaires ([2]). Nous avons calculé ses charges et ses indices de liaison, dans l'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (2), en utilisant les paramètres de L.-E. Orgel, T.-L. Cottrell, W. Dick et L.-E. Sutton ([3]) :

$$\alpha_{N<} = \alpha_C + 2\beta_{CC}, \qquad \alpha_{-O-} = \alpha_C + 3{,}2\beta_{CC},$$

$$\beta_{CN} = 1{,}2\beta_{CC}, \qquad \beta_{CO} = 1{,}4\beta_{CC},$$

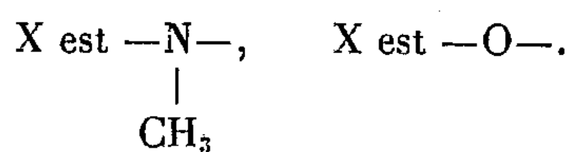
$$\alpha_{O=} = \alpha_C + 2\beta_{CC}, \qquad \alpha_{C\lessgtr X_1, X_2, X_3} = \alpha_C + 0{,}1\sum_{i=1}^{3}\frac{\alpha_{X_i} - \alpha_C}{\beta_{CC}}.$$

([1]) *J. Chem. Soc.*, London, 1952, p. 4522.

([2]) L. Pauling et G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2086.

([3]) *Trans. Farad. Soc.*, 47, 1951, p. 113.

Les calculs ont été faits dans les deux cas suivants :



L'azote en 6, ou l'oxygène en 6, introduisent deux électrons π, l'oxygène en 15 un électron π, ce qui fait au total, dans les deux cas, 16 électrons π.

Soient : E_i les niveaux électroniques; Q_i, charge de l'atome i; $y_i = \alpha_C - E_i/\beta_{CC}$; P_{ij}, l'indice de la liaison ij.

Voici les résultats pour la forme azotée : Niveaux électroniques :

Dans l'état fondamental :

$$y_1 = -3,193294, \quad y_2 = -3,000593, \quad y_3 = -1,893244, \quad y_4 = -1,571345,$$
$$y_5 = -1,478403, \quad y_6 = -1,188813, \quad y_7 = -0,788114, \quad y_8 = -0,488143,$$

Dans l'état excité : $y_9 = -0,382\,336, \ldots$.

Charges (unité $-e$) : dans l'état fondamental.

$$Q_1 = 0,105, \quad Q_2 = 0,029, \quad Q_3 = 0,121, \quad Q_4 = 0,020, \quad Q_5 = 0,143,$$
$$Q_6 = 0,438, \quad Q_7 = -0,064, \quad Q_8 = 0,093, \quad Q_9 = -0,066, \quad Q_{10} = 0,018,$$
$$Q_{11} = -0,058, \quad Q_{12} = 0,025, \quad Q_{13} = -0,085, \quad Q_{14} = 0,084, \quad Q_{15} = -0,803.$$

Charges dans l'état excité :

$$Q_1 = -0,032, \quad Q_2 = 0,105, \quad Q_3 = 0,022, \quad Q_4 = 0,026, \quad Q_5 = 0,134,$$
$$Q_6 = 0,364, \quad Q_7 = 0,083, \quad Q_8 = -0,062, \quad Q_9 = 0,041, \quad Q_{10} = -0,052,$$
$$Q_{11} = 0,025, \quad Q_{12} = 0,010, \quad Q_{13} = -0,073, \quad Q_{14} = 0,140, \quad Q_{15} = -0,730.$$

Indices de liaison dans l'état fondamental :

$$P_{1-2} = 0,596, \quad P_{2-3} = 0,686, \quad P_{3-4} = 0,628, \quad P_{4-5} = 0,691,$$
$$P_{5-6} = 0,554, \quad P_{1-6} = 0,501, \quad P_{1-7} = 0,475, \quad P_{7-8} = 0,783,$$
$$P_{8-9} = 0,468, \quad P_{9-10} = 0,597 \quad P_{10-11} = 0,687, \quad P_{11-12} = 0,637,$$
$$P_{12-13} = 0,682, \quad P_{13-14} = 0,602, \quad P_{9-14} = 0,532, \quad P_{14-15} = 0,455.$$

Indices de liaison dans l'état excité :

$$P_{1-2} = 0,547, \quad P_{2-3} = 0,689, \quad P_{3-4} = 0,577, \quad P_{4-5} = 0,693,$$
$$P_{5-6} = 0,511, \quad P_{1-6} = 0,380, \quad P_{1-7} = 0,588, \quad P_{7-8} = 0,541,$$
$$P_{8-9} = 0,593, \quad P_{9-10} = 0,541, \quad P_{10-11} = 0,708, \quad P_{11-12} = 0,576,$$
$$P_{12-13} = 0,688, \quad P_{13-14} = 0,575, \quad P_{9-14} = 0,406, \quad P_{14-15} = 0,523.$$

On voit sur ces résultats que, comme prévu, l'indice de la liaison 7-8 diminue lorsque la molécule passe de l'état fondamental à l'état excité, les indices $P_{7\text{-}8}$ et $P_{1\text{-}7}$ variant de :

$$\Delta P_{7\text{-}8} = -0,24, \qquad \Delta P_{1\text{-}7} = 0,13.$$

Les charges positive Q_6 et négative Q_{15} diminuent en valeur absolue, les

variations étant :

$$\Delta Q_6 = -0{,}037\,(-e), \qquad \Delta Q_{15} = 0{,}070\,(-e).$$

Pour la forme oxygénée en 6, les niveaux (en unité $-\beta_{CC}$) sont :

$$y_8 = -0{,}501324, \qquad y_9 = -0{,}328683.$$

Les charges Q_6 et Q_{15}, les indices des liaisons 1-7 et 7-8 varient de :

$$\Delta Q_6 = -0{,}064\,(-e), \qquad \Delta P_{7\text{-}8} = -0{,}206, \qquad \Delta Q_{15} = 0{,}076\,(-e), \qquad \Delta P_{1\text{-}7} = 0{,}085.$$

Le calcul donne dans les deux cas un indice de liaison $P_{7\text{-}8}$ plus faible dans l'état excité, et explique ainsi la rotation de la molécule autour de la liaison 7-8 en présence de lumière. On peut constater également que dans l'état excité, les charges Q_6 et Q_{15} sont, dans les deux cas, affaiblies en valeur absolue. La diminution de la charge négative de l'oxygène en 15 s'accorde avec l'effet hypsochrome des solvants polaires ([4]).

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de sels d'iode positif dans les alcools.* Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

En solution dans les alcools, l'iode et le nitrate d'argent (ou le sulfate) donnent lieu à la réaction instantanée et stœchiométrique :



$$I_2 + AgNO_3 = INO_3 + AgI.$$

Mais, dès les premiers instants, des réactions secondaires produisent : *a.* de l'iode positif dans un état d'oxydation plus élevé que 1 ; *b.* l'oxydation du solvant.

Dans l'alcool absolu l'iode métallique dissous entre en réaction avec le nitrate d'argent en donnant une solution de nitrate d'iode ([1]), mais la réaction est complexe.

Nous avons donc analysé les produits formés lorsqu'on fait réagir différentes proportions d'iode et de nitrate d'argent; l'iodure d'argent a été dosé par gravimétrie.

En présence d'un excès de nitrate d'argent la solution évolue avec le temps :

A la formation stœchiométrique de nitrate d'iode



$$I_2 + AgNO_3 = INO_3 + AgI$$

correspond un précipité d'iodure d'argent contenant 50 % de l'iode initial. Or, nous avons trouvé qu'au bout de 5 mn, dans l'alcool éthylique, 60,9 % de l'iode présent est précipité, et qu'au bout de 240 mn, 73,8 % de l'iode est précipité.

([4]) O. Chaudé, *Thèse* (à paraître dans les *Cahiers d'Optique*).

(*) Séance du 1er mars 1954.

([1]) Uschakow et Tchistow, *J. Chim. Gén. Russe*, 1 (63) 1931, p. 1258.

Cette évolution montre qu'en présence d'un excès de nitrate d'argent la quantité précipitée croît avec le temps; nous avons alors pensé que la réaction pouvait être stœchiométrique au moment initial, et suivie immédiatement de réactions secondaires.

Nous avons alors déterminé la quantité minimum de nitrate d'argent nécessaire pour décolorer une quantité donnée d'iode.

La décoloration est suivie rapidement d'une recoloration de la solution montrant la présence de réactions secondaires, et nous avons constaté que la quantité nécessaire de nitrate d'argent dépend de la rapidité avec laquelle on la verse.

Après avoir éliminé la méthode colorimétrique inutilisable par suite de la suspension d'iodure d'argent, nous avons procédé par essais successifs, en versant chaque quantité de nitrate d'argent dans le minimum de temps. Nous avons pris comme fin de la réaction instantanée le minimum de nitrate d'argent nécessaire pour observer une franche décoloration momentanée.

Nous avons trouvé que la décoloration instantanée correspond à 51 % d'iode précipité et à la valeur de $I_2/AgNO_3$ égale à 1/1,02. Le rapport stœchiométrique étant de 50 % nous pensons que l'on peut considérer la réaction comme stœchiométrique au moment initial.

Nous avons également utilisé la conductimétrie pour suivre cette réaction. La conductivité de la solution d'iode en fonction des quantités de nitrate d'argent ajoutées donne une droite, puis un brisure correspondant au point équivalent; ensuite la variation cesse d'être linéaire.

Le nitrate d'argent n'étant que peu soluble dans les alcools, les études conductimétriques ont été faites sur une série de solutions ayant toujours le même volume afin d'éviter les erreurs de dilution.

Nous avons constaté d'autre part, qu'avec un excès de nitrate d'argent le pouvoir oxydant de l'iode restant en solution est supérieur à ce qu'il donnerait sous un état d'oxydation + 1; nous avons refait ces expériences avec le sulfate d'argent pour nous assurer que le pouvoir oxydant en excès ne provenait pas du nitrate ou de l'acide nitrique formé dans le mélange.

Nous interprétons ainsi ces résultats en accord avec Uschakow et Tchistow:

La première réaction serait



$$I_2 + AgNO_3 = AgI + INO_3,$$

qui avec un excès de nitrate d'argent serait suivie de la réaction



$$3\,INO_3 + 2\,AgNO_3 = 2\,AgI + I(NO_3)_3.$$

Le pouvoir oxydant de la solution est mesuré par libération d'iode avec l'iodure de potassium, en effet



$$KI + INO_3 = I_2 + KNO_3.$$

L'iode est titré par le thiosulfate. La détermination de la quantité totale d'iode est faite en ajoutant un excès de nitrate d'argent à la solution restante et en réduisant l'iode positif par SO_2 ; on pèse ensuite AgI formé.

Dans ces deux mesures nous calculons le degré d'oxydation de l'iode en supposant qu'il n'y a que de l'iode mono et trivalent dans la solution. La quantité de I^{+++} diminue avec le temps et disparaît au bout de 6 à 7 h.

En cherchant les causes de cette oxydation, nous avons mis en évidence la formation d'aldéhyde et nous pensons que cette oxydation est faite par I^{+++}. Les solutions ne contenant que de l'iode I^{+} donnent aussi formation d'aldéhyde et libération d'iode.

D'autres expériences répétées avec l'alcool méthylique, l'alcool propylique normal et l'alcool butylique normal ont été faites afin de déterminer leur influence sur la préparation. Nous avons constaté une légère diminution de l'évolution de la solution avec la croissance du poids moléculaire du solvant.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction du bioxyde de titane par l'hydrure de calcium*. Note de MM. **William Freundlich** et **Michel Bichara**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude de la réduction du bioxyde de titane par l'hydrure de calcium établit la possibilité de préparer du titane très pur. Elle indique de plus les conditions nécessaires pour réaliser cette formation d'une manière efficace. Ainsi un mélange maintenu pendant 5 m à 900°, puis refroidi très rapidement sous vide, donne, après lessivage dans l'acide acétique, une poudre très fine qui titre 99,5 % de titane.

Parmi les nombreuses recherches sur la préparation du titane, la réduction de ses composés par les hydrures alcalins ou alcalino-terreux mérite d'être retenue. Le premier essai est de Billy (1), qui a utilisé l'hydrure de sodium et le tétrachlorure de titane. Plus récemment P. Alexander (2) a signalé l'action de l'hydrure de calcium sur le bioxyde de titane. Nous avons recherché le mécanisme de la réduction et les possibilités pratiques de formation du titane métal.

Un mélange d'oxyde de titane TiO_2 et d'hydrure de calcium en pastilles, comprimées sous 250 kg/cm², est chauffé sous vide dans une nacelle de molybdène à l'intérieur d'un tube d'alumine. Ce tube est relié à un dispositif de mesure de pression à volume constant. L'allure du dégagement d'hydrogène diffère de celui produit en l'absence de TiO_2.

L'étude de l'action de l'hydrure de calcium sur le bioxyde de titane est basée sur la détermination du degré de réduction qui est défini par le rapport

(1) *Ann. Chim.*, 9, 1921, p. 16-18.
(2) *Metals et Alloys*, septembre 1937, p. 263-264.

atomique de l'oxygène au titane. Le produit de réaction, refroidi sous 10^{-4} mm Hg, est épuisé à l'acide acétique dilué, puis séché sous vide à 20°. Le degré de réduction est déduit de l'insoluble par pesée et recoupé par l'analyse colorimétrique du titane à l'eau oxygénée. L'identification de la nature de l'insoluble est faite au moyen d'examen cristallographique.

Température, durée de chauffe et mode opératoire sont les facteurs essentiels.

Voici les conclusions :

— La réaction se fait d'une façon continue; elle commence à 500°, progresse lentement jusqu'à 700°, puis s'accroît rapidement pour se terminer au-dessus de 800°.

— Aucun produit intermédiaire ne se manifeste : oxyde inférieur ou titanate.

— Dans les limites de températures employées, l'hydrogène ne réduit pas l'oxyde de titane, TiO_2.

— La limite du degré de réduction pour une température donnée, est atteinte très rapidement; ainsi à 900°, après 5 minutes, on obtient un produit qui titre finalement 99,5 Ti %. Ce taux peut être amélioré par un dégazage prolongé à 1100° et refroidissement très rapide; on arrive à 99,7 %. La mesure des paramètres de ces cristaux, hexagonaux compacts, confirme la grande pureté du produit final : $a = 2{,}940$ Å, $c = 680$ Å, $c/a = 1{,}591$.

— Le degré de réduction, d'après la quantité d'hydrogène dégagée par la réaction : $2\,CaH_2 + TiO_2 \rightarrow 2\,CaO + Ti + 2\,H_2$, est sensiblement le même que celui obtenu directement par analyse.

t (°C).	$\frac{O}{Ti}$ (at.) par analyse.	$\frac{O}{Ti}$ (at.) calculé par H_2 dégagé.	t (°C).	$\frac{O}{Ti}$ (at.) par analyse.	$\frac{O}{Ti}$ (at.) calculé par H_2 dégagé.
500	1,96	1,90	750	0,4	0,6
600	1,54	1,65	800	0,1	0,2
700	1,28	1,33	900	0	0

Il semble donc que la réduction se fait suivant la réaction indiquée. Toutefois, la tension de dissociation de l'hydrure de calcium étant relativement faible jusqu'à 800°, il n'est pas exclu que la réduction se fasse par le calcium libéré :



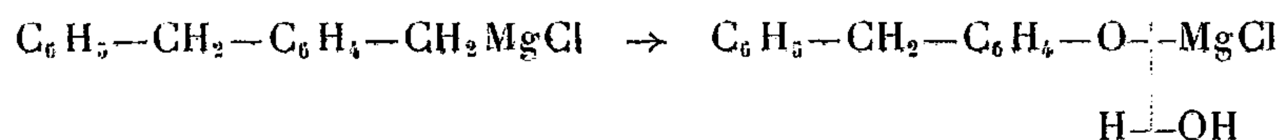

$$2\,CaH_2 \rightleftharpoons 2\,Ca + 2\,H_2, \quad (1)$$

$$2\,Ca + TiO_2 \rightarrow 2\,CaO + Ti. \quad (2)$$

La réaction (2) serait alors très rapide.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'alcool et l'aldéhyde p-benzyl-benzyliques.* Note de MM. **Henry Gault** et **Jacques Gilbert**, présentée par M. Marcel Delépine.

1. Alcool *p*-benzyl-benzylique $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_2OH$. — Parallèlement aux recherches effectuées sur la condensation des aldéhydes et des cétones avec le dérivé magnésien du *p*-chlorométhyl-diphénylméthane ([1]), nous avons abordé l'étude de la condensation, avec ce même dérivé, d'un certain nombre d'esters d'acides acycliques et aromatiques. Au cours de ce travail dont nous exposerons les premiers résultats dans une prochaine publication, nous avons toujours décelé, dans le mélange liquide obtenu en fin de réaction, la présence de l'alcool *p*-benzyl-benzylique $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_2OH$ déjà préparé à partir du *p*-chlorométhyl-diphénylméthane par action de l'acétate de sodium fondu en milieu acétique, puis hydrolyse consécutive de l'ester acétique formé ([2]). Nous avons reconnu que cet alcool prenait, en fait, naissance par oxydation directe à l'air, au cours même de la préparation, dans les conditions expérimentales de nos essais, du dérivé magnésien du *p*-chlorométhyl-diphénylméthane.



$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2MgCl \rightarrow C_6H_5-CH_2-C_6H_4-O-\overset{}{\underset{H-\,-OH}{}}MgCl$$

Nous avons tiré de cette observation les deux conclusions suivantes :

1. Dans toutes les opérations de préparation et d'emploi du dérivé organomagnésien du *p*-chlorométhyl-diphénylméthane, il est recommandable de travailler en milieu gazeux inerte, azote par exemple.

2. L'oxydation de ce dérivé organomagnésien par l'air ou l'oxygène constitue un procédé commode de préparation de l'alcool *p*-benzyl-benzylique. Voici quelques détails sur le mode opératoire que nous avons suivi :

On fait passer pendant quatre heures un courant lent d'oxygène, séché sur acide sulfurique, dans la solution éthérée du dérivé magnésien préparé à partir du *p*-chlorométhyl-diphénylméthane suivant la technique déjà décrite ([1]). On acidifie par l'acide chlorhydrique étendu et évapore l'éther. On recueille un liquide qui, par refroidissement, laisse déposer une partie du produit de duplication formé (*p*, *p'*-dibenzyl-diphényléthane). Après essorage, le filtrat est soumis à la distillation fractionnée sous 2,2 mm.

La fraction $É_{2,2}$ 166-169° est constituée par de l'alcool *p*-benzyl-benzylique pur (Rdt 55 à 60 %).

([1]) H. Gault et M. Sélim, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 465; *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1008.

([2]) C. Maquin et H. Gault, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 629.

Si l'on admet, que, comme il est vraisemblable, le résidu de la distillation est uniquement du *p*, *p'*-dibenzyl-diphényléthane, le rendement d'oxydation est sensiblement quantitatif.

L'alcool *p*-benzyl-benzylique fournit un phtalate acide (F 82-83°) et peut d'autre part être facilement déshydrogéné, par le N-bromacétamide ([3]), en aldéhyde *p*-benzyl-benzylique *p*-benzyl-benzoïque correspondant.

2. *Aldéhyde p-benzyl-benzoïque* $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CHO$ ([4]). — En dehors du mode de formation précédent et aux fins d'identification, nous avons préparé cet aldéhyde directement à partir du monochlorométhyl-diphénylméthane par application de la méthode de Sommelet ([5]).

Une solution hydroalcoolique de chlorométhyl-diphénylméthane et d'hexaméthylène-tétramine, en quantité équimoléculaire, est maintenue à reflux pendant une journée. La réaction terminée, l'alcool est évaporé sous vide. L'huile qui s'est séparée et la solution aqueuse sont extraites à l'éther. Après évaporation de l'éther, il reste une huile rouge que l'on soumet à la distillation fractionnée. La fraction $\acute{E}_{0,5}$ 130-131° est constituée par de l'aldéhyde *p*-benzyl-benzoïque pur (Rdt 45 à 50 %). Le mélange de sa semicarbazone (F 233°) (N %, trouvé 16,61; calculé pour $C_{15}H_{15}ON_3$ 16,60) avec celle que fournit l'aldéhyde préparé par déshydrogénation de l'alcool, fond également à 233°.

Cet aldéhyde est trés oxydable et se transforme progressivement par simple exposition à l'air en acide *p*-benzyl-benzoïque (F 153°). Nous en étudions le comportement chimique et les possibilités d'applications.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le* N-*benzyl amino-4 benzthiamide et quelques-uns de ses dérivés*. Note de M. **Roger Boudet**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction du N-benzyl nitro-4 benzthiamide :



$$C_6H_5—CH_2—NH—CS—C_6H_4—NO_2,$$

décrit dans un précédent Mémoire ([1]), conduit au N-benzyl amino-4 benzthiamide : $C_6H_5—CH_2—NH—CS—C_6H_4—NH_2$, jusqu'alors inconnu. Le mode opératoire adopté pour obtenir ce dernier produit est le suivant :

Dans un ballon Keller de 1 500 cm³, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur rotatif, sont mélangés 30 g du thiamide nitré, 300 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 62 g d'étain en copeaux; l'ensemble, vigoureusement agité, est chauffé progressivement au bain-marie. En même temps que

---

([3]) J. Lecomte et C. Dufour, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1887.

([4]) Wertheim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1953, p. 2540³.

([5]) *Comptes rendus*, 157, 1913, p. 853.

([1]) R. Boudet, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 172.

fond le produit nitré, apparaît un solide jaune pâle qui n'est autre que le chlorhydrate de l'amine attendue. La réaction devient alors vive; il peut être nécessaire de refroidir pour éviter qu'elle ne s'emballe. Au bout d'un quart d'heure, la transformation terminée, on isole le sel formé dont on libère aisément la base par dissolution dans l'eau bouillante et addition de soude à 10 %. L'amine est purifiée par recristallisation au sein du benzène.

On obtient ainsi, avec un rendement de 95 %, un produit cristallisant en paillettes jaune clair. F_{corr} 120,5-121°. Un dosage de soufre en confirme la pureté : S % trouvé : 13,1. Théor. pour $C_{14}H_{14}N_2S$: 13,2.

Les propriétés chimiques de la fonction thiamide, présente dans la molécule du composé ainsi préparé, ne diffèrent en rien de celles des autres thiamides benzylés déjà connus (²). Le groupement aminé, pour sa part, réagit de façon classique : en particulier, l'action de l'anhydride acétique et celle du chlorure de benzoyle conduisent aux dérivés acylés correspondants :

Dérivé N-acétylé : $C_{16}H_{16}ON_2S$. — Cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune pâle. F 210-211°

Dérivé N-benzoylé : $C_{21}H_{18}ON_2S$. — A peu près insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool, d'où il cristallise en fines aiguilles jaunes. F 231-232°.

Celles des acides chlorhydrique et picrique mènent aux sels attendus :

Le *chlorhydrate* du N-benzyl amino-4 benzthiamide cristallise dans l'alcool en paillettes jaune d'or rougissant à l'air et fondant à 152-154°; à peu près insoluble dans les solutions chlorhydriques, il est très peu soluble dans l'eau froide mais s'y dissout à chaud.

Le *picrate* se forme par fusion directe, en quantités équimoléculaires exactement pesées, de l'amine et du nitrophénol. C'est un solide vitreux, rouge pourpre, présentant une fusion pâteuse entre 70 et 80° suivie d'une fusion franche à 124°.

La présence d'une fonction amine primaire dans la molécule du N-benzyl amino-4 benzthiamide se manifeste également dès lors que l'on procède à la classique réaction de diazotation. Réalisée dans des conditions variées, cette dernière s'accompagne toujours, même en solution diluée et à basse température, de la formation d'une quantité importante de produits résineux. Tout échauffement ultérieur de la solution du sel de diazonium entraîne d'autre part une résinification totale; nul produit défini — aucun phénol entre autres — ne peut être isolé de la masse résineuse.

Le diazoïque, par copulation avec diverses molécules hydroxylées ou aminées, conduit à des colorants variés :

Une solution alcaline de *phénol,* additionnée d'une solution de sulfate de diazonium, laisse précipiter un composé rouge foncé, insoluble dans l'eau,

---

(²) R. Boudet, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 377 et 846.

fondant à 170-172° (3); le produit phénolique libre, obtenu par traitement chlorhydrique du phénate précédent est jaune brun; il fond à 175-176° (3). Le β-*naphtol* fournit, pour sa part, des substances d'un rouge vif qui se décomposent sans fondre au-dessous de 100°.

A l'*acide naphtol sulfonique*-2.6 correspond, dans les mêmes conditions, un colorant jaune orangé en milieu basique, rouge foncé en milieu acide; l'acide libre, de même que son sel sodique, sont très solubles dans l'eau et sans point de fusion défini.

La β-*naphtylamine*, copulée en milieu acétique, à l'acétate de diazonium, conduit à une substance rouge violacé fondant à 114-115° (3), la base libre, sensiblement de même teinte, fond à 73-73°,5 (3); toutes deux sont insolubles en milieu aqueux.

Les *acides naphtylamine sulfonique*-1.4 et 1.5 mènent à des colorants dont la teinte vire du violet (milieux acides) au jaune orangé (milieux basiques). L'intervalle de virage, trop important (2,0 à 9,6 pour le premier, 2,0 à 6,0 pour le second) en proscrit l'emploi comme indicateurs pour les dosages acidimétriques courants mais pourrait peut-être permettre de les utiliser pour déterminer le pH.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur la structure de rotation des bandes ultraviolettes du ciel nocturne*. Note (*) de M. **Joseph W. Chamberlain**, présentée par M. Jean Cabannes.

La structure de rotatton des bandes ultraviolettes du ciel nocturne a été résolue dans un spectre obtenu récemment. Cette structure montre que la plupart de ces bandes peuvent être attribuées au système de Herzberg de O_2. Cependant, la progression $v' = 0$ est assez faible dans cette région. Plusieurs autres bandes sont présentes, mais n'ont pas encore été identifiées avec certitude.

Parmi les différentes identifications proposées, ces dernières années, pour les bandes ultraviolettes du ciel nocturne, le système interdit de Herzberg ($A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) de O_2, suggéré en premier lieu par J. Dufay (1), semble le plus probable. Cependant, certaines objections furent parfois soulevées au sujet de ces identifications, car les intensités relatives observées ne suivaient pas la parabole de Condon pour les bandes des progressions inférieures ($v' = 0$ et 1); de plus, différents auteurs pensaient que le nombre des coïncidences de longueurs d'onde avec les bandes du ciel nocturne était insuffisant.

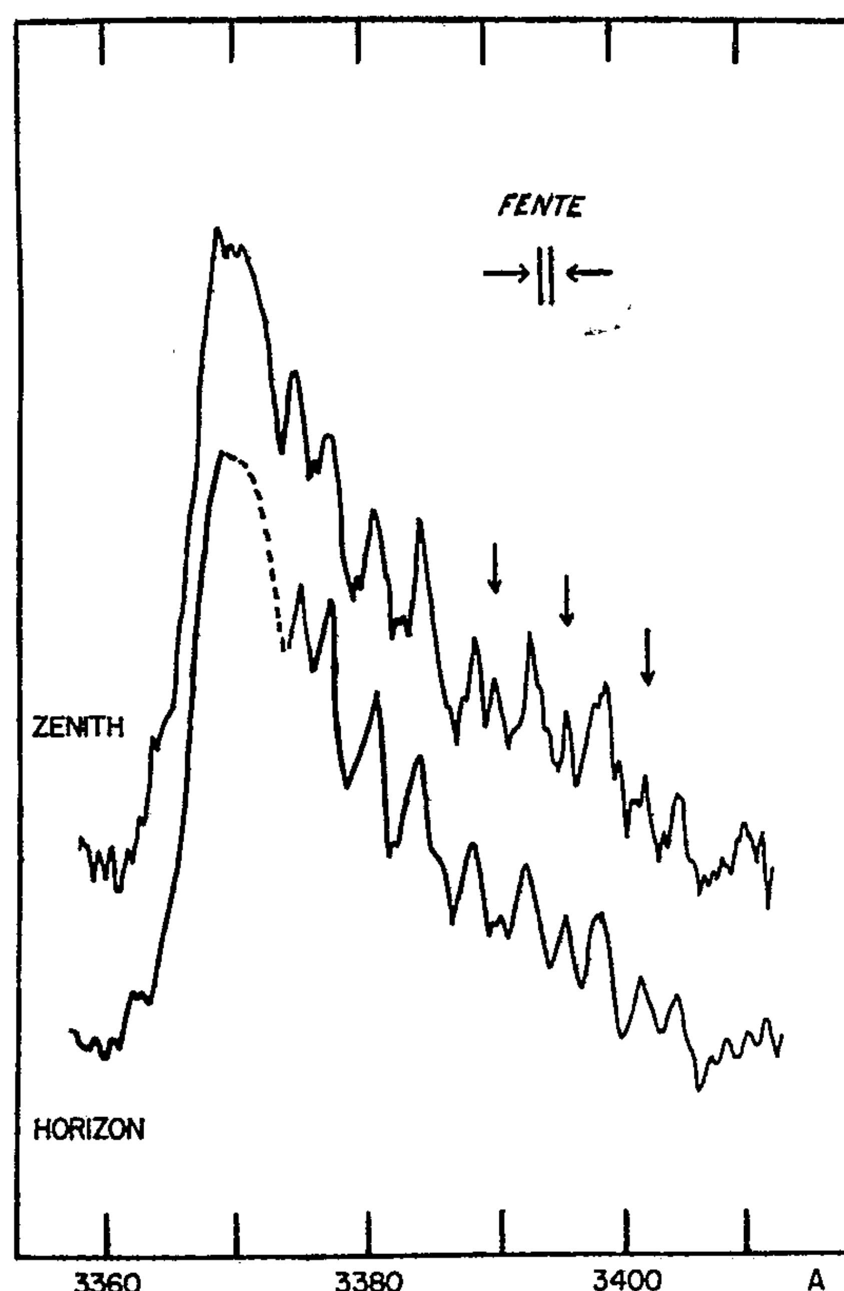
Un cliché, bien exposé dans l'ultraviolet, a été récemment obtenu à l'Observatoire Yerkes, aux États-Unis; la dispersion est de 23 Å/mm et la largeur de

(3) Fusion instantanée Maquenne.

(*) Séance du 15 mars 1954.

(1) *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 284.

fente, projetée dans le plan de la plaque, est de $34\,\mu$ (= 0,78 Å). Un temps de pose de 75 h a été nécessaire, avec une chambre photographique ouverte à F/0,8; le spectre de comparaison utilisé est celui du néon. La figure 1 reproduit l'enregistrement microphotométrique d'une des bandes les plus intenses de cette région, $\lambda = 3370$ Å. Cet enregistrement montre non seulement une série de raies intenses qui sont résolues à partir d'une faible distance de la tête de bande, mais aussi une série de trois raies plus faibles, indiquées par des flèches dans la figure 1. (Il se peut que d'autres membres de cette série faible se trouvent entre les raies indiquées par les flèches et soient obscurcies par la branche intense.)



Enregistrement microphotométrique de la bande du ciel nocturne à λ 3370. La première raie bien résolue correspond à Q (K = 11) de la bande de Herzberg 2 → 5. La largeur de fente est indiquée au haut de la figure.

Une comparaison des raies de cette série intense, dans la bande observée, avec les valeurs calculées pour la branche Q intense de la bande 2 → 5 de Herzberg (²) montre un accord excellent.

(²) *Can. J. Phys.*, 30, 1952, p. 185. Les nombres de vibration de Herzberg sont utilisés dans cet article.

Bien que la bande $0 \rightarrow 4$ de Herzberg coïncide presque avec la bande $2 \rightarrow 5$, l'accord entre les raies observées et celles de la bande $0 \rightarrow 4$ n'est guère aussi favorable que pour la bande de plus forte excitation. La série de raies faibles, dans la figure 1, provient vraisemblablement d'une autre bande du même système.

Des calculs récents des probabilités de transition vibrationnelles par Jarmain, Fraser et Nicholls ([3]) montrent que, pour une même population des niveaux supérieurs, la bande $2 \rightarrow 5$ doit être environ 15 fois plus intense que la bande $0 \rightarrow 4$. La faible intensité relative de la progression $v' = 0$ se marque aussi dans d'autres bandes ultraviolettes pour lesquelles les distances sont plus grandes entre les bandes voisines de Herzberg $v' = 0$ et $v' = 2$. D'après les probabilités de transition ([3]), la progression $v' = 0$ devrait apparaître assez intense dans le bleu, mais elle est très difficile à observer à cause de l'intense fond continu stellaire ([4]).

D'autres bandes ultraviolettes du ciel nocturne, la plupart très faibles, ont une structure rotationnelle quelque peu différente et ne peuvent pas être attribuées au système de Herzberg. On n'a pas encore pu obtenir une identification tout à fait satisfaisante pour ces bandes; il se peut qu'elles représentent un nouveau système. Une analyse complète est en cours, au sujet des bandes de Herzberg et des bandes non identifiées; les résultats seront publiés très prochainement.

OCÉANOGRAPHIE. — *Descente d'eaux côtières superficielles dans la fosse du Rech Lacaze-Duthiers au large de Banyuls.* Note de (*) MM. **Paul Bougis** et **Mário Ruivo**, présentée par M. Louis Fage.

Au cours de recherches hydrologiques effectuées à bord du *Professeur Lacaze-Duthiers* nous avons pu mettre en évidence un phénomène de descente d'eaux superficielles en profondeur dans les environs de Banyuls, au Sud du Golfe du Lion. Dans cette zone le plateau continental, large d'une douzaine de milles, est limité vers la haute mer par une fosse, appelée *Rech Lacaze-Duthiers*, par Pruvot ([1]), dont la topographie a été récemment précisée par J. Bourcart, A. de La Bernardie et Cl. Lalou ([2]). Le plateau continental descend d'abord assez rapidement jusqu'à 90 m de profondeur, puis la pente devient très faible jusqu'au bord de la fosse, qui se trouve entre 110 et 120 m de profondeur.

([3]) Communication privée.

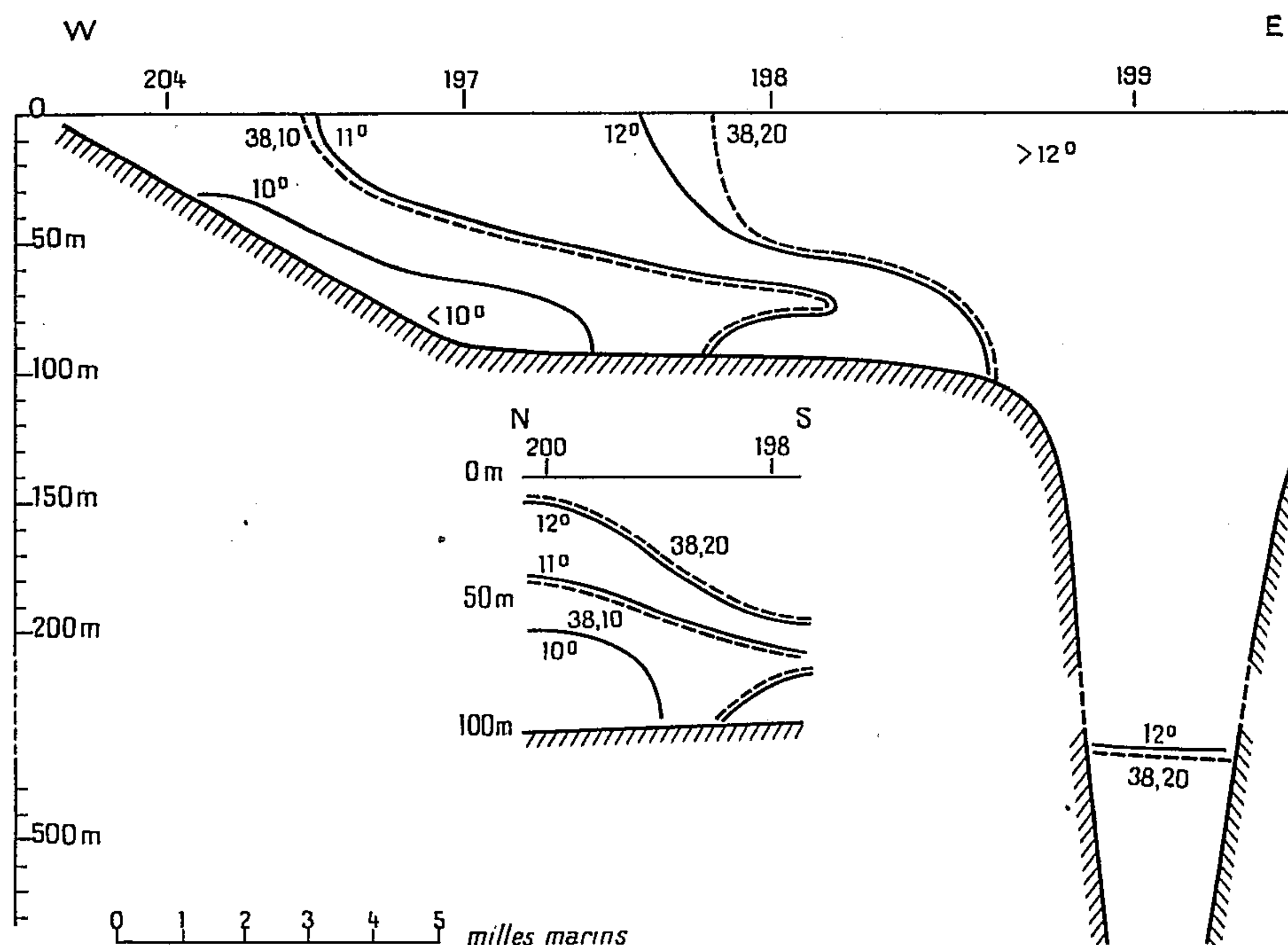
([4]) A. B. Meinel, *Astrophys. J.*, **118**, 1953, p. 200; J. W. Chamberlain et N. J. Oliver, *Astrophys. J.*, **118**, 1953, p. 197.

(*) Séance du 8 février 1954.

([1]) *Arch. Zool. exp. et gén.*, 3, II, 1894, p. 632-633.

([2]) *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1632.

Du 20 au 24 février 1953 une vingtaine de stations ont été réalisées dans cette région, l'écart maximum entre les stations étant de 5 à 6 milles. La coupe orientée Ouest-Est qui montre nettement le phénomène observé part d'un point situé légèrement au Nord-Ouest de Port-Vendres, (station 204) et, traversant le plateau continental (stations 197 et 198), se termine dans la fosse du Rech, en un endroit où celle-ci dépasse 600 m, par la station 199 qui atteint le niveau 500 m.



A l'examen de cette coupe il apparaît que des eaux à température inférieure à 10°, bien que n'existant pas en surface, se trouvent sur le fond près de la côte. Ces eaux sont surmontées par des eaux comprises entre 10 et 11° qui forment une partie importante des eaux occupant le plateau continental. Ces eaux de 10 à 11° apparaissent en surface près de la côte, mais plongent ensuite au large sous des eaux plus chaudes qui les recouvrent. Entre les stations 197 et 198 se place l'isotherme de 12° et le Rech lui-même est occupé par des eaux supérieures à 12°.

Pour ces eaux froides, inférieures à 11°, il n'est pas possible d'envisager, en Méditerranée, une origine profonde : ce sont des eaux côtières de surface qui, refroidies au contact de l'atmosphère et ainsi alourdies, se sont enfoncées en suivant le fond du plateau continental sous les eaux plus chaudes et plus légères du large qui viennent prendre leur place et se refroidir à leur tour. C'est ce que confirme pleinement la répartition des

salinités [3]. Les eaux côtières de surface possèdent de façon générale, en hiver, une salinité abaissée par les eaux douces des rivières; or l'isohaline de 38,10 ‰ se calque exactement sur l'isotherme de 11°, tandis que les eaux froides inférieures à 11° sont en même temps des eaux moins salées, dont la salinité est inférieure à 38,10 ‰.

Le sens de leur mouvement est précisé par la station 200 située à 5 milles au Nord de la station 198 : les eaux inférieures à 11° et 38,10 ‰, qui à la station 198 ont une épaisseur d'environ 15 m, atteignent 60 m d'épaisseur à la station 200. Elles diminuent ensuite d'épaisseur plus au Nord.

Les eaux inférieures à 11° et 38,10 ‰ forment donc une véritable langue d'eaux, orientée Ouest-Est, dont l'axe se trouve à quelques milles au Nord de notre coupe et elles s'approchent à moins de 1 mille de la Fosse du Rech. A la station 200, au niveau 75 m, existent des eaux à densité (σ_t) égale à 29,40 alors qu'à la même station la densité à 10 m n'est plus que de 29,09 : il est bien difficile d'envisager dans ces conditions qu'un brassage dû au vent puisse mélanger la couche entière des eaux se trouvant sur le plateau continental en cette zone.

D'autre part, ces eaux alourdies se trouvent à 1 mille seulement de la Fosse du Rech occupée jusqu'à 300 m par des eaux de densités comprises entre 29,00 et 29,09 : il est donc logique de penser que les eaux froides et lourdes venant de la côte vont continuer leur mouvement vers l'Est, arriver au bord de la Fosse et s'y enfoncer.

Or cette possibilité se trouve vérifiée par les faits : au niveau 500 m, à la station 199, nous avons trouvé une température de 11,92°, c'est-à-dire la température la plus basse observée jusqu'ici en profondeur à notre connaissance en Méditerranée. A ce même niveau la salinité qui était de 38,28 ‰ à 300 m, descend à 38,19 ‰ et la densité étant de 29,10 montre que cette masse d'eau se trouve là en équilibre sous les eaux de densité 29,09 qui se trouvent à 300 m. La température de cette eau et sa salinité ne s'expliquent que par une origine superficielle, par une descente d'eaux du plateau continental le long des pentes de la Fosse du Rech.

En résumé, nos observations de février 1953 montrent que dans le Sud du Golfe du Lion des eaux superficielles côtières refroidies en hiver au contact de l'atmosphère peuvent descendre et, se déplaçant sur le plateau continental, atteindre la Fosse du Rech Lacaze-Duthiers et s'y enfoncer. Il s'agit évidemment là d'un exemple de descente en cascade, phénomène sur lequel Cooper et Vaux [4] ont récemment attiré l'attention. Son intérêt est de montrer que dans le Sud du Golfe du Lion des eaux très côtières

(3) M. A. Ginat a effectué les analyses de salinités par la méthode de Knudsen.

(4) *J. Mar. Biol. Ass.*, 28, 1949, p. 719-750.

et superficielles peuvent venir contribuer à former les eaux profondes de la Méditerranée occidentale et qu'il existe dans les Rechs qui bordent le plateau continental, des courants importants.

OCÉANOGRAPHIE. — *Petits galets du plateau continental provençal.* Note de M. **Jean-Joseph Blanc**, présentée par M. Louis Fage.

Les dragages effectués par la Station marine d'Endoume à bord du « *Gyp* » m'ont fait découvrir un grand nombre de menus galets enrobés dans les vases sableuses du plateau continental. Ces galets, découverts la première fois dans la baie de Marseille (ceinture de vases sableuses entre le Planier et l'archipel du Frioul) ont été retrouvés au large de l'Ile Riou, dans la baie de Cassis (plateau au Nord de la Cassidagne), dans la baie de la Ciotat, etc.

Dans toutes nos stations, ces vases à menus galets caractérisent des fonds à très faible pente débutant à — 70 m et s'étendant jusqu'à — 110 m. J'ai pu distinguer plusieurs catégories de sables vaseux et de vases sableuses, par leurs caractères granulométriques et pétrographiques, constituant une zonation du plateau continental.

Les petits galets de quartz dragués par A. F. Marion (1883) à des profondeurs allant de — 555 m à — 670 m, dans des vases, se situent au pied de l'abrupt de la prétendue « falaise de Peyssonnel ». En 1897, G. Pruvot et A. Robert décrouvrirent à Masa de Oro et au rech du Cap de Creus, des fonds riches en « petits galets de quartz jaune ou brun, de 0,5 à 2 cm de diamètre, parfaitement roulés et polis », de — 100 à — 200 m, c'est-à-dire semble-t-il, à la limite profonde, sur la pente, du plateau continental. Les gorges sous-marines de Banyuls et de Toulon, étudiées par J. Bourcart [1] et ses collaborateurs (1950, 1952) montrent en leur fond un remplissage de vase bleue *recouvrant* de petits galets bien roulés, de 1 à 2 cm de diamètre. Enfin, vers — 200 m, sur le plateau continental, au large de Toulon, J. Bourcart a dragué de petits graviers quartzeux (1952) et cet auteur mentionne des galets d'origine vraisemblablement fluviatile au fond du cañon sous-marin.

Mes recherches montrent que les petits galets dragués dans les ceintures de vases sableuses du plateau continental se divisent en deux catégories :

1° A l'Ouest de Marseille l'on trouve des galets de variolite, de péridotites et de quartzites d'origine durancienne. J'ai retrouvé le même matériel dans les nappes des « menus galets » de Crau (G. Denizot, 1938;

---

(1) *Le socle continental de Toulon à la frontière espagnole. Conférences du Centre de Recherches et d'Études océanographiques*, 3, 1950, p. 4.

C. Gouvernet). Ces éléments allochtones sont accompagnés de quartz et de grès.

2° A l'Est de Marseille, l'on trouve des galets de grès permien, de phyllades appartenant au massif des Maures, seul témoin actuellement émergé du « bloc » hispano-pyrénéo-corso-sarde (M. Bertrand, S. Taxy-Fabre, J.-J. Blanc). Des galets de quartz accompagnent ce matériel oriental. Sur le plateau de la Cassidagne, j'ai trouvé quelques rares galets de granite J. Bourcart a dragué un matériel analogue (accompagné de quelques variolites) dans le cañon de la Cassidagne, *sous* la vase (1950) Ces deux domaines pétrographiques sont séparés par la prétendue crête du Mangespen qui n'est, en fait, qu'une légère rupture de pente du plateau reliant l'Ile Maïre à Planier.

Dans la baie de Cassis, les galets du domaine oriental recouvrent un ensemble complexe dont je poursuis l'étude géologique. Un fond rocheux orienté Nord-Ouest-Sud-Est prolonge le massif du Puget et semble correspondre à la prolongation sous-marine des assises synclinales du bassin du Beausset. Les vases sableuses du plateau continental sont ici interrompues de zones rocheuses jalonnant les prolongements du synclinal. Les petits galets d'origine hercynienne recouvrent indifféremment le fond dur (au Sud de la Grande Candelle et du Devenson) et les vases sableuses de la baie de Cassis. Ce dispositif sous-marin vient buter contre le jurassique de la balise de la Cassidagne (J. Bourcart, 1949) et les phyllades du cañon. La disposition structurale des séries crétacées du Puget (Urgonien) et du Soubeyran (Turonien) est en faveur d'un contact anormal d'écailles correspondant à ce que l'on sait de la tectonique de Sicié (C. Gouvernet, 1952) et sur les unités chevauchées de l'Ile Riou, du Grand Congloué (J.-J. Blanc, 1952) et de l'Ile Maïre. Ce contact d'écailles jurassiques et paléozoïques est en rapport avec le dispositif tectonique pyrénéo-provençal.

Il serait prématuré de donner un âge précis au dépôt de ces galets, nos recherches n'étant qu'à un stade préliminaire. Cependant, la profondeur actuelle et la répartition de ces « nappes » sur le plateau continental, l'émoussé et l'aplatissement des galets, leur analogie pétrographique certaine avec le matériel des hautes terrasses (Pliocène, Sicilen), font penser à des dépôts fluviatiles, littoraux ou sub-littoraux. La mise en place de ces galets paraît postérieure à la formation des cañons où ils ont été retrouvés et contemporaine d'un stade pliocène ou sicilien. En effet, la présence de galets analogues (dits « pliocènes ») sur les hauteurs de la Nerthe et sur d'autres aplanissements de l'arrière pays montre la faiblesse des actions de creusement. Ceci implique un niveau de base voisin de la cote + 100 pouvant se rattacher au Sicilien conformément à l'hypothèse classique. Dans ces conditions, la zone du plateau continental occupée par ces galets correspond probablement à une partie effondrée envahie par la mer de

l'ancien domaine côtier. Du reste, des preuves de cet effondrement ont pu être reconnues en différents points de la côte.

D'autre part, dans les baies de Marseille ou de Cassis, ces galets sont encroûtés et accompagnés d'une faune sub-fossile, vestiges de thanatocoenoses découverts par J. M. Pérès et J. Picard et correspondant à une tranche d'eau bien inférieure à la profondeur actuelle. Ces faunes montrent que le dépôt des galets demeure antérieur à la régression pré-flandrienne, qui, dans la région étudiée, correspond à l'établissement d'une thanatocoenose relativement moins profonde.

BOTANIQUE. — *Sur la structure de l'anthérozoïde de* Sphagnum cymbifolium *Ehrh. examiné au microscope électronique.* Note de MM. **Jean Eymé** et **Lucien Capot**, transmise par M. Pierre Dangeard.

L'évolution des spermatides de plusieurs espèces de Mousses ayant été récemment décrite ([1]), de nouvelles investigations ont pu être effectuées sur le gamète ♂ de *Sphagnum cymbifolium* grâce au microscope électronique. Les résultats rapportés dans cette Note ont été obtenus à l'aide de l'appareil Philips E. M. 100, fonctionnant sous une tension de 40 kV. Les frottis d'anthérozoïdes, montés sur lames de formvar, ont été examinés sans ombrage préalable.

Le corps spiralé de l'anthérozoïde est en majeure partie constitué du noyau d'aspect filiforme et de même longueur que lui. Un revêtement cytoplasmique, invisible au microscope optique, est parfois apparent sur la face concave de chaque tour de spire de l'anthérozoïde étalé. Cette région est dépourvue d'inclusions; ceci confirme certaines observations antérieures qui laissaient pressentir l'absence de mitochondries et de vacuoles dans la partie antérieure effilée du gamète ♂ des Mousses. La vésicule cytoplasmique, attachée à la partie postérieure de l'anthérozoïde fait cependant exception; de consistance spumeuse, difficilement analysable, elle porte un grain d'amidon de structure caractéristique (amidon diadelphe des *Sphagnum*).

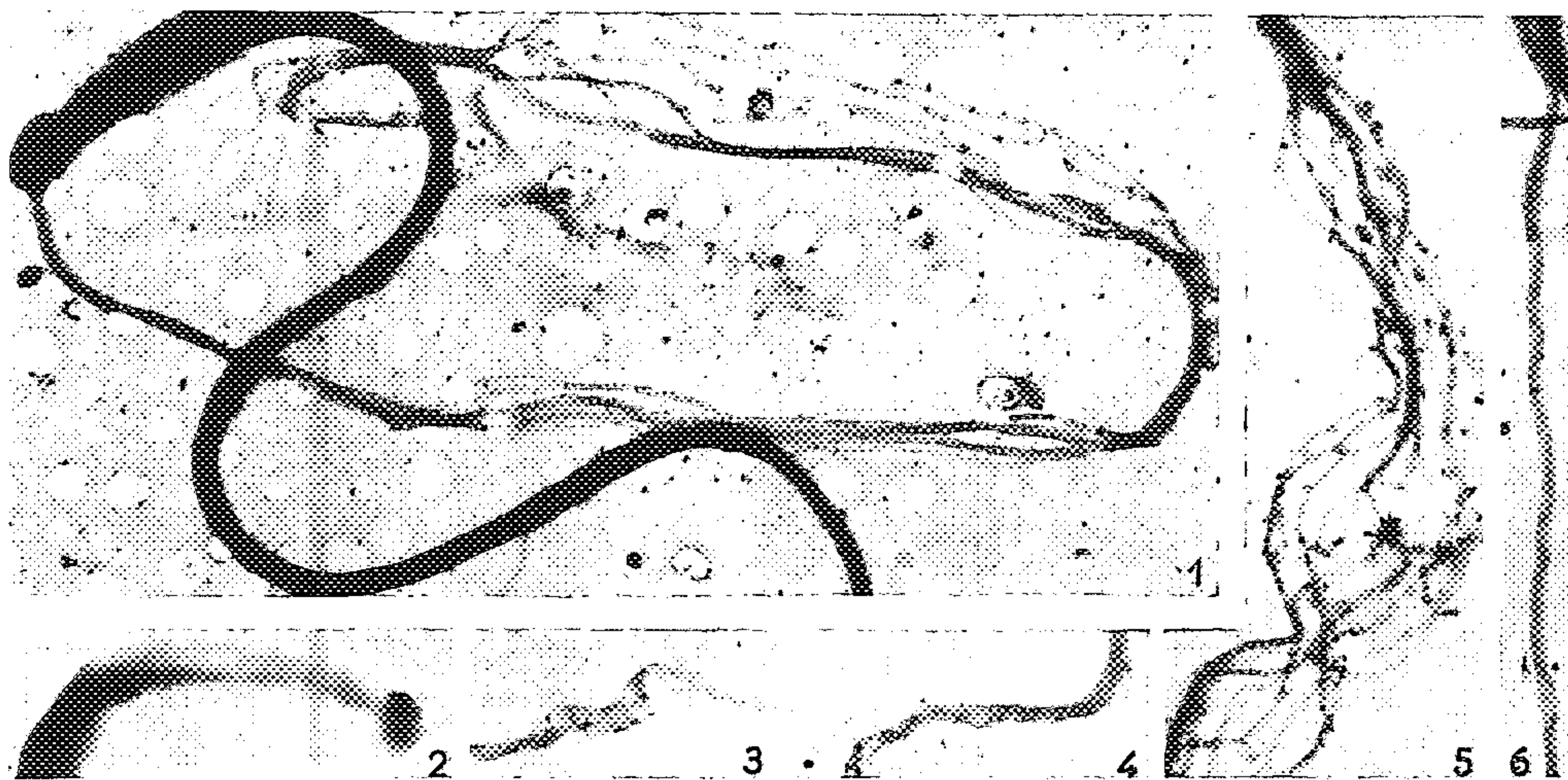
La région antérieure de l'anthérozoïde est enveloppée par une sorte de capuchon, le « corps apical », qui fait saillie sur son bord convexe sur une longueur d'environ 5 μ. L'extrémité effilée du noyau atteint la terminaison du corps apical. Celle-ci est renflée en un bouton terminal en forme de sphérule. Sur certains clichés, il apparaît que ce renflement est occupé par deux corpuscules contigus (*fig.* 2). Il est probable qu'il s'agit là des

---

([1]) J. Eymé, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 657 et 237, 1953, p. 493, *Thèse*, (sous presse).

cinétosomes dont l'un de nous a étudié le rôle au cours de l'évolution de la cinétide (J. Eymé, 1953).

Deux flagelles sont rattachés à l'anthérozoïde au niveau du corps apical. L'un, le flagelle antérieur, est inséré sur le renflement terminal; il est généralement dirigé dans la concavité du premier tour de spire (*fig.* 1). Le second émerge de la face convexe du noyau, à l'extrémité postérieure du corps apical. Sa racine pénètre à l'intérieur de ce dernier en direction du renflement terminal. Il est donc vraisemblable, quoique aucune observation positive ne l'ait encore révélé, que les deux flagelles sont rattachés aux deux corpuscules présents dans la région antérieure du corps apical.



Anthérozoïdes de *Sphagnum cymbifolium* traités aux vapeurs d'ammoniaque (*fig.* 1), d'acide acétique (*fig.* 5) et d'acide osmisque (*fig.* 2, 3, 4 et 6). Grossissements : Fig. 1, 3, 4, 5 et 6 : × 5850 environ; Fig. 2 : × 8000 environ.

Les flagelles des anthérozoïdes de *Sphagnum cymbifolium* sont sensiblement de même taille. Leur calibre est constant, sauf à l'extrémité libre, terminée par un appendice effilé. Ils apparaissent homogènes sur les frottis non fixés ou traités par les vapeurs de formol. Par contre, ils se dissocient en un certain nombre d'éléments fibrillaires sous l'effet des vapeurs d'acide osmique, d'acide acétique ou d'ammoniaque. L'action ménagée de ces substances permet de suivre l'évolution de leur désagrégation.

Une action très limitée de ces agents provoque un gonflement uniforme du flagelle sur toute sa longueur. Un filament torsadé décrivant une ligne hélicoïdale lâche apparaît alors à l'intérieur d'une gaine périphérique *fig.* 6). Ce stade est suivi du détachement d'une fibrille qui décrit elle-même une ligne spiralée à l'extérieur du flagelle pris pour axe (*fig.* 3 et 4). L'action prolongée des mêmes agents provoque une dissociation complète de la

gaine : l'extrémité libre du flagelle se résoud d'abord en un pinceau de fibrilles; puis progressivement, il se décompose jusqu'à son point origine sur l'anthérozoïde, se résolvant en fibrilles indépendantes (10 à 12 éléments) (*fig.* 1 et 5). Dans certains cas, l'éclatement de la gaine flagellaire débute en un point quelconque du flagelle et laisse apparaître une infrastructure analogue à celle décrite ci-dessus. Ces résultats complètent les observations de Manton et Clarke qui ont récemment décrit la constitution des flagelles du gamète ♂ de *Sphagnum acutifolium* ([2]).

Les flagelles de *Sphagnum cymbifolium* possèdent donc des éléments constitutifs analogues à ceux déjà décrits dans les flagelles de nombreux organismes animaux et végétaux. Grâce aux artefacts caractéristiques dont nous avons provoqué l'apparition, il semble qu'une gaine flagellaire enveloppe un faisceau de fibrilles longitudinales à trajet hélicoïdal comparable à l'axonème des Flagellés. L'existence de microgranulations le long de ces éléments, leur rattachement aux cinétosomes, posent encore des problèmes dont l'analyse est conditionnée par les perfectionnements de la microscopie électronique.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *A quel type d'alcaloïdes la raubasine appartient-elle?* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Aux alcaloïdes des *Rauwolfia* que nous avons tenté de rapporter à des types chimiques caractérisés par leur groupement moléculaire fondamental ([1]), il convient d'ajouter quatre bases qui ont été récemment découvertes dans le *Rauwolfia serpentina* Bentham. Deux de celles-ci, la rauhimbine et l'isorauhimbine, sont considérées par A. Hofmann ([2]) qui les a préparées comme de nouveaux isomères de la yohimbine. Des deux autres qui ont été obtenues quelque temps auparavant par A. Popelak, H. Spingler et F. Kaiser ([3]), la première, de formule $C_{22}H_{26}N_2O_4$ serait d'après ces auteurs étroitement apparentée à l'ester méthylique de l'acide réserpique, la seconde, de formule $C_{21}H_{25}N_2O_3$, n'est en revanche rapprochée par eux d'aucun type chimique défini. D'après Achelis et G. Kroneberg ([3]) l'activité adrénalinolytique de la première de ces bases est faible mais celle de la seconde se montre, par rapport à celle de la yohimbine, 3 à 4 fois plus forte sur l'utérus de lapine, un peu plus faible seulement sur la vésicule séminale du cobaye, enfin 5 à 10 fois moins forte sur le côlon du cobaye.

([2]) Manton et Clarke, *J. Expérim. Bot.*, 3, 1952, p. 265-275. (avec bibliographie récente).

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1435.

([2]) *Helv. chim. Acta*, 37, 1954, p. 314.

([3]) *Die Naturwissenschaften*, 40, 1953, p. 625.

Ayant pu disposer, grâce à MM. Achelis, Kroneberg et Haack, d'une petite quantité de la seconde de ces bases que ces auteurs désignent sous le nom de raubasine, nous avons pu constater que, chez l'animal entier, elle possède une action sympathicolytique majeure et pure, et nous avons réussi à évaluer, par notre méthode, sa dose sympathicolytique moyenne à 2,35 mg/kg de chien, celle de la rauwolscine et de la yohimbine s'étant montrée de 0,25 mg [4]. L'activité sympathicolytique de la raubasine se montre donc chez l'animal entier 9,40 fois moins forte que celle de ces deux alcaloïdes.

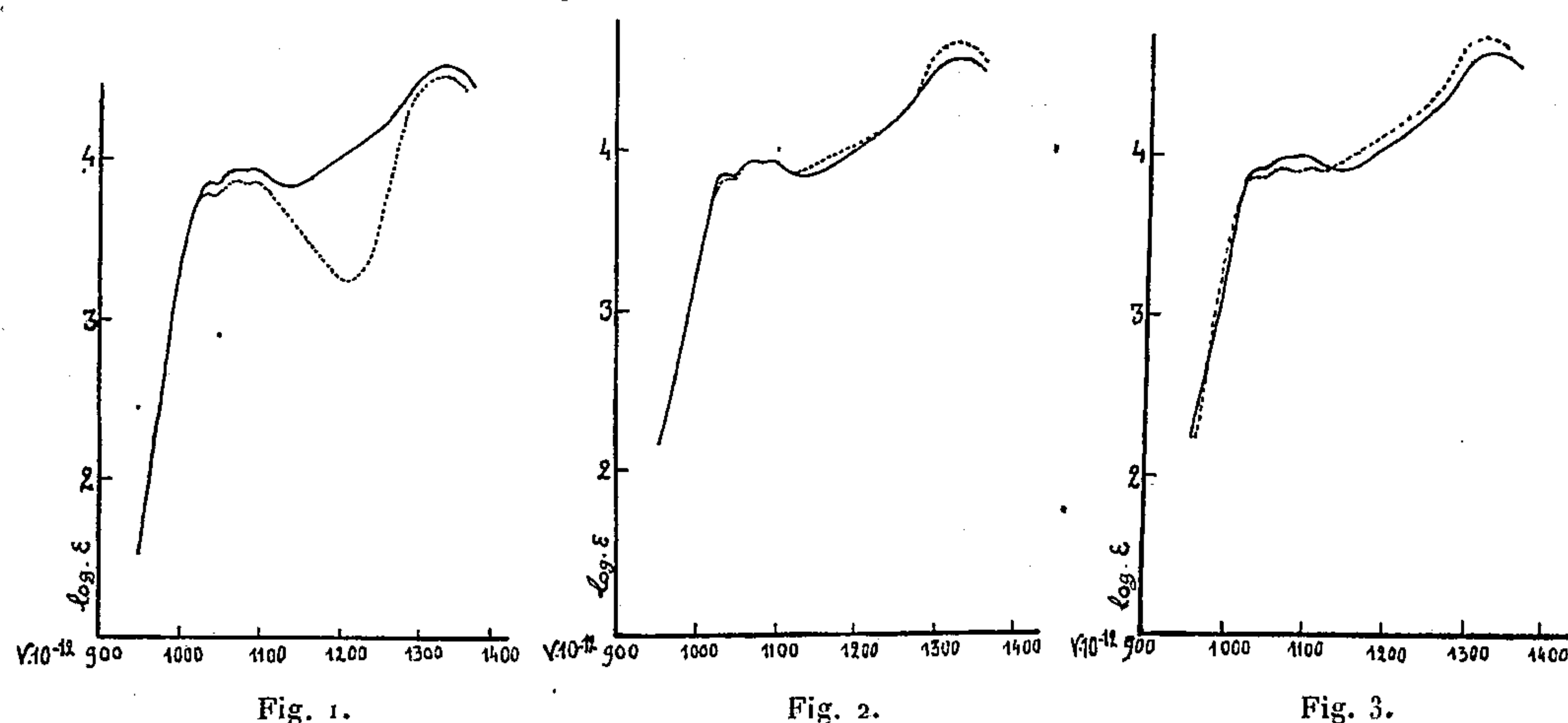


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1 : ——— Raubasine. (Solution alcoolique.)
Maxima : 1032 1062 1091 1333 Minima : 1042 1087 1132
- - - - - - Rauwolscine. (Solution alcoolique.)
Maxima : 1036 1064 1095 1327 Minima : 1042 1083 1209

Fig. 2 : ——— Raubasine. (Solution alcoolique.)
- - - - - - Mayumbine. (Solution alcoolique.)
Maxima : 1036 1064 1099 1327 Minima : 1045 1083 1120

Fig. 3 : ——— Raubasine. (Solution alcoolique.)
- - - - - - Corynanthéine (pure de Karrer).
Maxima : 1034 1064 1103 1333 Minima : 1043 1083 1115

En outre, nous avons pu constater que la raubasine donne naissance aux réactions colorées qui caractérisent à la fois les types de la yohimbine, de l'akuammidine [5], de la corynanthéine, enfin de la mayumbine qui est un alcaloïde récemment découvert par nous dans le *Pseudocinchona mayumbensis* (Good) Raymond-Hamet [6], c'est à savoir : coloration bleue avec le réactif de Rossi, Del Boca et Lobo, coloration intermédiaire entre le

---

([4]) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 896.
([5]) Raymond-Hamet, *Bull. Soc. pharm. Bordeaux*, 90, 1952, p. 178.
([6]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2354.

violet et le rouge violet avec celui d'Arreguine, coloration intermédiaire entre le bleu et le bleu violet avec celui de Fröhde; enfin coloration jaune avec l'acide nitrique.

Le spectre d'absorption ultraviolet de la raubasine diffère de celui de la yohimbine exactement comme s'en distinguent ceux de la corynanthéine et de la mayumbine. On est donc en droit de penser que la raubasine n'appartient pas au type de la première mais, soit à celui de l'une ou de l'autre des deux dernières, soit à un type nouveau très voisin. Les valeurs analytiques obtenues par Popelak, Spingler et Kaiser s'accordent fort bien avec celles qu'exige la formule de la mayumbine, soit $C_{21}H_{24}N_2O_3$. Malheureusement le dosage du méthoxyle aboutit à des valeurs trop fortes pour l'existence d'un seul de ces groupements, trop faibles pour celle de deux de ceux-ci.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la sensibilisation de l'intestin isolé de Rat à l'acétylcholine.* Note (*) de M. **Jean Blaizot** et Mlle **Anne-Marie Andral**, transmise par M. Albert Vandel.

L'intestin isolé est capable de stocker une fraction de l'acétylcholine mise à sa disposition. Cette propriété est liée à un mécanisme enzymatique où intervient la vitamine B_1.

Au cours de recherches récentes [1], nous avons mis en évidence le fait suivant. L'intestin isolé de Rat, stimulé par des doses *constantes* d'acétylcholine appliquées à intervalles réguliers répond de plus en plus énergiquement à chaque stimulation.

Pour expliquer cette « autosensibilisation » nous avons supposé qu'à chaque addition d'acétylcholine, l'organe en retient une certaine quantité qui, après hydrolyse et resynthèse, vient grossir le stock d'acétylcholine tissulaire. La fraction ainsi retenue serait mise en jeu lors des stimulations ultérieures. Nous apportons une confirmation expérimentale de cette hypothèse.

Protocole expérimental. — *a.* Un fragment de duodénum de Rat immergé dans un bain de tyrode est stimulé électriquement. On détermine par tâtonnements les conditions de voltage et de durée d'une stimulation provoquant une contraction modérée de l'organe (*fig.* 2, échelle des temps : 1 division = 10 s). Ces conditions seront rigoureusement respectées par la suite.

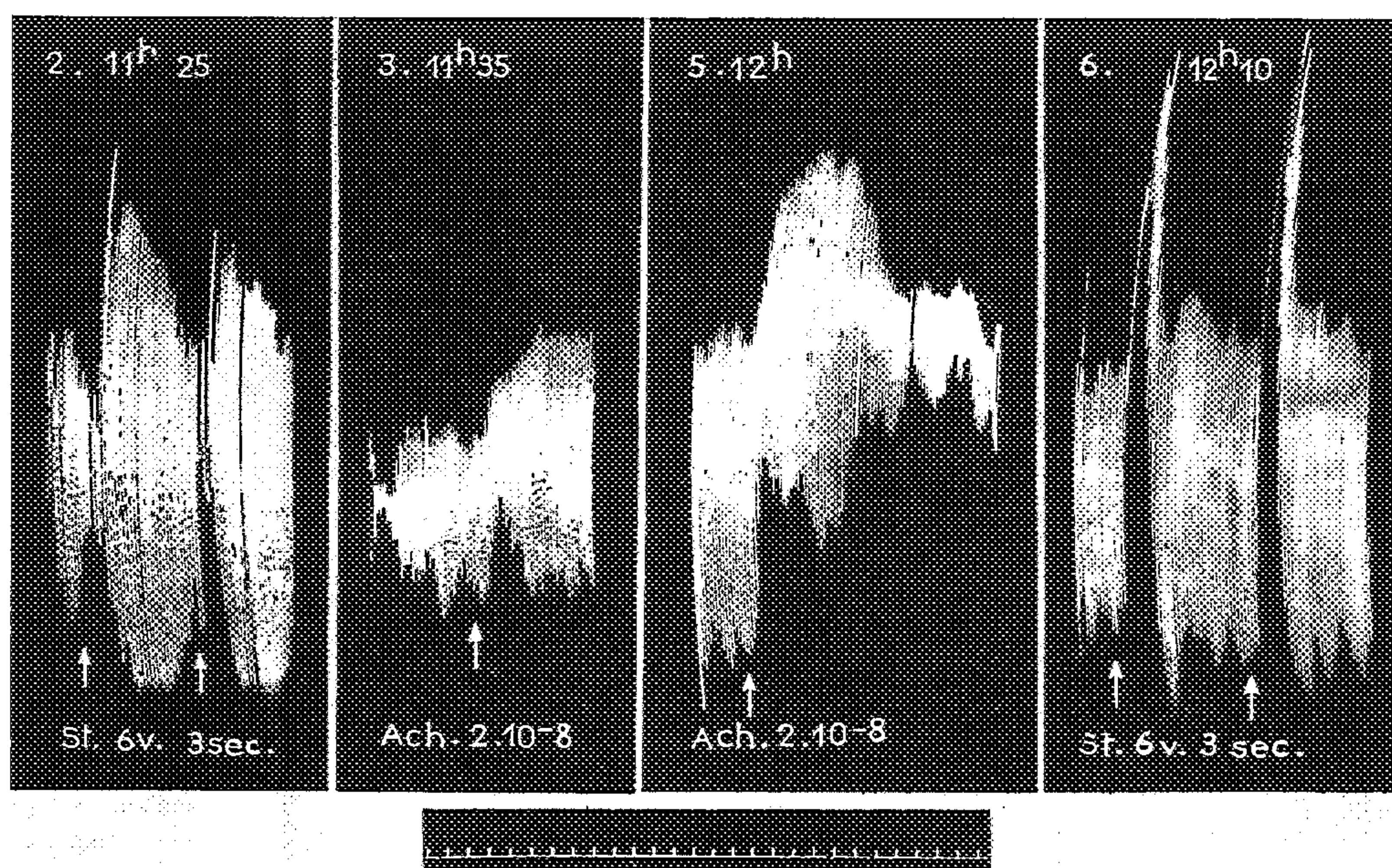
b. On soumet alors l'intestin à une série de traitements identiques par

(*) Séance du 15 mars 1954.

(1) A. M. Andral et J. Blaizot, *Arch. Sc. Physiol.*, 7, 1953, p. 189-208.

l'acétylcholine séparés les uns des autres par des lavages successifs et un repos de 10 mn environ. On observe le phénomène d'autosensibilisation (*fig.* 3 et 5).

c. Lorsque ce dernier est manifeste, on procède à une nouvelle stimulation électrique : la réponse est toujours très supérieure à celle que l'on avait enregistrée en *a* (*fig.* 6).



Ces résultats sont encore plus nets lorsqu'on procède en *b* à un traitement préalable par la vitamine B_1.

Puisqu'il est très généralement admis que la stimulation électrique agit sur l'intestin par l'intermédiaire de l'acétylcholine qu'elle y libère, on doit conclure que le stimulus appliqué en *c* met en jeu une quantité de médiateur supérieure à celle libérée par le même stimulus en *a*.

Nous avons précédemment montré (*op. cit.*) que la « sensibilisation » s'observe lors de traitements par la choline elle-même et non plus l'acétylcholine, à condition d'offrir à l'intestin un supplément de vitamine B_1. Nous interprétons ce fait en attribuant à la vitamine B_1 un rôle catalytique dans la synthèse de l'acétylcholine tissulaire. Effectivement on peut, dans le protocole expérimental précédent, remplacer en *b* les doses successives d'acétylcholine par une dose préalable de vitamine B_1, suivie de traitements par la choline, et obtenir des résultats identiques. Il est ainsi confirmé que l'intestin isolé est capable d'augmenter ses réserves en acétylcholine aux dépens de l'acétylcholine ajoutée ou, en présence de vitamine B_1, aux dépens de la choline.

D'après les travaux de Nachmansohn et de Von Muralt la forme de stockage de l'acétylcholine serait un complexe protéique libérant de l'acétylcholine active lors des stimulations. Le rôle de l'aneurine dans la synthèse de ce complexe peut tenir :

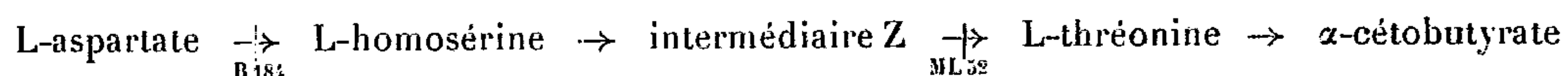
soit à la libération accrue de radicaux acétyl par décarboxylation des acides cétoniques sous l'influence de la cocarboxylase;

soit aux réserves énergétiques cellulaires telles que l'acide adénosine triphosphorique, édifiées grâce à elle et utilisées pour le travail de synthèse; soit simultanément à ces deux mécanismes.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Transformation de l'acide aspartique en homosérine et en thréonine par des extraits de* Escherichia coli. Note de MM. **Bention Nisman**, **Georges N. Cohen**, Mlle **Susan B. Wiesendanger** et Mme **Marie-Louise Hirsch**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les extraits de *Escherichia coli* sont capables de réduire l'acide aspartique en homosérine, en présence d'acide glutamique, de TPN et d'ATP. Ils transforment l'homosérine en thréonine en présence d'ATP et de pyridoxal-phosphate.

Cohen et Hirsch (1), (2) ont récemment montré que les suspensions lavées de *Escherichia coli* transforment l'homosérine en thréonine. Hirsch et Cohen (3), (4) ont pu démontrer, à l'aide du mutant ML 52, incapable de transformer l'homosérine en thréonine, la transformation de l'acide aspartique en homosérine. Un autre mutant, B 184, est incapable de transformer l'acide aspartique en homosérine :



A la suite de ces travaux, Black et Wright (5) montrèrent qu'une préparation obtenue à partir de la levure pouvait réduire le β-aspartyl-phosphate en homosérine en présence de glutamate et de triphosphopyridine nucléotide (TPN).

Le présent travail a pour but de rechercher le mécanisme de la transformation de l'acide aspartique en thréonine à l'aide d'extraits des deux mutants ML 52 et B 184. Les extraits ont été obtenus par broyage au mortier des suspensions cellulaires avec de la poudre de quartz en présence de KCl, de glycérol et de thioglycolate de K, à froid.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1302.
(2) *J. Bact.*, 1954 (sous presse).
(3) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2338.
(4) *J. Bact.*, 1954 (sous presse).
(5) *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5766.

Les résultats suivants ont été obtenus :

1° Phosphorylation de l'acide aspartique par l'ATP. Le β-aspartyl-phosphate, capté par l'hydroxylamine, a été caractérisé et dosé par la méthode de Lipmann et Tuttle ([6]). Cette réaction est effectuée par les deux extraits. *Voir* tableau II.

2° Réduction de l'acide aspartique en homosérine en présence d'ATP, d'acide glutamique et de TPN. Cette réaction n'est effectuée que par le mutant ML 52. L'homosérine a été dosée microbiologiquement ([2]) (*voir* tableau I).

TABLEAU I.

Le système complet comprend pour *a.* et pour *b.* : 100 μmoles de tampon phosphate pH 8,2 μmoles de KCl, 6 μmoles de SO_4Mg, $7 H_2O$, une quantité d'enzyme correspondant à 700 μg N + pour *a.*, 20 μmoles d'aspartate de K, 80 μmoles de glutamate de K, 250 μg de TPN « Sigma 80 », 50 μmoles d'ATP; pour *b.*, 37,5 μmoles d'homosérine (calculée en L), 25 μmoles d'ATP, 20 μg de pyridoxal-phosphate, sel de Ca. Vol. final : 6 ml. Temp. : 37°C. Temps d'incubation : 120 mn. Atmosphère d'azote.

a.	L-homosérine synthétisée (ML 52) (μ moles).	*a.*	L-homosérine synthétisée (ML 52) (μ moles).
Système complet.......	1,59	Sans ATP............	0,14
Sans aspartate.........	0	Sans TPN............	0,19
Sans glutamate.........	0		

b. Thréonine synthétisée (B 184).	Homosérine disparue (μ moles).	Thréonine formée (μ moles).	α-cétobutyrate formé (μ moles).	Thréonine + α-cétobutyrate.
Système complet..............	27,6	4,8	1,95	6,75
Sans homosérine..............	–	0	0	0
Sans ATP....................	12,3	0	3,3	3,3
Sans pyridoxal-phosphate.......	27,6	0,42	2,34	2,76
Enzyme dialysé, sans ATP......	1,2	–	–	–
Enzyme dialysé, avec ATP......	27	–	–	–

TABLEAU II.

Phosphorylation de l'acide aspartique et de l'homosérine par les extraits des deux mutants de E. coli.

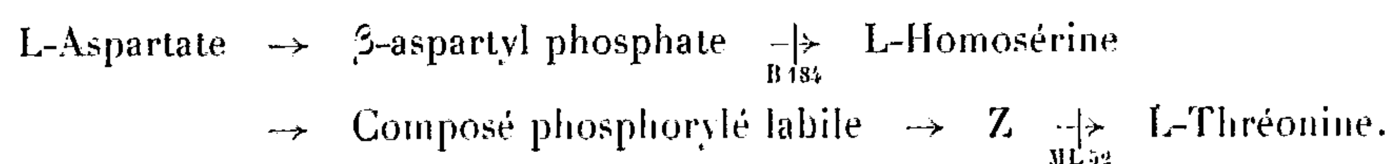
Les constituants de base du système sont ceux du tableau I. ATP : 100 μ moles. hydroxylamine : 1 mmole. Les résultats sont calculés en acétylphosphate. Incubation : 60 mn. Température 37° C. Atmosphère d'azote.

Additions.	Acide hydroxamique (μ moles).
0..	0
Aspartate, 100 μmoles.......................	0,81
Homosérine, 50 μmoles......................	0,48
Aspartate ou homosérine, sans ATP...........	0

([6]) *J. Biol. Chem.*, 159, 1945, p. 21.

3° Transformation de l'homosérine en un dérivé intermédiaire Z en présence d'ATP. L'exigence en ATP est particulièrement visible avec les extraits dialysés; elle est cependant déjà très nette avec les extraits bruts. Le premier stade de cette transformation est un dérivé phosphorylé, caractérisé sous forme d'acide hydroxamique (*voir* tableau II). Les deux extraits produisent Z à partir d'homosérine et font le corps phosphorylé.

4° Transformation de l'homosérine en thréonine par les extraits du mutant B 184 seulement. Cette transformation continuant par la désamination de la thréonine en acide α-cétobutyrique, et ce dernier n'étant pas ultérieurement dégradé dans nos conditions expérimentales, nous avons dosé la thréonine microbiologiquement ([2]) et l'acide α-cétobutyrique selon Wiesendanger et Nisman ([7]). La somme de ces deux produits rend compte de l'étendue de la transformation. Les résultats du tableau I montrent que l'ATP et lé pyridoxal-phosphate sont nécessaires à cette transformation. On voit que la somme (thréonine + α-cétobutyrate) est loin de rendre compte de toute l'homosérine disparue. On peut écrire :



ENDOCRINOLOGIE. — *Action de l'hexahydrobenzoate de Δ^1-déhydrotestostérone sur le corps jaune du Rat.* Note de Mme **Thérèse Feyel-Cabanes**, présentée par M. Robert Courrier.

Les résultats obtenus, avec l'hexahydrobenzoate de Δ^1-déhydrotestostérone, sur le corps jaune de la Ratte possédant son hypophyse, permettent de penser qu'il existe un rapport de synergie LH/LTH pour lequel le développement de cet organite ainsi que sa fonction hormonale sont assurés; si LH est en trop faible quantité, LTH n'assure pas seul l'hypertrophie et le fonctionnement de cet effecteur.

Cette étude a été faite comparativement à celle de deux autres androgènes : l'hexahydrobenzoate de testostérone et le propionate de testostérone. La valeur androgène de ces produits, mesurée sur les vésicules séminales du Rat mâle castré à 4 semaines 1/2, injecté à 7 semaines 1/2 (injection unique) et sacrifié à 9, 10, 11 et 12 semaines de son âge, est résumée dans la figure 1.

L'expérience a porté sur des Rattes adultes de 150 à 200 g dont le cycle ovarien, suivi par frottis vaginaux pendant plusieurs semaines, était régulier. Les animaux reçoivent, au moment de l'œstrus, une injection unique, sous-cutanée de : 1° 24,1 mg d'hexahydrobenzoate de Δ^1-déhydrotestostérone; 2° 20,8 mg de propionate de testostérone; 3° 24,1 mg d'hexahydrobenzoate de

([7]) Manuscrit en préparation.

testostérone (ces doses sont calculées de telle sorte que la quantité de base administrée est la même pour tous les produits); quelques Rattes, en outre, ont reçu 5 mg d'hexahydrobenzoate de testostérone. Les animaux traités avec 1° et 2° sont sacrifiés 11, 18, 25 et 33 jours après l'injection, ce qui corres-

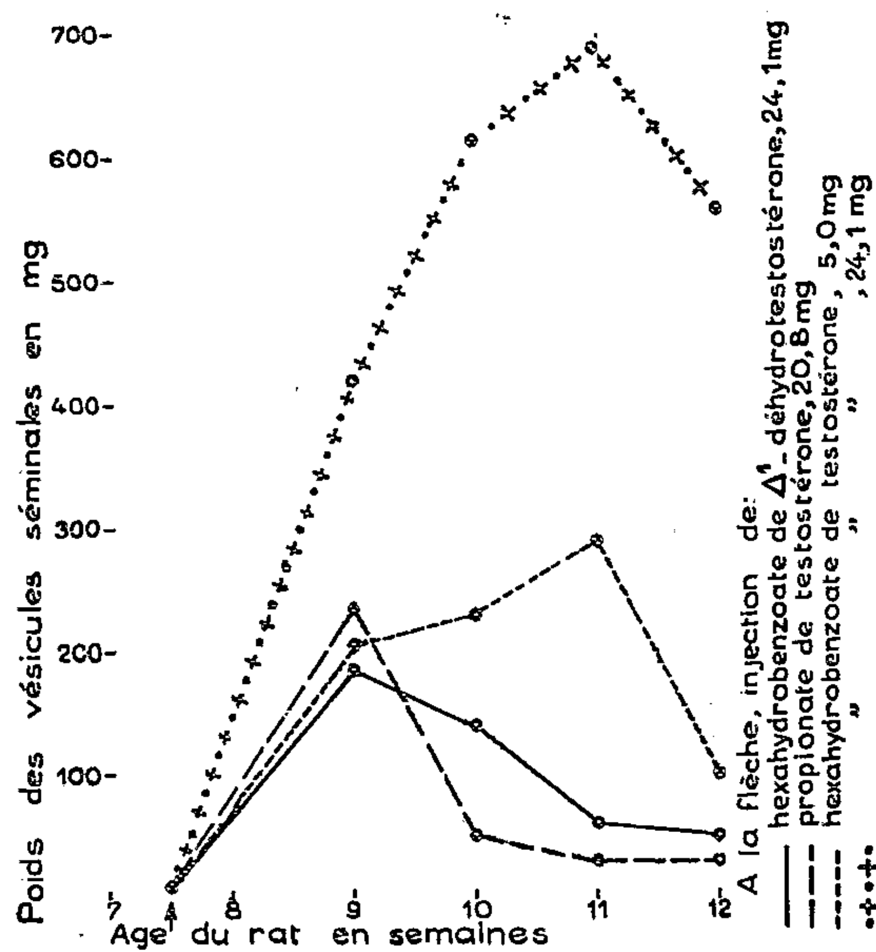


Fig. 1.

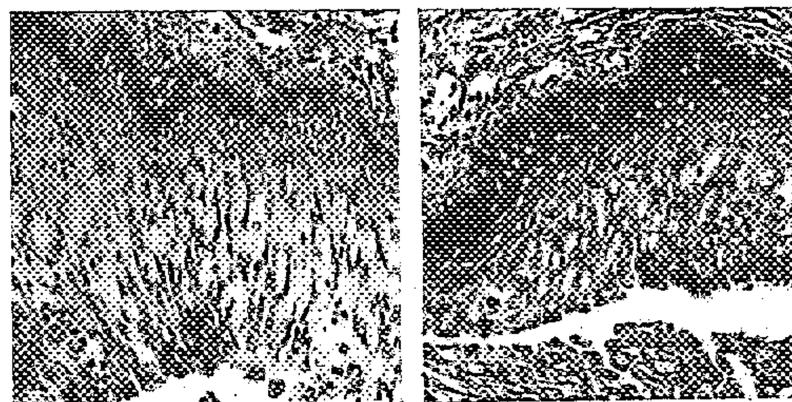


Fig. 2. — (× 100). Fig. 3. — (× 100).

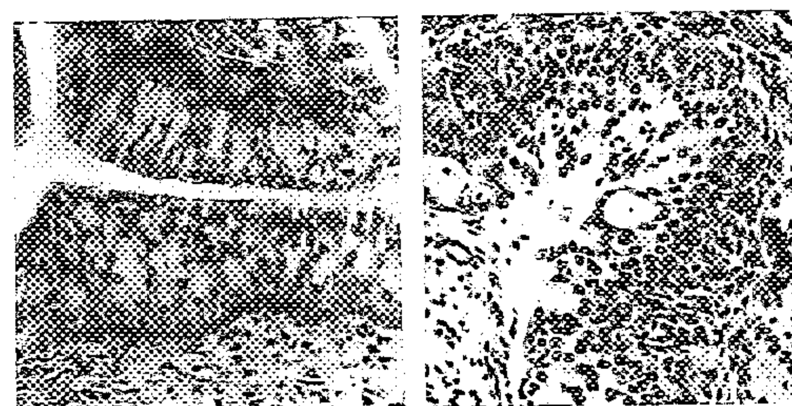


Fig. 4. — (× 100). Fig. 5. — (× 100).

pond aux points 9, 10, 11 et 12 du graphique d'activité androgène; ceux traités avec 3° n'ont jusqu'à présent été sacrifiés que 11 jours après l'injection et ceux ayant reçu ce produit dosé à 5 mg, 11 et 18 jours après. Le tractus génital des Rattes ainsi traitées, fixé au Bouin-Duboscq, a été étudié avec les techniques histologiques usuelles. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-après.

Nous constatons que l'effet progestatif, vérifié par la structure de l'épithélium vaginal et la réaction déciduale n'existe, dans notre expérience, que pour un diamètre des corps jaunes $\geq$ 1,0 mm. Cherchant à analyser le mécanisme d'action de l'hexahydrobenzoate de Δ^1-déhydrotestostérone, nous avons, en particulier, étudié son action sur LH et sur LTH hypophysaires.

Les dosages pratiqués selon la technique de Li, Evans et Simpson, sur le Rat mâle hypophysectomisé depuis 4 semaines, pour LH, et selon la technique de Reece et Turner sur le jabot du Pigeon, pour LTH, à partir d'hypophyses de Rats mâles castrés traités comme il a été indiqué précédemment, nous ont permis de constater que ce produit déprime faiblement l'hypophyse en LH (de 15 à 20 %) et stimule par contre fortement la production de LTH (celle-ci passe de 1 U. I. chez le témoin de 9 semaines à plus de 5 U. I. et se

Organes.		Durée d'action en jours.	Témoins.	Hexahydrobenzoate de Δ^1-déhydrotestostérone 24,1 mg (1).	Propionate de testostérone 20,8 mg (2).	Hexahydrobenzoate de testostérone 5 mg (3).	Hexahydrobenzoate de testostérone 24,1 mg (4).
Ovaire, diamètre des corps jaunes (mm)...........		11	0,8	1,8	1,0	1,0	0,9
		18	0,8	1,8	0,8		
		25	0,8	1,6	0,8		
		33	0,8	1,3	0,8		
Utérus	Aspect de l'endomètre.........	11	Cyclique	Congestionné, hypertrophié, épithélium dentelé, aspect de gestation	Congestionné, hypertrophié, épithélium dentelé, aspect de gestation	Congestion et hypertrophie moindres, épithélium dentelé	Même aspect
		18	»	*Idem*	Cyclique	Anœstrus	
		25	»	La congestion disparaît, la lumière est rectiligne, les glandes sont plus rares	Cyclique		
		33	»	Cyclique	Cyclique		
	Déciduome......	11	0	+	+	+	0
Vagin	Réaction vaginale. Structure de l'épithélium.......	11	Cyclique	Épithélium cylindrique, pluristratifié, mucipare, aspect progestatif typique	Épithélium pluristratifié beaucoup moins développé qu'avec le corps précédent (*fig.* 3)	Réaction vaginale intermédiaire entre (1) et (2) (*fig.* 4)	Même aspect que celui obtenu chez le castrat traité avec l'hexahydrobenzoate de Δ^1-déhydrotestostérone (*fig.* 5)
		18	»	*Idem* (*fig.* 2)	Cyclique	Même aspect qu'avec 24,1 mg à 11 jours	
		25	»	L'équilibre progestatif semble détruit, la basale prolifère et repousse les c. mucifiées dans la lumière	Cyclique		
		33	»	Cyclique	Cyclique		

maintient à un taux élevé jusqu'à 11 semaines). Par contre l'hexahydrobenzoate de testostérone, dosé à 24,1 mg déprime fortement LH tout en stimulant LTH.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Thiomalate de sodium et développement embryonnaire de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'ion potassium renforce les effets animalisants du thiomalate de sodium au cours du développement embryonnaire de *Paracentrotus lividus*. Aux concentrations utilisées, l'ion lithium ne compense pas les effets du thiomalate. Les œufs vierges incubés en présence de thiomalate de sodium, perdent rapidement leur fécondabilité.

Ainsi que nous l'avons montré au cours d'un travail précédent [1], le thiomalate de sodium modifie le développement embryonnaire de *Paracentrotus lividus*, en produisant une animalisation comparable à celle provoquée par les méthodes classiques.

Nous examinerons maintenant les effets d'un traitement associant les ions K^+ et les ions Li^+ au thiomalate de sodium, ainsi que les conséquences de l'incubation d'œufs vierges dans l'eau de mer additionnée de thiomalate de sodium.

Des œufs fécondés de *Paracentrotus lividus*, traités d'une façon continue par une solution de thiomalate de sodium à la concentration 10^{-2} M dans l'eau de mer, donnent des larves animalisées caractéristiques. Après 72 h de développement à la température du laboratoire, ce sont des pluteus à base arrondie, dépourvus de bras et de lobes anal et oral. Leur sommet est anguleux, mais peu développé. La bouche est absente. L'endoderme est allongé, étroit de taille réduite. Les spicules sont bien développés. Des cellules s'accumulent dans la région orale. Les élevages traités par le thiomalate à la même concentration en présence de chlorure de potassium (0,009 M) donnent des embryons de type nettement plus animalisé. Les pluteus sont complètement globuleux les bras et les lobes sont absents. L'endoderme est fortement réduit, divisé en trois segments. La bouche est absente. Ces embryons sont moins viables que les précédents. Élevés en présence de chlorure de potassium seul, à la concentration 0,009 M, les pluteus ne se distinguent guère des témoins, tant dans leur vitalité que dans leur morphologie externe. Ils sont toutefois souvent de taille plus réduite. Le chlorure de potassium se montre donc capable d'accentuer l'animalisation provoquée par le thiomalate.

(*) Séance du 15 mars 1954.

(1) R. Lallier, *Experientia*, 8, 1952, p. 271.

Si le chlorure de lithium entraîne la végétativisation chez l'Oursin, et le thiomalate de sodium, l'animalisation, il ne s'ensuit pas cependant qu'une neutralisation réciproque de ces effets puisse être nécessairement obtenue en élevant les embryons en présence de ces deux substances. L'addition de chlorure de lithium, à concentration nettement végétativisante (0,027 M), à des élevages effectués en présence de thiomalate de sodium (M/30) n'a pas permis de dépasser le stade blastula. La lyse atteint dès ce stade tous les embryons. En abaissant la concentration de thiomalate jusqu'à 10^{-2} M, on obtient des gastrulas dépourvues d'épaississement apical, la touffe ciliaire apicale est remplacée par des cils courts analogues à ceux des régions voisines. Les blastulas sont en général remplies de cellules mésenchymateuses. On observe en outre, quelques exogastrulas typiques en assez petit nombre. Tous ces embryons sont peu viables et ils se lysent rapidement. L'association thiomalate, chlorure de lithium ne permet pas d'observer, aux concentrations utilisées une neutralisation réciproque des effets animalisants et végétativisants de ces substances. On note, tout au plus, une végétativisation relativement peu poussée en comparaison de celle obtenue chez les témoins traités par le chlorure de lithium à la même concentration. La faible vitalité des larves interdit d'ailleurs toute progression du développement et elle contraste fortement avec la survie prolongée des témoins.

Le thiomalate se montrant animalisant sur les œufs fécondés, il était intéressant d'examiner ses effets éventuels sur l'œuf vierge. Les œufs vierges incubés, pendant une période de 2 à 8 h, dans de l'eau de mer sans calcium additionnée de thiomalate de sodium à la concentration M/30 et M/100, sont lavés puis fécondés. Ils se développent normalement sans présenter de signes d'animalisation. Si la durée de l'incubation est prolongée jusqu'à 18 h, la fécondation devient impossible. Le thiomalate se différencie ainsi nettement du sulfocyanure, celui-ci, comme l'a montré P. E. Lindahl ([2]), est animalisant, qu'il agisse soit avant, soit après la fécondation, avec toutefois des caractéristiques morphologiques légèrement différentes. Dans un travail précédent ([3]), nous avons montré que l'œuf vierge est moins sensible que l'œuf fécondé aux concentrations fortes de sulfocyanure dont le potassium accentue notablement les effets. Si l'on remarque d'autre part que l'ion lithium ne neutralise pas exactement les effets de l'ion sulfocyanure, tandis que l'ion potassium neutralise les effets de l'ion lithium et qu'il renforce ceux de l'ion sulfocyanure, il y a, semble-t-il, une raison de penser que chacune de ces substances n'agit pas au même

---

([2]) P. E. LINDALL, *Acta Zool.*, 17, 1936, p. 179.

([3]) R. LALLIER, *Recherches sur le problème de la détermination embryonnaire chez les Amphibiens et chez les Echinodermes* (sous presse).

niveau dans la chaîne des mécanismes dont la résultante globale est précisément la modification de la détermination soit dans le sens de l'animalisation, soit dans celui de la végétativisation. La comparaison des modalités d'action de ces diverses substances devrait permettre de préciser davantage le mécanisme général de la détermination embryonnaire.

ANTHROPOLOGIE. — *La capacité crânienne chez les Primates supérieurs et le « Rubicon cérébral »*. Note de M. **Henri V. Vallois**, présentée par M. Louis Fage.

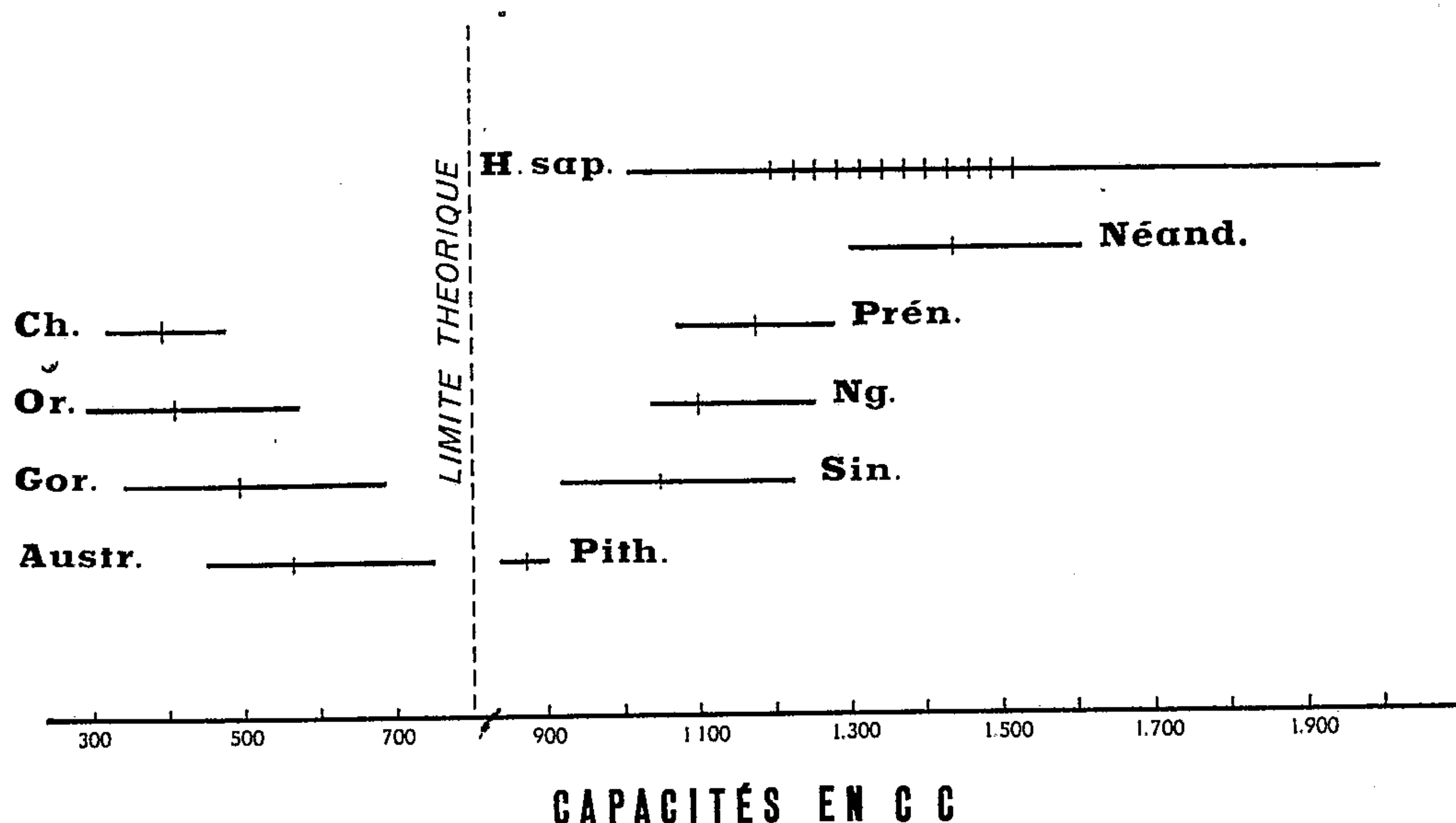
L'étude de la capacité crânienne des Australopithèques montre que, contrairement à diverses affirmations, elle est encore beaucoup plus près de celle des Anthropomorphes actuels que de celle des Hominidés, Pithécanthropes inclus. La valeur absolue de 800 marque approximativement ce que l'on peut nommer le « Rubicon cérébral ».

D'abord considérés comme des Singes anthropomorphes, les Australopithécidés sont aujourd'hui regardés par un grand nombre de paléontologistes comme de véritables Hominidés, ou tout au moins comme beaucoup plus près de nous que des Anthropomorphes proprement dits. Aux raisons tirées de l'existence chez eux de la marche debout et d'une denture voisine de la nôtre, on ajoute en effet que la capacité crânienne atteindrait, chez certains sujets, un volume comparable à celui des Hominidés les plus inférieurs. Le caractère fondamental de l'Homme, le grand développement du cerveau, serait ainsi réalisé chez ces Primates fossiles.

Grâce à MM. Dart et Robinson, j'ai pu, à Johannesburg et à Prétoria, examiner à ce point de vue les restes d'Australopithécidés jusqu'ici mis au jour. Ceci m'a permis d'éliminer diverses pièces pour lesquelles des estimations avaient été faites, qui atteignaient jusqu'à 1100 cm^3, alors que les documents sur lesquels elles reposaient étaient notoirement insuffisants : estimations basées sur la seule considération d'un occipital (*Australopithecus prometheus*) ou d'un temporal (*Paranthropus robustus*); estimations basées sur des moules endocrâniens très incomplets (*Plesianthropus* n°s 2, 7 et 8) ou encore tout à fait déformés (certains *Paranthropus crassidens*); estimations faites d'après la seule considération de quelques os de la face (un *Plesianthropus* évalué à 700 à 750 cm^3 d'après le volume de la mandibule, un *P. crassidens* évalué à plus de 1000 cm^3, peut-être même 1100, d'après le développement d'une mâchoire supérieure).

Les seules pièces sur lesquelles on puisse tabler avec quelque certitude sont en définitive les suivantes : le crâne d'*Australopithecus africanus* découvert en 1924 et qui peut correspondre à un adulte de 500 cm^3; le *Plesianthropus* n° 1, qui ne paraît pas dépasser 400 cm^3; le *Plesianthropus* n° 5 avec 480 cm^3 (Broom et Robinson); enfin deux moules internes

de *Paranthropus crassidens* dont la partie postérieure fait défaut mais que l'on peut très approximativement estimer entre 700 et 750 cm³, certainement pas plus. Ceci fait, pour l'ensemble des cinq pièces, une moyenne de 576 cm³. La distinction des sexes étant sujette à caution, les différences



Étendue des variations et valeur moyenne (*trait vertical*) de la capacité crânienne chez les Hominidés et les Anthropomorphes.

sexuelles ne sont pas considérées ici. La comparaison de ces données avec celles obtenues, sexes également réunis, pour les différents genres de Singes anthropomorphes (statistiques des auteurs et statistiques personnelles), ainsi que pour divers Hominidés, permet d'établir le tableau suivant (voir aussi *fig.* 1).

86	Gibbons proprement dit	89,3	(de 87 à 130)
40	Gibbons Siamang	124,6	(de 100 à 152)
144	Chimpanzés	393,8	(de 320 à 480)
260	Orangs	411,2	(de 295 à 475)
532	Gorilles	497,8	(de 340 à 685)
5	Australopithécidés	576	(450–480–500–700–750)
3	Pithécanthropes	871	(885–880–900)
4	Sinanthropes	1046	(915–1015–1030–1225)
6	Hommes de Ngandong	1100	(de 1035 à 1225)
2	Prénéandertaliens	1175	(1070 et 1280)
6	Néandertaliens *sensu stricto*	1438	(de 1300 à 1610)
H. sapiens actuel	moyennes raciales		de 1195 à 1520
	valeurs individuelles		de 1010 à 2000

La capacité crânienne des Australopithécidés, tout en étant supérieure à celles des Anthropomorphes actuels, se place nettement à côté de celles-ci. Elle n'atteint pas celle des Pithécanthropes. La valeur absolue de 800 peut être considérée comme ce qui a été nommé par Keith le « Rubicon cérébral », c'est-à-dire la limite entre les capacités humaines et les capacités simiennes. Certes, il ne s'agit là que de valeurs absolues, alors que ce sont les capacités relatives qui comptent. Mais les deux Australopithécidés qui ont les plus grandes capacités, deux *Paranthropus crassidens*, étaient beaucoup plus massifs que les Pithécantropes : les différences entre les capacités relatives devaient être beaucoup plus considérables. Tout en arrivant à la limite de l'humanité, les Australopithécidés jusqu'ici découverts étaient donc, par leur développement cérébral, encore en deçà de celle-ci.

Le tableau montre aussi que depuis l'Homme de Néandertal, c'est-à-dire 60 à 80 000 ans environ, la capacité crânienne de l'Homme ne s'est pratiquement pas accrue. Les immenses progrès réalisés du point de vue matériel par le passage de la culture moustérienne aux civilisations beaucoup plus évoluées du Paléolithique supérieur, puis de celles-ci, par le Néolithique, aux civilisations modernes, correspondraient donc uniquement à une utilisation de plus en plus parfaite de possibilités cérébrales identiques; ils ne tiendraient pas à un accroissement nouveau de notre cerveau.

ZOOLOGIE. — *L'organe nucal de* Sthenelaïs Boa (*Johnston*).

Note de M. **François Rullier**, présentée par M. Louis Fage.

Sthenelaïs Boa, Annélide Polychète de la famille des Aphroditiens, possède, en arrière des yeux, deux organes ayant la forme de cupules arrondies, faisant saillie sur la partie postérieure du lobe céphalique. La partie concave de ces organes est garnie de cils vibratiles très actifs, mais assez courts, si bien que jusqu'ici, aucun auteur n'en a signalé l'existence. Pruvot et Racovitza (1), sans en faire d'ailleurs une étude poussée, reconnaissent dans ces deux boutons, des organes nucaux. Darboux (2) affirme qu'il n'en est rien; car selon lui, ces prétendus organes nucaux n'ont aucune relation avec le lobe céphalique et sont des dépendances du second segment somatique.

Il est exact qu'ils sont actuellement portés par le second segment sétigère; mais cela résulte de la poussée vers l'avant subie par la partie antérieure du corps, au cours de la céphalisation. Le premier sétigère a dépassé

(1) *Arch. Zool. exp.*, 3e série, 3, 1895, p. 456.

(2) *Recherches sur les Aphroditiens. Thèse*, 1899, p. 35, 68, 174.

le prostomium et les antennes latérales s'y sont soudées, tandis que le second sétigère est arrivé au contact du lobe céphalique et les organes nucaux s'y sont collés. Il suffit de regarder les connexions nerveuses pour s'en convaincre. A travers une étroite fenêtre, ménagée dans la cuticule, séparant le prostomium du second segment (le premier segment a glissé sous le prostomium et n'est pas visible dorsalement) un nerf, sortant de la partie postérieure du cerveau, se rend à l'organe nucal (*fig.* 1). Celui-ci, directement innervé par le cerveau, est donc bien l'organe nucal typique des

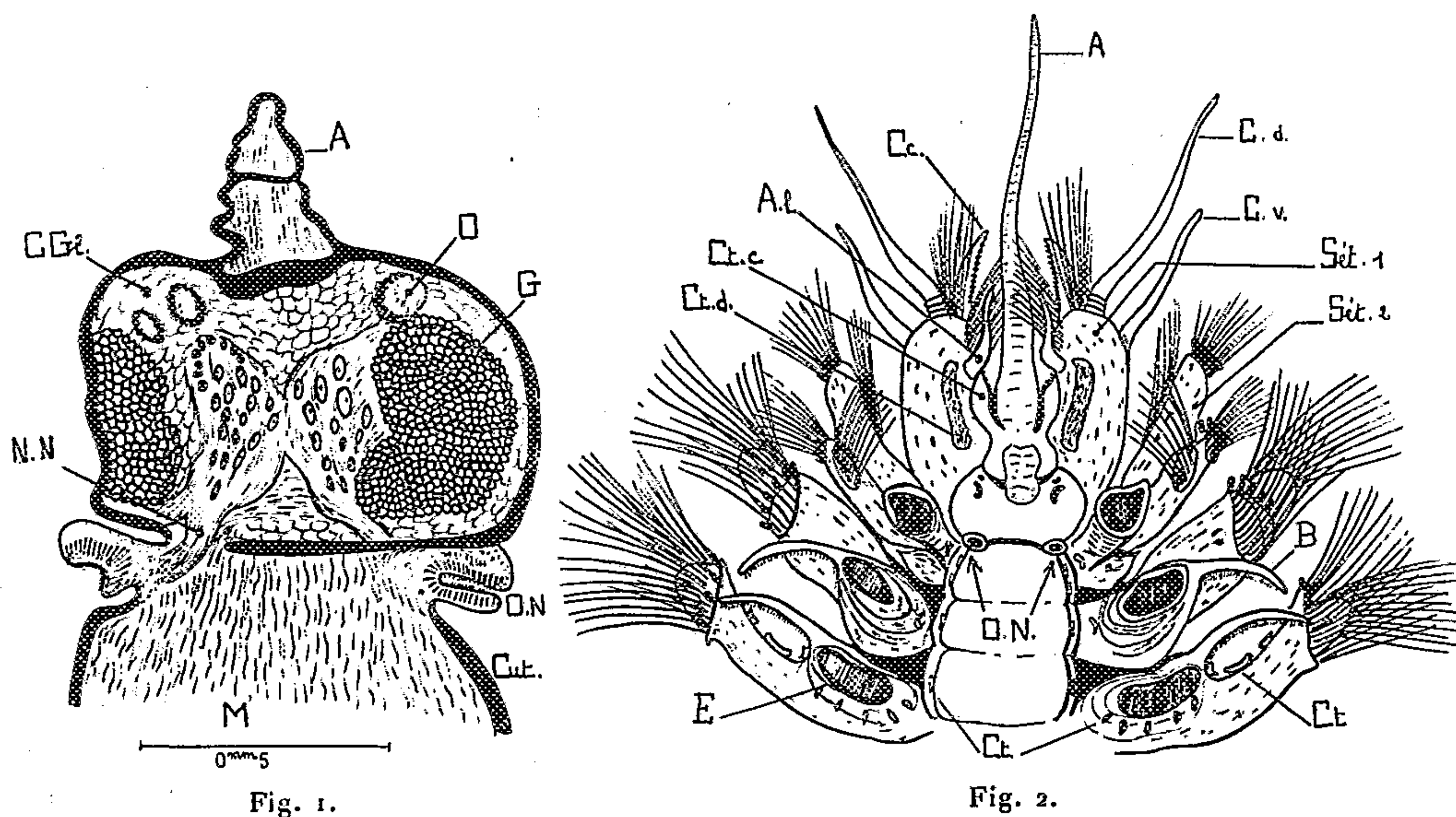


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — *Sthenelaïs Boa*. Coupe frontale. A., antenne impaire; C. Gl., cellules glandulaires; Cut., cuticule; G., globuli; M., muscles; N. N., nerf nucal; O., œil; O. N., organe nucal.

Fig. 2. — *Sthenelaïs Boa*. Partie antérieure, face dorsale. Élytres enlevés. A., antenne impaire; A. l., antenne latérale; B., branchie; C. c., cuilleron céphalique; C. d., cirre tentaculaire dorsal; C. v., cirre tentaculaire ventral; Ct., cténidie; Ct. c., cténidie cirriforme; Ct. d., cténidie dorsale; E., élytrophore; O. N., organe nucal; Set. 1, premier sétigère; Set. 2, second sétigère.

Annélides, et non une formation analogue aux cténidies que l'on trouve nombreuses à la partie dorsale de *Sthenelaïs Boa*. Ces dernières sont disposées : 1° dans deux gouttières formées par les cinq premiers segments (*fig.* 2); 2° sur la face postérieure de la base de l'élytrophore, à raison de 5 à 6 de chaque côté, et cela des premiers segments jusqu'à l'extrémité postérieure; 3° sous la branchie, à la face dorsale de chaque parapode; 4° sur le prostomium et le premier sétigère.

La cténidie, bien que ressemblant extérieurement à l'organe nucal, ne lui est pas comparable : 1° parce qu'elle n'est pas innervée par le cerveau; 2° parce que sa structure histologique est différente. Elle ne possède ni les cellules ciliées régulières, ni les corpuscules basaux des cils, ni les cellules nerveuses épidermiques que l'on trouve dans l'organe nucal de *Sthenelaïs*;

par contre, des cellules sécrétrices bourrées de granulations brunâtres y abondent.

Darboux avait facilement admis la non existence des organes nucaux chez *Sthenelaïs*, parce que l'absence de cet organe expliquait tout naturellement, selon les théories de Kleinenberg ([3]) et de Racovitza ([4]), alors en plein succès, celle du cerveau postérieur de *Sthenelaïs*. Holmgren ([5]) a montré depuis pour *Nereis* que l'organe nucal peut exister sans le cerveau postérieur. Récemment, j'ai apporté la même preuve pour *Nephthys* ([6]).

Sthenelaïs Boa est la seule espèce parmi les *Sigalionidæ* (sous-famille des *Aphroditidæ*) possédant un organe nucal. D'après Hanström ([7]) et Berner ([8]) il en serait de même chez les *Hermionidæ* (sous-famille des *Aphroditidæ*), où *Hermione hystrix* et elle seule, posséderait un organe nucal. Darboux écrit : « personne n'a rien signalé et je n'ai jamais rien vu qui pût être pris pour un organe nucal, chez *Sthenelaïs limicola* Ehl., *Leanira Giardi* Darboux (*Euthalanessa dendrolepis* Clap.) et *Sigalion squamatum* Delle Chiaje ». Binard et Jeener ont étudié *Aphrodite aculeata* et *Harmothoë imbricata* ([9]); j'ai examiné moi-même *Scalisetosus assimilis* et un certain nombre d'autres sans le trouver. Ainsi, dans l'importante famille des *Aphroditidæ* à laquelle appartiennent *Sthenelaïs* et *Hermione*, on ne peut signaler actuellement que ces deux espèces possédant encore l'organe nucal, qui primitivement était porté par toutes les Annélides Polychètes.

ZOOLOGIE. — *Études quantitatives sur le système nerveux des Céphalopodes.* Note de Mlle **Katharina Wirz**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'Évolution du système nerveux des Céphalopodes Dibranchiaux a été depuis longtemps l'objet de controverses considérables. Si nous ignorons les premières étapes de cette évolution, nous nous trouvons du moins en présence de deux types différents, qui, cependant, l'un et l'autre, réalisent le collier périœsophagien : une masse nerveuse concentrée chez les Octopodes et un système nerveux « décentralisé » chez les Décapodes, cette « décentralisation », très accusée chez les Teuthoïdés, étant moins grande chez les Sépioïdés.

([3]) *Z. wiss. Zool.* Bd., 44, p. 1-127.

([4]) *Arch. Zool. exp.*, 3e série, 4, 1896, p. 133-343.

([5]) *Kungl. Svenska Vet. Ak. Handl.*, 56, Stockholm.

([6]) *Comptes rendus*, 224, 1943, p. 415.

([7]) *Z. Morph. und Oekol. der Tiere*, 7 Band, 4 Heft., Berlin, 1927.

([8]) *Z. Morph. und Oekol. der Tiere*, 64, 1926.

([9]) *Recueil de l'Institut Torley-Rousseau*, 2, fasc. I, 1928, p. 238.

De nombreuses interprétations ont été données concernant l'une et l'autre de ces dispositions. En général, le système nerveux concentré des Octopodes est considéré comme terme de l'évolution de la masse cérébrale chez les Céphalopodes. D'autre part, le système nerveux « décentralisé » des Décapodes, loin d'être un état primitif, serait en réalité le résultat d'un isolement secondaire de différents lobes, déterminé par le développement des ganglions optiques [Thore S (1)].

Les résultats de recherches physiologiques, fondées sur des expériences faites sur la Pieuvre et la Seiche, mettent également en valeur la différence entre le système nerveux des deux groupes et sont en faveur du système nerveux plus centralisé des Octopodes [B. B. Boycott et J. Z. Young (2), Young J. Z. (3)].

Il nous a paru intéressant de connaître le volume des différents lobes du cerveau, tenant compte du fait que le développement quantitatif peut traduire le degré de l'évolution cérébrale.

D'après leur valeur physiologique (Boycott et Young), nous distinguons dans le cerveau des Céphalopodes les parties suivantes :

1. Lobes vertical et frontal supérieur (et sous-frontal chez les Octopodes) : centres d'intégration supérieure, apparemment de la même valeur physiologique chez la Pieuvre et la Seiche.

2. Lobe frontal inférieur : centre du sens tactile des bras.

3. Lobes basaux : centres moteurs élevés, à action plutôt inhibitrice chez la Seiche, élaborant des réponses aux stimulants externes, transmis surtout par les lobes optiques, chez la Pieuvre.

4. Masse sous-œsophagienne et lobe buccal : centres inférieurs d'action simple, souvent du type automatique, relativement plus indépendants des centres moteurs élevés chez la Seiche que chez la Pieuvre.

5. Lobes optiques : centre d'analyse et de synthèse élevé.

La liste ci-après indique le pourcentage de ces différentes parties par rapport à la partie centrale du cerveau sans lobes optiques.

Nous énoncerons ici quelques résultats dégagés par nous et qui nous paraissent importants pour le problème que nous avons envisagé.

1. Les centres d'intégration supérieure sont très développés chez les Teuthoïdés Myopsidés et chez les Sépidés. Ces deux groupes ont donc atteint un haut degré d'évolution cérébrale. Ces centres sont par contre petits chez les Sépiolidés et chez les Teuthoïdés Œgopsidés, confirmant la position primitive de ce groupe parmi les Dibranchiaux. L'unité systématique des Sépioïdés a été souvent mise en doute. Nos chiffres confirment

(1) *Publ. Staz. Zool. Napoli*, 17, 1939, p. 3.

(2) *Symposia of the Society for experimental Biology*. IV. *Animal behaviour*, 1950.

(3) *Proc. Roy. Soc.*, B. 139, 1951.

qu'il existe en effet un hiatus très marqué entre les Seiches et les Sépioles.

Les valeurs fournies par les Octopodes sont assez basses. Il faut cependant attirer l'attention sur les différences entre les espèces considérées comme relativement primitives : *Argonauta* et *Bathypolypus* et les représentants du genre *Octopus*.

2. Le lobe frontal inférieur est bien développé chez tous les Octopodes, espèces rampantes, et particulièrement chez la forme abyssale : *Bathypolypus*.

3. Les lobes basaux, centres moteurs élevés au service du sens visuel, sont d'une uniformité frappante aussi bien chez les Octopodes que chez les Décapodes. Ils sont plus grands chez ces derniers, ce qui est en relation avec l'énorme développement des yeux et, en conséquence, des lobes optiques. En effet, chez les Décapodes, un seul lobe optique est plus grand que la partie centrale elle-même du cerveau. Notons aussi la réduction des lobes optique chez *Bathypolypus*.

4. Les centres d'intégration se forment tard dans l'ontogenèse comme le démontre la comparaison d'un jeune *Octopus* (longueur ventrale du manteau = 9 mm) et des Seiches d'un jour (longueur ventrale du manteau = 6,5 — 7 mm), avec des individus adultes.

Un Mémoire en préparation développera les résultats condensés ci-dessus.

Octopoda.

			L. vertical + L. front. sup.	L. front. inf.	Lobes basaux.	Masse sous-œsoph + L. buccal.	Lobe optique (1).
Octopodidæ.		*Octopus vulgaris*	9,43	2,96	21,40	66,21	61
		O. vulg. juv	7,89	3,37	31,66	56,99	80
		Octopus saluzzii	12,06	3,52	22,11	62,31	79
		Octopus unicirrhus	10,67	3,97	22,61	62,75	79
		Bathypolypus sponsalis	7,83	5,69	22,47	64,01	47
Argonautidæ.		*Argonauta argo*	7,63	1,23	26,21	64,93	104

Decapoda.

			L. vertical + L. front. sup.	L. front. inf.	Lobes basaux.	Masse sous-œsoph + L. buccal.	Lobe optique (1).
Sepioidea.		*Sepia officinalis*	16,54	0,93	29,88	52,65	91
		» *off. juv.*	10,67	0,91	40,43	47,99	113
		» *elegans*	20,44	0,79	28,69	50,18	148
		Rassia macrosoma	11,08	1,37	29,06	58,49	105
		Sepiola affinis	9,07	1,11	33,46	56,36	139
Teuthoidea.	Myopsida.	*Loligo vulgaris*	12,93	1,32	31,10	54,65	134
		Alloteuthis media	18,93	1,00	30,73	49,34	190
		» *subulata*	16,47	0,95	35,15	47,43	192
	OEgopsida.	*Illex coindeti*	9,12	0,99	29,11	60,78	136
		Todaropsis eblanæ	10,26	1,20	30,97	57,57	185

(1) Un lobe optique en pourcentage de la partie centrale du cerveau

GÉNÉTIQUE. — *Étude biométrique de la taille des œufs de* Drosophila melanogaster. Note (*) de Mme **Jacqueline Oksengorn-Proust**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'étude biométrique de la taille des œufs de *Drosophila melanogaster* a donné lieu en 1923, aux recherches de Warren ([1]). Il a montré que ce caractère dépendait de nombreux gènes, qu'il n'était pas affecté par les variations de certains facteurs du milieu, et qu'il n'existait aucune corrélation entre la taille des œufs et la taille des femelles, ainsi que leur âge. Gause a prouvé cependant que les mouches soumises à l'inanition pondaient des œufs plus petits que dans les conditions normales ([2]).

La comparaison de plusieurs souches de type sauvage conservées depuis longtemps au laboratoire nous a montré que, dans chacune d'elles, la taille des œufs restait sensiblement constante de génération en génération et que leur variabilité était faible. La différence entre deux de ces souches est parfois significative, comme dans le cas des races *Roulans* et *Oregon* caractérisées respectivement par

M (Moyenne).	σ^2.	σ.
$478 \pm 1,3\ \mu$	$172 \pm 24,5$	$13,1 \pm 0,92\ \mu$
$540 \pm 1,7\ \mu$	$288 \pm 41,1$	$16,8 \pm 1,18\ \mu$

dont la différence atteint $62 \pm 2,7\ \mu$.

Une étude semblable, portant sur des souches récemment capturées dans la nature, montre que chacune d'elles est caractérisée par une moyenne peu variable d'une génération à l'autre, mais que leur variance est en général supérieure à celle des souches conservées depuis longtemps au laboratoire, ce qui correspond, pour les premières, à une plus grande hétérogénéité génétique. Les différences entre ces souches peuvent être en rapport avec leur origine géographique.

La comparaison a porté sur deux séries de souches, les plus complètes que nous possédons : 18 souches de Drosophiles capturées en France dans des localités très éloignées l'une de l'autre, 14 souches prélevées au Japon de la même manière et envoyées par les bons soins du Docteur T. Imaizuma, de l'université de Kioto.

Le tableau ci-après donne les résultats des mesures.

(*) Séance du 15 mars 1954.

(1) *Genetics*, 9, 1924, p. 41-69.

(2) *Biolg. Zentralb.* 51, 1931, p. 211-218.

Souches françaises.	Moyenne μ.	Écart type μ.	Souches japonaises.	Moyenne μ.	Écart type μ.
Banyuls U	486±1,16	20±0,8	Tokio A	514±1,56	22±1,1
Banyuls E	490±1,2	21±0,9	Sendai	518±1,02	14±0,7
Perpignan C	492±1,22	17±0,7	Shimane	518±1,06	15±0,7
Roscoff	492±1,22	21±0,9	Fukuoka	534±1,7	24±1,2
Paris V[e]	494±1,3	23±0,9	Nishima	534±1,56	22±1,1
Franche-Comté	498±1,38	24±1,2	Yamanashi	540±1,67	24±1,2
Misy	500±1,42	25±1,3	Tokyo B	540±1,62	23±1,2
Challuz	502±0,64	11±0,4	Hiroshima	544±1,52	22±1,1
Blois	502±0,76	13±0,5	Sappona	544±1,32	19±0,9
Charolles	504±0,96	21±0,8	Kammuri jima	548±1,14	16±0,8
Beaulieu	504±0,88	15±0,6	Otanu	552±1,26	18±0,9
Fla	506±2,8	36±1,5	Nagasaky	554±1,5	22±1,1
Lyon	508±1,18	23±0,9	Tamashima	554±1,58	22±1,1
Vuillafans	508±2,8	36±1,5	Kochi	564±1,02	15±0,7
Amiens	508±1,22	21±0,9			
Perpignan	512±1,3	23±0,9			
Argelès	518±1,04	18±0,7			
Collioure	520±1,44	25±1,3			
Nombre d'œufs mesurés : 300 par race			Nombre d'œufs mesurés : 200 par race		
Moyenne générale.	502±0,33	24,4±0,2	Moyenne générale.	540±0,5	24,8±0,3

Dans chacune des deux séries, les souches ont été classées par taille moyenne croissante des œufs. En France comme au Japon, il n'y a aucune relation apparente entre les tailles moyennes et la distribution géographique, le plus grand nombre des populations ne s'écarte pas d'une façon significative de la moyenne générale. En revanche, il apparaît que, dans l'ensemble, les œufs des *Drosophila melanogaster* françaises ont une moyenne plus petite que ceux des *Drosophila melanogaster* japonaises; plus précisément : 16 sur 18 souches françaises ont des œufs dont la taille moyenne est inférieure à celle de toutes les souches japonaises, et 11 sur 14 souches japonaises des œufs dont la taille moyenne est supérieure à celle de toutes les souches françaises.

Des croisements pratiqués entre souches caractérisées par des œufs de taille moyenne différente, dont le détail sera donné ultérieurement, confirme le fait établi par Warren que la taille de l'œuf dépend de gènes multiples, probablement nombreux. Les résultats donnés plus haut montrent que ces gènes ne sont pas également distribués dans les populations de Drosophiles françaises et japonaises.

On sait que des races géographiques ont été reconnues et caractérisées génétiquement dans plusieurs espèces de Drosophiles, mais que *Drosophila melanogaster*, espèce semi-domestique, dont la distribution cosmopolite est certainement le fait de l'Homme, porte des caractères identiques en tous les points où elle a été rencontrée.

Les faits indiqués ci-dessus sont la première indication, dans cette espèce d'un phénomène de divergence génétique entre des populations qu'on a tout lieu de croire séparées depuis longtemps. Bien que ces différences aient été décelées jusqu'à présent par l'étude d'un seul caractère, il paraît légitime de supposer que celui-ci peut suffire à caractériser deux races géographiques.

BIOLOGIE MARINE. — *Modifications saisonnières des peuplements de l'horizon inférieur de la roche littorale.* Note de M. **Jacques Picard**, présentée par M. Louis Fage.

L'étude, poursuivie durant trois années successives, du « coralligène d'horizon inférieur de la roche littorale » m'a permis d'observer la constance de modifications saisonnières. Ces observations concernent des peuplements développés entre — 25 et 45 m sur les côtes de Provence : cap Caveau de Pomègues, île Maïre, île Riou, écueils des Impériaux, îlots des Conglus, écueils des Canonniers de la Ciotat, etc.

Durant les mois d'été, l'augmentation de la luminosité moyenne détermine une détérioration progressive du peuplement « coralligène » concrétionnant (Mélobésiées, Bryozoaires, etc.). Cette détérioration était extrêmement visible lors de plongées en scaphandre autonome que j'ai pu effectuer en compagnie du groupe Galerne à l'île Maïre au mois d'août : le peuplement en organismes concrétionnants vivants tombe très en dessous du taux de recouvrement de 100 %, beaucoup d'Algues calcaires sont plus ou moins décolorées, beaucoup d'espèces spécifiquement « coralligènes » sont en état de vie ralentie s'il s'agit d'exemplaires âgés, ou bien ne subissent aucun développement s'il s'agit d'exemplaires fixés au printemps précédent. A ce moment se fixent, sur les espaces morts des concrétions, les spores et les larves d'espèces « précoralligènes » non encroûtantes et moins exigeantes quant à la sciaphilie.

Au cours de l'automne, ces dernière espèces achèvent de se développer : ce sont essentiellement les Algues *Halimeda tuna*, *Udotea petiolata*, *Peyssonnelia squamaria*, *Peyssonnelia rubra*, des Bryozoaires du genre *Scrupocellaria*, etc. Il y a ainsi formation d'une strate modérément élevée qui diminue l'éclairement du substrat et va faciliter la reprise d'activité de la sous-strate encroûtante concrétionnante, et ceci d'autant mieux que les conditions estivales nuisibles à cette dernière ont cessé.

La lente reprise d'activité de cette sous-strate se poursuivra durant l'hiver. Simultanément, la strate modérément élevée prendra une grande importance, car le retour hivernal à une luminosité moyenne plus faible sera sans aucun effet sur la relative tolérance de ce peuplement « précoralligène ».

Au printemps, la sous-strate encroûtante « coralligène » aura atteint son optimum et envahi tout le substrat. De ce fait, la strate modérément élevée « précoralligène », en quelque sorte « étouffée » par sa base, va disparaître. C'est le moment de la reproduction de beaucoup d'espèces de la sous-strate « coralligène » : Bryozoaires en avril-mai d'après Gautier, *Alcyonium* (*Parerythropodium*) *coralloïdes* en juin d'après Bourdillon, etc. Mais le retour à une luminosité moyenne plus intense a déjà prononcé la condamnation des espèces de cette sous-strate « coralligène » : les spores et les larves émises au printemps subiront, après leur fixation, une très forte mortalité et les individus subsistants végéteront, sans s'accroître appréciablement, jusqu'à l'hiver suivant.

Le développement maximum de chacun des deux peuplements est donc nettement postérieur à la période optimale des conditions du milieu, alors que, par contre, le début de l'activité de chacun de ces peuplements coïncide avec cette période optimale des conditions du milieu.

Les deux peuplements « précoralligène » et « coralligène » ne sont pas obligatoirement impliqués dans un cycle saisonnier, le premier persistant toute l'année là où l'éclairement n'est jamais suffisamment diffus, le second persistant également toute l'année sous les surplombs et grottes, même très superficiels, ce qui exclut par ailleurs toute influence primordiale de la température. Le peuplement « précoralligène » précède, d'autre part, dans la quasi-totalité des cas, l'installation du peuplement « coralligène », beaucoup plus exigeant quant aux conditions de milieu : ceci semble dû au fait que la strate modérément élevée « précoralligène » crée, en dessous d'elle, des conditions de micromilieu particulièrement favorables à l'établissement d'une sous-strate « coralligène ». J'ai ainsi remarqué que les surfaces nues de blocs du « coralligène » profond retournés sur place par les filets des pêcheurs se recouvrent du peuplement « précoralligène », sous lequel s'installe, seulement ensuite, le peuplement « coralligène ». Par ailleurs, lorsque le « coralligène » est anciennement établi et non soumis à une détérioration saisonnière, il y a établissement d'une dominance en Invertébrés concrétionnants au détriment des Algues calcaires; ceci est très visible sur des fragments de corniches « coralligènes » concrétionnées draguées aux Canonniers de la Ciotat : la face supérieure des corniches subit les détériorations saisonnières et le concrétionnement est à dominance algale, alors que la face inférieure, toujours soumise à une très faible luminosité, montre un concrétionnement à dominance animale.

Il s'agit donc bien là de deux biocœnoses parfaitement distinctes, et non de modifications saisonnières d'une unique biocœnose comme c'est le cas pour les « faciès saisonniers » des associations végétales terrestres.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse du glutathion et du cystéinylglycocolle par les enzymes solubles du foie de Rat.* Note de M. **James W. Holleman**, présentée par M. Maurice Javillier.

Les enzymes solubles du foie de Rat catalysent la synthèse du glutathion à partir des acides aminés constituants, avec formation simultanée du dipeptide cystéinylglycocolle.

Dans leur étude de la synthèse enzymatique du glutathion par des extraits de poudre acétonique de foie de Pigeon, Snoke et Bloch [1] ont apporté plusieurs arguments en faveur de l'existence d'un stade intermédiaire représenté par le dipeptide γ-glutamylcystéine; ils ont au contraire écarté l'éventualité d'un passage par le cystéinylglycocolle. Nous rapportons aujourd'hui les constatations différentes que nous avons faites au cours d'expériences sur la synthèse peptidique.

Les foies de Rat sont broyés dans un homogénéiseur type Potter-Elvehjem, en présence d'une solution de phosphates alcalins et de sulfate de magnésium de pH 6,9 et de pression osmotique voisine de celle du contenu cellulaire. Les mitochondries et les microsomes sont éliminés par centrifugation et le liquide surnageant, contenant les enzymes solubles, est additionné d'adénosine-triphosphate (0,002 M), d'acide fumarique ou de glycérophosphate (0,01 M), et des différents acides aminés (0,004 M); la dilution finale du « suc cellulaire » est de 1/50. Après incubation à 37,5° C pendant des temps variables, on déprotéinise par l'acide trichloracétique à 10 %, on passe le filtrat sur colonne d'échangeur de cations (Permutite 50 ou Amberlite IR 120, tamis 160-180) et on déplace les acides aminés et peptides par l'ammoniaque 0,5 N; la solution obtenue est concentrée sous pression réduite, le résidu repris par l'eau et chromatographié sur papier dans les solvants butanol acétique et phénol (NH_3).

Après incubation pendant 40 à 60 mn en présence d'acide glutamique, de cystéine et de glycocolle, on voit apparaître sur les chromatogrammes :

1° une tache « anormale » de $R_F = 0{,}08$ à $0{,}10$ dans le butanol acétique et 0,05 dans le phénol (NH_3); après récupération et hydrolyse, on observe deux taches équivalentes de cystéine et de glycocolle; lorsque l'hydrolyse est précédée d'une désamination par l'acide nitreux, la tache de glycocolle apparaît seule : il s'agit donc du dipeptide cystéinylglycocolle;

2° une traînée fluorescente au niveau de la cystéine; après récupération et hydrolyse, le chromatogramme présente les trois taches de l'acide

(1) *J. Biol. Chem.*, 199, 1952, p. 407.

glutamique, de la cystéine et du glycocolle; il s'agit évidemment du glutathion.

Des observations analogues ont été faites après des incubations plus longues (180 mn). De même, en présence de cystéine et de glycocolle et en l'absence d'acide glutamique, on constate encore l'apparition de cystéinylglycocolle, mais non de glutathion, tandis qu'en présence de cystéine et d'acide glutamique seuls, il ne nous a pas été possible de déceler la formation de γ-glutamylcystéine. Enfin, nous avons vérifié que notre préparation enzymatique n'hydrolysait pas le glutathion.

Ces constatations conduisent à envisager la formation intermédiaire du dipeptide cystéinylglycocolle au cours de la synthèse du glutathion par les enzymes solubles du foie de Rat. Nos résultats sont différents de ceux de Snoke et Bloch, mais n'affectent nullement les conclusions de ces auteurs, car les conditions expérimentales ne sont pas du tout les mêmes dans les deux cas. Ces divergences font ressortir la complexité du problème de la synthèse biologique du glutathion.

PHYSIOLOGIE MICROBIENNE. — *Sur le mode d'action du benzimidazole sur la levure*. Note (*) de M. **Piotr P. Slonimski**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La synthèse adaptative des enzymes respiratoires par la levure non proliférante et la croissance de la levure sont inhibées de façon analogue par le benzimidazole. La paroi cellulaire est imperméable à la molécule dissociée de l'inhibiteur. L'inhibition est levée par l'abaissement du pH qui provoque la libération de l'inhibiteur fixé par les cellules. Les purines sont sans action.

On sait depuis une dizaine d'années que le benzimidazole (BZI) est un puissant inhibiteur de plusieurs processus physiologiques. Il inhibe la croissance de diverses bactéries ([1]), ([2]), de la levure ([1]), des virus ([3]), arrête la biosynthèse de la nitratase ([4]), le développement des œufs de Grenouille ([5]) et provoque l'anesthésie chez le Chien ([1]). A la suite des travaux de D. W. Wolley ([1]) et de I. M. Klotz et M. Mellody ([2]), on admet généralement que le BZI agit principalement en tant qu'antimétabolite en se substituant dans le métabolisme à ses analogues structuraux normaux, l'adénine ou la guanine. Cette hypothèse

---

(*) Séance du 15 mars 1954.

([1]) *J. Biol. Chem.*, 152, 1944, p. 225.

([2]) *J. Bacter.*, 56, 1948, p. 253.

([3]) R. L. Thompson et al., *J. Immunol.*, 65, 1950, p. 529.

([4]) M. R. Pollock, *IVe Intern. Congr. Microbiol. Copenhague*, 1947, p. 371.

([5]) J. Brachet, *Cold Spring Harbor Symp.*, 12, 1947, p. 18.

est fondée sur la grande ressemblance structurale entre le BZI et les purines, d'une part, et, d'autre part, sur des observations d'après lesquelles le sulfate d'adénine ou le chlorhydrate de guanine suppriment compétitivement l'inhibition de la croissance de la levure produite par le BZI [1].

Au cours de recherches poursuivies sur le rôle des acides nucléiques dans l'adaptation enzymatique, nous avons étudié l'action du BZI. Les résultats de cette étude se sont montrés contraires à l'interprétation « antimétabolique » et il nous a paru utile de reprendre les expériences qui sont à la base de cette hypothèse [1].

Adaptation respiratoire de la levure. (*Saccharomyces cervisiæ*, souche diploide « Yeast Foam »). Elle consiste dans la synthèse, induite par l'O_2, des enzymes respiratoires (cytochrome oxydase, cytochromes *a*, *b* et *c*, *cf* [6]) et a été suivie sur des suspensions de cellules non-proliférantes, en absence d'azote exogène.

Le BZI inhibe cette adaptation. A pH 6,3 la concentration du BZI qui produit une inhibition de 50 % est de 3.10^{-3} M, et le degré d'inhibition est une fonction linéaire de la concentration. Le degré d'inhibition dépend du pH du milieu, et les deux courbes, celle de l'inhibition en fonction du pH et celle de la dissociation du BZI (mesurée par électrotitration) en fonction du pH sont superposables. Enfin, l'inhibition peut être totalement reversée plusieurs heures après sont établissement : il suffit d'abaisser le pH á 4 (ce qui n'influe pas sur la vitesse de l'adaptation du témoin) pour que la synthèse de la cytochrome oxydase reprenne. Cependant l'adénine ou la guanine sont sans effet sur l'inhibition provoquée par le BZI. Il résulte de l'ensemble de ces observations que seule la molécule non ionisé de BZI (pK'_{A_1} 5,3) est active. Une interprétation simple s'impose, celle de la non perméabilité de la paroi cellulaire à la molécule chargée. Les dosages spectrophotométriques du BZI restant dans la solution montrent qu'il en est bien ainsi : la levure retient au moins dix fois plus d'inhibiteur à pH 8 qu'à pH 3; l'inhibiteur, retenu par les cellules à pH élevé, en est libéré immédiatement après l'abaissement du pH.

Croissance de la levure. — Elle a été suivie dans le milieu synthétique de Woolley [1]. Les résultats sont tout à fait semblables à ceux relatifs à l'adaptation respiratoire. Les ions H^+ sont antagonistes de l'action du BZI, et les purines sont sans effet sur l'inhibition. Il est cependant facile de reproduire les réversions obtenues originellement avec les sels des purines [1]. Il suffit pour cela d'employer un milieu dont le pouvoir tampon est très faible et un sel *acide* d'adénine, par exemple. Ce n'est cependant pas l'adénine qui agit : en effet l'addition de HCl produit le même résultat.

Les résultats de quelques expériences sont donnés par le tableau.

---

(6) P. Slonimski, *Formation des enzymes respiratoires chez la levure*, 1953, Masson, Paris.

Action du benzimidazole (BZI) *sur l'adaptation respiratoire de la levure.*

Suspension additionnée de (*).	pH. initial.	Vitesse d'adaptation — $mm^3\ O_2/h^2/mg$ ps.	inhibition (%).
—	6,35	15,2	—
HCl	3,85	16,0	—
Adénine SO_4 5,5	6,30	17,7	—
BZI 6,9	6,38	2,0	87
BZI 6,9 + HCl	3,95	15,8	1
BZI 6,9 + adénine SO_4 5,5	6,30	2,9	84

Action du benzimidazole (BZI) *sur la croissance de la levure.*

Milieu additionné de (*).	pH. initial.	Croissance après 30 h — mg ps/cm^3.	inhibition (%)
(1) —	6,90	1,29	—
(2) tampon maléate 0,1 M	6,98	1,31	—
(1) + BZI 5,2	6,60	0,03	98
(2) + BZI 5,2	6,82	0,01	99
(1) + BZI 5,2 + adénine SO_4 2,5 *acide*	5,90	0,77	40
(1) + BZI 5,2 + HCl	5,08	1,06	18
(2) + BZI 5,2 + adénine SO_4 2,5	6,89	0,01	99
(2) + BZI 5,2 + guanine HCl 0,5	6,64	0,03	98

(*) Sauf dans le cas du maléate, les chiffres indiquent la concentration $\times 10^{-3}$ M.

L'analyse des données de la littérature montre que les seuls résultats susceptibles d'appuyer l'hypothèse « antimétabolique » du mode d'action du BZI (1), (2) ne résistent pas à la critique. Ils sont, en effet, explicables par l'action non spécifique de l'abaissement du pH dû à l'emploi des sels acides d'aminopurines (1) ou de l'acide nucléique (2). Il nous semble donc permis de conclure qu'aucune preuve expérimentale n'a été jusqu'à présent apportée en faveur de l'hypothèse antimétabolique. Le véritable mode d'action du benzimidazole demeure inconnu.

IMMUNOLOGIE. — *Les premiers résultats de la vaccination antiaphteuse au Brésil par la méthode de André Thomas*. Note (*) de MM. **Celso Rodrigues** et **Eudoro Villela**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons appliqué au veau métis Zébu la méthode de André Thomas pour la production d'une grande quantité du virus de la fièvre aphteuse avec prélèvement du virus d'embryome au stade IA. Les vaccins monovalents et trivalents, soit liquides, soit lyophilisés préparés, avec ce virus d'embryome, protègent efficacement les bovins contre la fièvre aphteuse.

(*) Séance du 15 mars 1954.

La démonstration de la production en grande quantité du virus de la fièvre aphteuse par culture sur embryome électif développé chez la Vache ([1]), de même que la démonstration de la vaccination antiaphteuse à partir du virus ainsi obtenu, ont été établies au Brésil en 1951, à titre expérimental par André Thomas sous l'égide de l'Institut de Biophysique (Professeur Carlos Chagas) et du Laboratoire de la fièvre aphteuse de l'État (Docteur Cid Tavora). La vaccination antiaphteuse a été entreprise dans la nature, par ce procédé, en 1953, à la suite d'une nouvelle mise au point permettant d'individualiser le stade optimum de prélèvement du virus aphteux d'embryome, pour la préparation des vaccins (*stade précoce* I A) ([2]).

1. *Production du virus aphteux.* — Nous avons appliqué systématiquement à des veaux métis Zébu, la méthode de culture du virus aphteux sur embryome électif géant. Dans de telles conditions, une implantation sous-cutanée correspondant à 2,5 kg. de pulpe de tissus épithéliaux de fœtus Zébu, nous permet d'obtenir, chez le Veau de 80 kg en moyenne, dans un délai de trois jours et demi environ, 4 000 g de matière virulente brute par animal (52 implantations). Nous confirmons que ce virus atteint, dans les conditions normales, un taux de virulence de 10^{-6} au stade IA, par titrage sur langue de veau métis Zébu, et un bon pouvoir antigénique; il est bactériologiquement aseptique. Nous produisons de la sorte les variétés O, A et C sans modification de leur spécificité.

2. *Vaccination antiaphteuse.* — Les vaccinations ont porté sur deux types de vaccins préparés avec le virus d'embryome. D'une part, des vaccins du type Waldmann monovalents et trivalents (O, A, C), dans lesquels les virus (0,15 g par variante) sont adsorbés sur alumine puis atténués par la formaldéhyde (0,2 $^0/_{00}$); la dose vaccinante est de 5 cm^3 par voie sous-cutanée. D'autre part, des vaccins secs monovalents et trivalents du type André Thomas, où l'extrait virulent (0,15 g par variante) est lyophilisé après atténuation; la dose vaccinante se dissout instantanément avant l'emploi dans 2 à 5 cm^3 d'eau distillée, elle est injectée par voie sous-cutanée. L'immunisation dure une quinzaine de jours, comme dans les conditions classiques.

Les vaccinations ont été faites au laboratoire et dans la nature. Au laboratoire, l'immunité des bovins vaccinés par les vaccins à l'alumine ou par les vaccins secs a été éprouvée par injection dans la muqueuse linguale en deux points, de virus très virulents provenant d'aphtes (souches O, A, C, de l'Institut de Biologie animale); des bovins témoins non vaccinés ont subi la même épreuve. Nous avons fait cinq séries d'expériences de vacci-

([1]) J.-A. THOMAS, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 518.
([2]) J.-A. THOMAS, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1186.

nation selon diverses modalités. Dans l'ensemble, l'immunité des animaux vaccinés a été satisfaisante. Signalons, notamment, que dans une de nos séries avec le vaccin sec trivalent, les bovins vaccinés ont résisté à des épreuves aussi extraordinairement sévères que l'injection intralinguale de 100 000 doses infectieuses; ils ont présenté une maladie atténuée et se sont rétablis rapidement (sauf dans le cas d'un animal atteint de dyssenterie). Les trois témoins de cette série ont fait une fièvre aphteuse généralisée grave (virus A et O), ou mortelle en 36 h (virus C).

Nous résumons, dans cette Note, notre première campagne de vaccination antiaphteuse dans la nature, nous réservant de publier ultérieurement l'ensemble détaillé des résultats de nos autres campagnes. Dans un élevage de 3 200 bovins, dans l'État de Mato Grosso, 2 000 têtes ont été vaccinées par le vaccin trivalent à l'alumine fait avec le virus d'embryome, tandis que 1200 têtes ne recevaient aucune vaccination. Après un délai de 15 à 17 jours, 900 têtes provenant d'une région où sévissait la fièvre aphteuse, et dont beaucoup étaient déjà atteintes ont été introduites dans cet élevage. Quelques jours après, la fièvre aphteuse a commencé à se déclarer chez des animaux du lot non vacciné; la vaccination a été pratiquée alors chez les animaux encore indemnes parmi les témoins, ce qui a limité les dégâts. *Le résultat final est que pas une des* 2 000 *têtes vaccinées en temps opportun et laissées dans les conditions d'infection naturelle n'a eu la fièvre aphteuse.* Il s'agissait d'une infection à virus C d'après vérification faite par l'Institut Biologique de São Paulo (Docteur Adolpho Penha).

Le virus aphteux d'embryome, prélevé au stade I A, nous permet donc de préparer dans des conditions de rendement, de simplicité et de sûreté biologique qui dépassent de loin celles des méthodes classiques, des vaccins antiaphteux monovalents et trivalents, soit liquides et adsorbés sur alumine, soit secs, qui laissent prévoir une protection efficace des bovins contre la fièvre aphteuse.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 26 février 1951.)

Note présentée le même jour, de MM. *Henry Gault* et *Jacques Champion*, Synthèses de dérivés imidiques et amidique cycliques de la série succinique :

Page 851, 7e ligne et page 852, 16e et 22e ligne, *au lieu de* ester Δ-2 méthyl-2 pyrrolidone-5 carboxylique-3, *lire* ester Δ-2 méthyl-2 pyrrolone-5 carboxylique-3.

(*Comptes rendus* du 4 janvier 1954.)

Note présentée le 21 décembre 1953, de Mlle *Michèle Neuilly*, Sur la multiplicité des bandes d'absorption infrarouge d'alcools et d'acides aliphatiques provoquée par le passage de l'état liquide à l'état solide :

Page 65, 2e ligne du titre, *au lieu de* passage de l'état solide à l'état liquide, *lire* passage de l'état liquide à l'état solide.

(*Comptes rendus* du 15 février 1954.)

Note présentée le 8 février 1954, de MM. *Frédéric Montariol, Robert Reich, Philippe Albert* et *Georges Chaudron*, Sur l'application de la méthode de la zone fondue pour obtenir une purification très poussée de l'aluminium :

Page 817, 5e ligne, *au lieu de* 20° C, *lire* — 20° C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1954.

(*suite et fin*).

Koninklijk Nederlands meteorologisch institut 1854-1954. S. Gravenhage, Staatsdrukkerij en Uitgeverijbedrijf, 1954; 1 vol. 27 cm.

Consiglio nazionale delle ricerche. XXXII. Fiera di Milano, Campionaria internazionale. *Journées de la science*, 4e *session*, *Milan* 12-17 *avril* 1954. *Symposium d'électronique et télévision*, organisé par le Conseil national des recherches d'Italie à l'occasion de la XXXIIe Foire de Milan. *Programme préliminaire*. Roma, Consiglio nazionale *delle ricerche*, 1954; 1 fasc. 21 cm.

Du pithécanthrope à l'homme actuel, par LÉON MORET. Extrait du *Bulletin* n° 230-231-232 de la *Société dauphinoise d'ethnologie et d'archéologie*. Grenoble, Imprimerie F. Eymond, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Quelques rencontres de la géologie avec les sciences physiques et chimiques, par LÉON MORET. Extrait de la *Revue savoisienne*, 2e sem., 1952; 1 fasc. 24 cm.

Deux précurseurs méconnus de la géologie alpine : Déodat Dolomieu, père des Dolomites (1750-1801) *et Louis Rendu, ancêtre de la glaciologie* (1789-1859), par LÉON MORET. Extrait des *Travaux du laboratoire de géologie de l'Université de Grenoble*. T. XXX, 1952; 1 fasc. 25 cm.

Association française de normalisation. *Document didactique sur les tolérances et ajustements*. Paris, AFFNOR, 1953; 1 fasc. 27 cm.

Aufgaben und Lehrsätze aus der analysis, von GEORGE PÓLYA und G. SZEGÖ. Erster und Zweiter Band. Zweite Auflage. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag, 1954; 2 vol. 23,5 cm.

Université Saint-Joseph-de-Beyrouth. *La flore du Djebel Druze*, par PAUL MOUTERDE. Ouvrage publié avec le concours de l'UNESCO au titre du Comité consultatif de recherches sur la zone aride. Paris, Paul Lechevalier, 1953; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. Humbert).

La ramie. Études morphologique et taxonomique en vue de la sélection, par H. RABÉCHAULT. Colombes, J. Desseaux, 1951; 1 vol. 27 cm (présenté par M. H. Humbert).

Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. *Essai sur la convection naturelle*, par PIERRE VERNOTTE. Paris, Service de documentation et d'information technique de l'aéronautique, 1953; 1 vol. 27 cm.

Sylvestre-François Lacroix (1765-1843), *mathématicien, professeur et historien des sciences*, par RENÉ TATON, in *Actes du Septième Congrès international d'histoire des sciences*, Jérusalem, août 1953; 1 feuillet 24 cm.

Jubilé scientifique de Louis Fage, membre de l'Institut, professeur au Muséum national d'histoire naturelle et à l'Institut océanographique, *célébré au Muséum le* 27 *octobre* 1953. Abbeville, Imprimerie F. Paillart, 1954; 1 fasc. 23,5 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 MARS 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Perte de charge due au ressaut dans une galerie en écoulement plan*. Note de M. **Léopold Escande**.

Expression générale de la perte de charge due au phénomène du ressaut, avec veine noyée ou dénoyée, à l'intérieur d'un tunnel sous pression, en écoulement plan.

1. Entre deux sections droites S_1 et S_2, à l'intérieur d'une galerie, un ressaut sépare un courant torrentiel amont, de vitesse U_1, de hauteur h_1, surmonté d'une zone tourbillonnaire, de hauteur $h'-h_1$, puis d'air à une pression y_1, et un courant aval de vitesse U_2, remplissant la galerie sur toute sa hauteur h_2 et soumettant le plafond a une pression y_2 (*fig.* 1).

Nous étudions le cas du phénomène plan; nous appelons q le débit par unité de largeur et y la différence de pression y_2-y_1; nous supposons négligeable l'influence de la répartition des vitesses dans les courants amont ou aval.

L'équation de continuité s'écrit

$$q = U_1 h_1 = U_2 h_2 \tag{1}$$

Le théorème d'Euler, appliqué entre S_1 et S_2 donne

$$\frac{\varpi}{g} q(U_2-U_1) = \varpi\left(y_1+\frac{h'}{2}\right)h' + \varpi y_1(h_2-h') - \varpi\left(y_2+\frac{h_2}{2}\right)h_2$$

ou

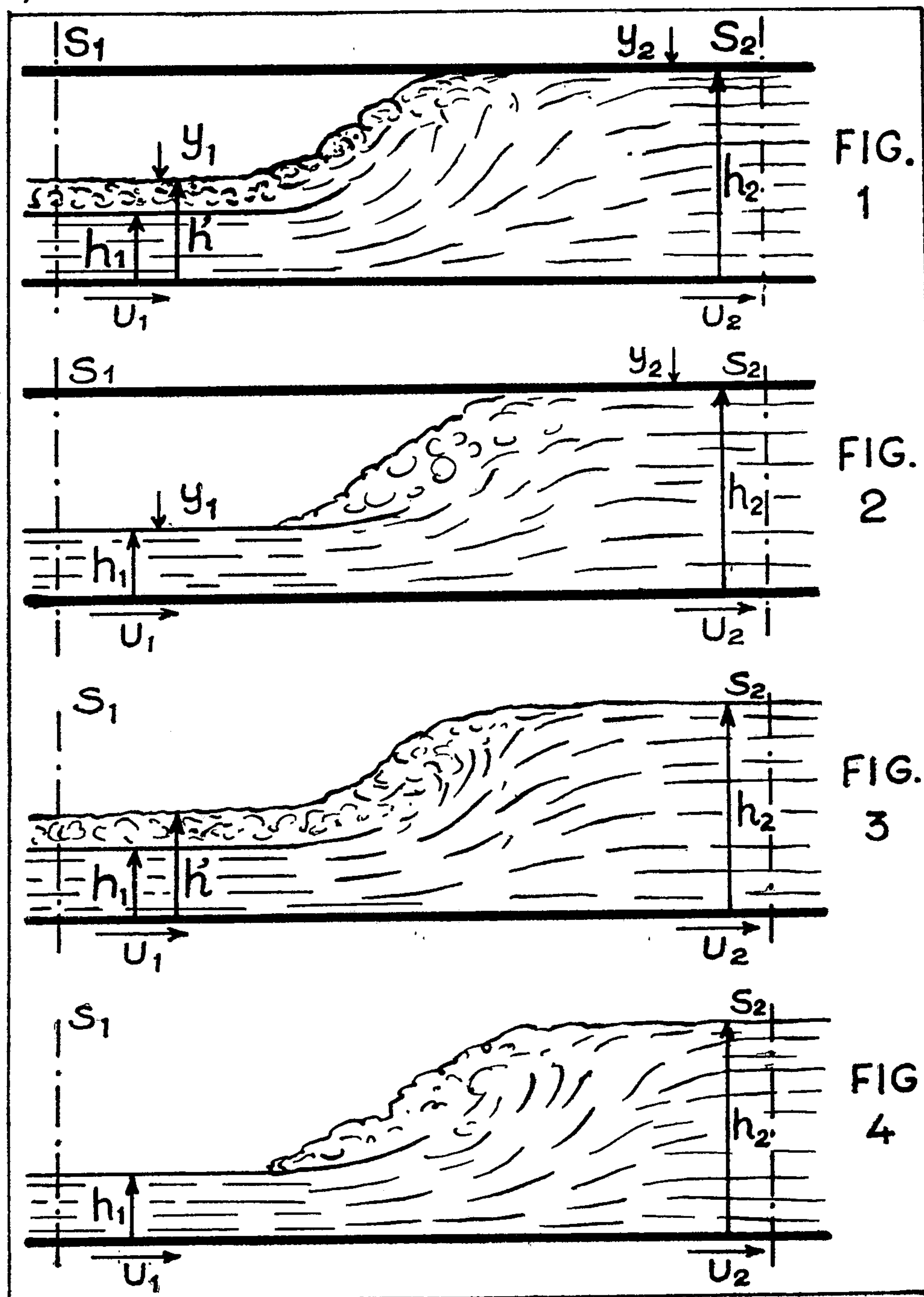
$$\frac{q^2}{g} = \frac{h_1 h_2}{h_2-h_1}\left[\frac{h_2^2-h'^2}{2}+h_2 y\right] \tag{2}$$

La perte de charge a pour valeur

$$\xi = \left(h'+y_1+\frac{U_1^2}{2g}\right) - \left(h_2+y_2+\frac{U_2^2}{2g}\right),$$

$$\xi = \frac{U_1^2-U_2^2}{2g} + h' - h_2 - y, \tag{3}$$

$$\xi = \frac{(U_1-U_2)^2}{2g} + \frac{U_1 U_2 - U_2^2}{g} + h' - h_2 - y. \tag{4}$$



De (1) et (2) on déduit

$$\frac{U_1^2 - U_2^2}{2g} = \frac{q^2}{g}\,\frac{h_2^2 - h_1^2}{2h_1^2 h_2^2} = \frac{h_1 + h_2}{2h_1 h_2}\left[\frac{h_2^2 - h'^2}{2} + h_2 y\right], \tag{5}$$

$$\frac{U_1 U_2 - U_2^2}{g} = \frac{q^2}{g}\,\frac{h_2 - h_1}{h_1 h_2^2} = \frac{h_2^2 - h'^2}{2h_2} + y. \tag{6}$$

Compte tenu de (5) et (6), les relations (3) et (4) donnent les expressions définitives

(7) $$\xi = (h_2 - h')\left[\frac{(h_2 + h_1)(h_2 + h')}{4h_1h_2} - 1\right] + \frac{(h_2 - h_1)y}{2h_1},$$

(8) $$\xi = \frac{(U_1 - U_2)^2}{2g} - \frac{(h_2 - h')^2}{2h_2}.$$

2. Dans le cas le plus fréquent où le courant torrentiel amont est dénoyé (*fig.* 2) on a $h' = h_1$ et les relations précédentes deviennent :

(9) $$\xi = \frac{(h_2 - h_1)^3}{4h_1h_2} + \frac{y(h_2 - h_1)}{2h_1}$$

(10) $$\xi = \frac{(U_1 - U_2)^2}{2g} - \frac{(h_2 - h_1)^2}{2h_2}.$$

3. On remarque que si l'on fait $y = 0$ dans les relations (7) et (8) on retrouve les formules que nous avons données ([1]) pour la perte de charge due au ressaut d'une veine noyée dans un canal découvert (*fig.* 3).
(8) n'étant pas modifiée et (7) devenant :

(11) $$\xi = (h_2 - h')\left[\frac{(h_2 + h_1)(h_2 + h')}{4h_1h_2} - 1\right].$$

4. De même, en faisant $y = 0$ dans les relations (9) et (10) on aboutit aux formules classiques de la perte de charge due au ressaut dans un canal découvert (*fig.* 4); l'expression (10) demeure inchangée et (9) devient

(12) $$\xi = \frac{(h_2 - h_1)^3}{4h_1h_2}.$$

ASTROPHYSIQUE. — *Magnitude et albedo visuels de la planète Mercure (rectificatif)*. Note de M. **André Danjon**.

M. Gerard P. Kuiper me fait remarquer que l'expression de la magnitude visuelle de Mercure en fonction de l'angle de phase, que j'ai publiée en 1948 ([1]), ([2]) ne correspond pas aux observations dont j'ai donné le détail dans ([2]), ni aux résidus *o-c*. Vérification faite, cette formule a été altérée par une erreur de transcription affectant principalement le coefficient du terme du second degré. Il faut lire (en corrigeant en outre une faute d'impression) :

$$m_{☿} = -0{,}21 + 3{,}80\left(\frac{\lambda}{100}\right) - 2{,}73\left(\frac{\lambda}{100}\right)^2 + 2{,}00\left(\frac{\lambda}{100}\right)^3 \qquad (\text{pour } r = \Delta = 1),$$

l'angle de phase λ étant exprimé en degrés.

([1]) *Revue Générale de l'Hydraulique*, janvier à juin 1938 et janvier à juin 1939.

([1]) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 652.
([2]) *Bull. Astr.*, 14, 1949, p. 315.

La formule ayant été correctement utilisée au cours des calculs, les valeurs des résidus doivent être conservées sans changement, ainsi que la valeur corrigée de l'albedo visuel de Mercure (0,055) que j'ai donnée en 1950 ([3]), ([4]), à la suite d'une nouvelle détermination de la magnitude du Soleil.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie de la deuxième édition revue et corrigée de son Ouvrage : *Théorie générale des particules à spin* (*Méthode de fusion*).

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Roger Heim** :

Union internationale des sciences biologiques. *Série B* (*Colloques*), n[os] 12, 13, 14, 17, 18.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Les filtres électriques.* Série de monographies publiées sous la direction de Pierre David : 1° *Les filtres électriques; généralités,* par Pierre David ; 2° *Les lignes à retard et leur utilisation,* par Gaston Potier ; 3° *Les régimes transitoires dans les réseaux électriques,* par Paul Poincelot ; 4° *Les filtres à cristaux piézo-électriques,* par D. Indjoudjian et P. Andrieux.

2° *Les Conférences du Palais de la Découverte.* Série A, n[os] 189, 190 ; Série D, n° 25.

3° Jean Torlais. *Ce que la Biologie et la Médecine doivent à l'Abbé Nollet.*

4° Oregon State system of higher education. Condon Lectures : *Evolution and Geography. An essay on historical biogeography with special reference to mammals,* by George Gaylord Simpson.

5° *Quelques problèmes pédologiques de mise en valeur des sols du delta central nigérien* (*Soudan français*), par G. Aubert.

6° Archives néerlandaises de Zoologie. *Volume jubilaire dédié à J. A. Bierens de Haan à l'occasion de son soixante-dixième anniversaire.*

7° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Institut d'informations scientifiques. *Referativny Journal. Matematika* n[os] 1-3.

Il signale également des feuillets polycopiés :

Union internationale de physique pure et appliquée. *Questions financières.* — *Informations reçues de la Société Norvégienne de Physique* (*Norsk Fysisk Selskap*).

([3]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1011.
([4]) *Bull. Astr.*, 15, 1950, p. 105.

CALCUL FONCTIONNEL. — *Sur les opérateurs normaux maximaux dans l'espace hilbertien séparable et complet. Notion de « lieu » et ses propriétés.* Note de M. **Otton Martin Nikodým**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

La notion de « lieu » plus générale que celle introduite par l'auteur [1] est définie, et la théorie de mesurabilité de leurs ensembles est esquissée. Un exemple, concernant les ensembles sur le plan complexe, et un autre formé de sous-espaces fermés de l'espace hilbertien est étudié, en vue d'applications aux opérateurs normaux.

1. Dans le Mémoire *Un nouvel appareil mathématique pour la Théorie des Quanta* [2], nous avons montré des avantages de la notion de la tribu d'espaces et de notions dérivées de celle-là pour l'étude des opérateurs self-adjoints. Nous allons faire de même pour les opérateurs normaux. En ce qui concerne la terminologie et les notations, nous nous référons à notre Note [1], ou au Mémoire cité.

2. Par un *opérateur normal* (op. norm.) N dans l'espace hilbertien $\mathfrak{H}$ nous entendons un opérateur $H+iK$ où H, K sont des opérateurs self-adjoints et permutables.

Par le *quartier* $Q=Q(\alpha;\beta)$ généralisé du plan complexe $P(-\infty\leqq\alpha,\beta\leqq+\infty)$ nous entendons l'ensemble des points $z=x+iy$ où $x\leqq\alpha$, $y\leqq\beta$. Le théorème spectral pour N peut être énoncé de la manière suivante : *Il existe une fonction (unique) $s=s(Q(\alpha;\beta))$, définie pour tous les Q et dont les valeurs sont des espaces (esp.), telle que :* 1° *tous les espaces $s(Q)$ sont compatibles;* 2° $s(\emptyset)=s(\vec{O})=0$, $s(P)=\mathfrak{H}=1$; 3° $Q_1\subseteq Q_2$ *entraîne* $s(Q_1)\subseteq s(Q_2)$; 4° *si* $\alpha_1\geqq\alpha_2\geqq\ldots\to\alpha_0$ *et* $\beta_1\geqq\beta_2\geqq\ldots\to\beta_0$, *on a* $\Pi_{n=1}^{\infty}s(Q(\alpha_n;\beta_n))=s(Q(\alpha_0;\beta_0))$; 5° *si* $\alpha_1\leqq\alpha_2\leqq\ldots\to+\infty$ *et* $\beta_1\leqq\beta_2\leqq\ldots\to+\infty$, *on a* $\Sigma_{n=1}^{\infty}s(Q(\alpha_n;\beta_n))=1$; *et, quel que soit le vecteur X dans le domaine* $\mathbf{D}N$ *de N, on a* $NX=\iint_P z\,d(\mathbf{P}_z X)$ *où* $z=x+iy$ *et où l'intégrale est une sorte de celle de Radon basée sur la mesure vectorielle* $\vec{\mu}(E)$ *dénombrablement additive (d. a.) sur les sous-ensembles boréliens de P et définie par* $\vec{\mu}(Q)=$ *projection de X sur $s(Q)$. Nous appelons* $s(Q)$ échelle spectrale double de N.

3. Soit (B) une *tribu abstraite*, c'est-à-dire, un lattice distributif et complémentaire, possédant le zéro 0 et l'unité 1. Par *base de* (B) nous entendons un sous-ensemble B_0 de B tel que : α. $0,1\in B_0$; β. a, $b\in B_0$ entraîne $a.b\in B_0$; γ. tout élément de B est somme d'un nombre fini d'éléments de B_0.

Les éléments de B_0 seront appelés *briques*. Par une *suite descendante* (s. d.) nous entendons toute suite infinie $\{a_n\}=(a_1\geqq a_2\geqq\ldots)$ de briques, $\{a_n\}\leqq\{b_n\}$ va

(1) *Comptes rendus*, **244**, 1943, p. 522.
(2) *Ann. Inst. H. Poincaré*, **11**, 1949, p. 49-122.

signifier que pour tout n il existe m tel que $a_n \leqq b_m$. Deux s. d. $\{a_n\}$, $\{b_n\}$ sont dites *équivalentes*, $\{a_n\} \sim \{b_n\}$, lorsque $\{a_n\} \leqq \{b_n\}$ et $\{b_n\} \leqq \{a_n\}$. Par *suite descendante minimale* nous entendons $\{a_n\}$ telle que, si $\{b_n\} \leqq \{a_n\}$, on a ou $\{b_n\} \sim (0, 0, \ldots)$ ou bien $\{b_n\} \sim \{a_n\}$. Par un *lieu* nous entendons toute classe saturée de suites descendantes minimales équivalentes deux à deux; elles s'appelleront *représentantes du lieu*. (Cette notion diffère de celle étudiée dans le Mémoire cité et elle est beaucoup plus générale.)

4. *Exemple*. — Un *rectangle* généralisé du plan P est défini comme un ensemble $R = R(\alpha, \beta; \alpha', \beta') = \{x + iy \mid \alpha < x \leqq \beta, \alpha' < y \leqq \beta'\}$ et une *figure* f comme union finie de rectangles. Les figures f font une tribu (F) dont la base F_0 est composée des R. On voit qu'en tout point z du plan P il y a quatre lieux différents, appelés *voisins* (mais il y a aussi des lieux à « l'infini »); z s'appellera *leur sommet*.

5. *Exemple*. — Considérons, d'une manière générale, une fonction $s(Q)$ définie pour tout quartier Q et satisfaisant aux conditions 1°, 2° et 3° de 2. $s(Q)$ se laisse étendre aux figures f de manière qu'on ait $s(f \cup g) = s(f) + s(g)$, $s(\text{co} f) = \text{co}\, s(f)$ où $\text{co} f = P - f$. Les $s(f)$ font une tribu (s) d'espaces dont les briques $s(R)$ constituent la base s_0 de (s). Il y a une correspondance biunivoque $\mathbf{A}^{-1}$ entre les lieux σ de s_0 et des lieux τ de F_0, mais il peut se faire qu'à un lieu de F_0 ne corresponde rien. Si E est un ensemble de lieux de F_0, nous définissons $\mathbf{A}(E)$ comme l'ensemble de tous les s_0-lieux dont les correspondants appartiennent à E.

6. Reprenons la tribu générale (B) de 3 et, supposons qu'elle soit plongée, par un isomorphisme, dans une tribu (G) dénombrablement additive admettant une mesure $\mu(e) \geqq 0$ qui soit dénombrablement additive et *effective*, c'est-à-dire, $\mu(e) = 0$ entraîne $e = 0$. Il en résulte que (G) est complètement additive. Les sommes dénombrables L de briques seront appelé *couvertures*. Nous dirons qu'une brique *a couvre le* B_0*-lieu* ξ, s'il existe un représentant $a \geqq a, \geqq \ldots$ de ξ, et que L est une *couverture de l'ensemble* X *de lieux*, lorsque pour chaque $\xi \in X$ il existe une brique a couvrant ξ et telle que $a \subseteq L$. Par *enveloppe extérieure* $[X]^*$ *de* X nous entendrons le produit de toutes les couvertures de X, et, par son *enveloppe intérieure* $[X]_*$, l'élément $1 - [\text{co} X]^*$ où $\text{co} X = V - X$ et V est l'ensemble de tous les lieux.

On a $[X]_* \leqq [X]^*$. Si $[X]_* = [X]^*$, l'ensemble X s'appellera *mesurable* et $[X] = [X]_* = [X]^*$ *son enveloppe*. Nous avons prouvé qu'il existe une suite, infinie dénombrable L_n de couverture de X telle que $[X]^* = \pi_n L_n$. Admettons les hypothèses suivantes : *Hyp. I*. Pour tout X, si L, M sont des couvertures de X et $\text{co} X$ respectivement, on a $L + M = 1$; *Hyp. II*. Si Y est l'ensemble de tous les lieux couverts par une brique a, l'élément $\text{co}\, a = 1 - a$ est une couverture de $\text{co}\, Y$. Ceci admis, on prouve que, si X est mesurable, il en est de même pour $\text{co} X$; l'union dénombrable d'ensembles mesurables est aussi mesurable et, chaque Y (voir plus haut) est mesurable. De plus on a $[\text{co} X] = \text{co} [X]$,

$\bigcup_{n=1}^{\infty} X_n] = \Sigma_{n=1}^{\infty} [X_n]$. Si l'on définit $\mu(X) = \lim \mu(L_n)$ où $[X] = \Pi_{n=1}^{\infty} L_n$ (les L_n étant des couvertures de X) on trouve que la mesure μ est dénombrablement additive sur la tribu dénombrablement additive des ensembles mesurables de lieux. L'égalité $X = Y$ est définie par $[X] = [Y]$; X s'appelle *ensemble nul* si, $[X] = 0$ et, ceci équivaut à $\mu(X) = 0$. Nous considérerons les fonctions $f(\xi)$ du lieu ξ et dont les valeurs sont des nombres complexes. La *mesurabilité* de $f(\xi)$, l'intégrale de Fréchet $\int_X f(\xi)\, d\mu$ et les fonctions de μ-carré sommable se définissent d'une manière usuelle. Les dernières constituent un espace hilbertien séparable et complet. Ceci sera appliqué aux opérateurs normaux.

GÉOMÉTRIE. — *Sur une représentation du champ unitaire.*

Note de M. **Jean Hély**, présentée par M. Joseph Pérès.

On substitue aux équations d'Einstein un système d'équations explicites, en partie analogues et en partie identiques.
Relations avec les équations de L. de Broglie-A. Proca.

Donnons-nous un tenseur g_{ik} symétrique et considérons une connexion affine non symétrique

$$\Gamma^i_{kl} = \left\{ {i \atop kl} \right\} + G^i_{kl},$$

où $\left\{ {i \atop kl} \right\}$ sont les coefficients de la connexion riemannienne de g_{ik} et G^i_{kl} un tenseur, et substituons aux équations d'Einstein,

$$(\text{I}) \qquad \boxed{g_{\underset{+}{i}\underset{-}{k};l} = 0} \qquad \text{les équations} \qquad \boxed{g_{\underset{+}{i}\underset{+}{k};l} = g_{\underset{-}{i}\underset{-}{k};l} = 0,}$$

qui doivent être satisfaites si l'on veut :

1° Que le produit scalaire $g_{ik} U^i V^k$ de deux vecteurs constants (tels que $U^i_{\underset{+}{;}l} = V^k_{\underset{+}{;}l} = 0$ ou que $U^i_{\underset{-}{;}l} = V^k_{\underset{-}{;}l} = 0$) soit lui-même constant;

2° Qu'à un vecteur U^k contravariant constant ($U^k_{\underset{+}{;}l}$ ou $U^k_{\underset{-}{;}l} = 0$) corresponde un vecteur covariant également constant ($U_{\underset{+}{i};l}$ ou $U_{\underset{-}{i};l} = 0$, avec $U_i = g_{ik} U^k$).

On vérifie aisément que

1° Le tenseur G_{ikl} est complètement antisymétrique et définit une forme cubique extérieure dont le vecteur adjoint φ^i va jouer le rôle d'un potentiel quadrivecteur;

2° (II) $$\frac{1}{2}(\Gamma^s_{is} - \Gamma^s_{si}) = \Gamma^s_{\underset{\vee}{is}} = \boxed{\Gamma_i = 0};$$

3° $$R_{\underset{-}{kl}} = \frac{1}{2}(R_{kl} + R_{lk}) = \underset{0}{R}_{kl} - G^s_{kt} G^t_{st},$$

$$R_{\underset{\vee}{kl}} = \frac{1}{2}(R_{kl} - R_{lk}) = G^s_{kt\underset{0}{;}s}$$

$\Big(\underset{0}{R}_{kl}$ et $\underset{0}{;}s$ désignent le tenseur de Ricci et la dérivée covariante ordinaires, construits à l'aide des $\left\{ {i \atop kl} \right\} \equiv \underset{0}{\Gamma}{}^{i}_{kl}\Big)$;

4° $$\mathcal{R}^{kl}_{\vee} \equiv \sqrt{-g}\, R^{kl}_{\vee} = \left(\sqrt{-g}\, G^{skl}\right)_{,s} \equiv \mathcal{G}^{skl}_{,s},$$

d'où

(III) $$\boxed{\mathcal{R}^{kl}_{\vee\,,k} = 0,}$$

équation tout à fait analogue à l'équation $\boxed{\mathfrak{g}^{kl}_{\vee\,,k} = 0}$ d'Einstein.

Il suffit alors, pour obtenir des équations de champ (pour les dix g_{ik} et les quatre φ^i ou G_{ikl}), de poser les équations :

(IV) $$\boxed{\underset{0}{R}_{ik} = \varepsilon T_{ik}.}$$

Elles entraînent :

(V) $$\boxed{\left(T^{ik} - \frac{1}{2} g^{ik} T^s_s\right)_{\underset{0}{;}k} = 0.}$$

Pour $T^k_l = R^{ik}_{\vee} R_{\underset{\vee}{il}} - (1/4) g^k_l R^{is}_{\vee} R_{\underset{\vee}{is}} \equiv M^k_l$, les équations (IV) et (V) donnent en général :

$$\boxed{\underset{0}{R}_{ik} = \varepsilon M_{ik}, \qquad R_{\underset{\vee}{ik},l} + R_{\underset{\vee}{kl},i} + R_{\underset{\vee}{li},k} = 0,}$$

et pour $T^k_l = \lambda^2 M^k_l + G^{sk}_t G^t_{sl} - 2 g^k_l \varphi^s \varphi_s$, $\varepsilon = 1$:

$$\boxed{\underset{0}{R}_{kl} = \lambda^2 M_{kl} - 2 g_{kl} \varphi^s \varphi_s, \qquad R_{\underset{\vee}{ik},l} + R_{\underset{\vee}{kl},i} + R_{\underset{\vee}{li},k} = \frac{2}{\lambda^2} G_{ikl},}$$

les φ^s étant égaux aux produits par $\sqrt{2K/c^2}\,\lambda$ (où K désigne la constante de Newton) des composantes du potentiel-quadrivecteur physique et jouant en outre le rôle d'un courant. Ceci est en liaison étroite avec le point de vue développé par L. de Broglie-Proca.

Si, enfin, H_{ik} est un tenseur antisymétrique tel que

$$\frac{H_{ik}}{R_{\underset{\vee}{ik}}} = \frac{H^{ik}}{R^{ik}_{\vee}} = \frac{H}{R} = \sqrt{\frac{H_{ik} H^{ik}}{R_{\underset{\vee}{ik}} R^{ik}_{\vee}}},$$

dont la grandeur absolue H est fonction de la grandeur absolue R du tenseur $R_{\underset{\vee}{ik}}$, et si l'on pose

$$N^k_l = R^{ik}_{\vee} H_{il} - \frac{1}{4} g^k_l \left[\int H_{is}\, d\left(R^{is}_{\vee}\right) + \int H^{is}\, d\left(R_{\underset{\vee}{is}}\right)\right],$$

$$T^k_l = \lambda^2 N^k_l + G^{sk}_t G^t_{sl} - 2 g^k_l \varphi^s \varphi_s, \qquad \varepsilon = 1,$$

les équations (IV) et (V) deviennent

$$\boxed{R_{kl} = \lambda^2 N_{kl} - 2 g_{kl} \varphi^s \varphi_s, \qquad H_{ik,l} + H_{kl,i} + H_{li,k} = \frac{2}{\lambda^2} G_{ikl}}$$

et fournissent une représentation du type Born-Infeld.

CALCUL ANALOGIQUE. — *Dispositif à piles et relais permettant la résolution analogique d'équations aux dérivées partielles non linéaires au moyen d'une chaîne à résistances et capacités.* Note de M. **André Blanc**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La résolution du système d'équations :

$$P \frac{\partial P}{\partial x} = - AQ^2 \tag{1}$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - B \frac{\partial Q}{\partial x} \tag{2}$$

rencontré dans le régime variable des feeders de transport de gaz peut s'effectuer (analogie $P = V$, $i = Q$) au moyen d'une chaîne à résistances et capacités (¹) à condition de gouverner, dans chaque cellule, en fonction de i et V, la valeur instantanée de la résistance série (loi $R = ai/V$ ou $v = ai^2/V$). La présente Note donne les grandes lignes d'une réalisation de ce type. La durée expérimentale est de l'ordre de 20 s, assez courte pour ne pas nécessiter des condensateurs très onéreux tout en restant très longue devant le temps de fonctionnement de relais (ordre de 1/100 s).

Supposons d'abord $V = (V_A + V_B)/2$ const., égal à V_1.

Tant que i est intérieur à l'intervalle (i', i''), $i' < i < i''$ tel que $i''/i' = \alpha$, on peut remplacer, avec une erreur relative, sur v, égale à

$$\varepsilon = f(\alpha) = f\left(\frac{1}{\alpha}\right) = \frac{(1-\alpha)^2}{1 + 6\alpha + \alpha^2},$$

l'arc de la caractéristique $v = (a/V_1) i^2$ par un segment de droite. Cette droite définit une pile (p_1) de caractéristique $v = i\rho_1 - e_1 = V_A - V_B$. Des lignes polygonales, fournissant, dans un grand intervalle, des approximations de caractéristiques $v = f(i)$ quelconques sont obtenues par combinaison de piles et de diodes. Dans l'analogie concernant le feeder 2 à 3 segments suffisent largement.

L'élément série est dans chaque cellule modifié (par n « sauts ») en fonction de $V = (V_A + V_B)/2$ au moyen de n relais commandés par V à travers des cathodes " follower ".

(¹) G. Ribaud, *Jour. Usines à Gaz.*, 1952, n° 3 et 4.

L'intervalle (V_{max}, V_{min}) à considérer (pour la cellule envisagée) est divisé en $2n+2$ échelons de même hauteur relative :

$$\frac{V_0}{V_1} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{2n+1}}{V_{2n+2}} = 1 + h.$$

Pour $V_{2i} < V < V_{2i+2}$ la pile $(p) = (V_1/V)(p_1)$, qu'il faudrait, est remplacée par la pile $p_{2i+1} = (V_1/V_{2i+1})p_1$; l'erreur relative, nulle pour $V = V_{2i+1}$, atteint $\pm h$ aux extrémités de l'intervalle (V_{2i}, V_{2i+2}).

Toutes les piles $p_{2i+1} = (V_1/V_{2i+1})\, p_1$ à utiliser ont même courant de court-circuit $J_{2i+1} = e_{2i+1}/\rho_{2i+1} = e_1/\rho_1 = J_1$. Dans la représentation de Norton elles ne diffèrent que par la résistance interne, d'où le montage effectivement réalisé : le courant imposé J_1 (obtenu par pentode ou triode) va de la borne A à la borne B de l'élément à obtenir; on dispose de plus, entre A et B, $n+1$ résistances : ρ_1, $\rho_2 = \rho_3 - \rho_1$, ... $\rho_{2i} = \rho_{2i+1} - \rho_{2i-1}$ ... ($i = 1, \ldots n$) en série.

La résistance ρ_{2i} est court-circuitée par le relais R_i lorsque $V > V_{2i}$, mise en circuit pour $V < V_{2i}$: lorsque V prend la valeur $V = V_{2i}$, en décroissant, le relais R_i change ainsi la pile p_{2i-1} en la pile p_{2i+1}.

Si la caractéristique $v = f_{(i)}$ est à p segments, chaque relais R_i doit commander simultanément p courts-circuits au passage par la valeur V_{2i}.

Avec un nombre de relais relativement faible on pourra diminuer h et accroître la précision en étudiant le phénomène dans des intervalles successifs adjacents de la variable V, l'état final pour un intervalle déterminé sera l'état initial pour le suivant.

Ce procédé est facile à mettre en œuvre dans ce montage où le simple réglage de résistances variables gouverne les tensions de fonctionnement des relais et les caractéristiques des piles.

La méthode s'applique sans changement à l'obtention de caractéristiques $v = f_{(V)} \cdot \varphi_{(i)} \cdot i$, ou $R = f_{(V)} \cdot \varphi_{(i)}$.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Amortissement de la vitesse tangentielle dans un écoulement hélicoïdal.* Note (*) de M. **Cahit Ozgur**, présentée par M. Joseph Pérès.

Ainsi que nous l'avons signalé dans une Note précédente, l'inclinaison θ_0 de la vitesse près de la paroi est suffisante pour fixer approximativement la répartition des vitesses tangentielles dans une section transversale. Dans la présente Note nous étudions la variation de θ_0 en fonction de X, distance à l'entrée, c'est-à-dire l'amortissement de la rotation.

Équation générale et hypothèses. — En appliquant le théorème d'Euler on

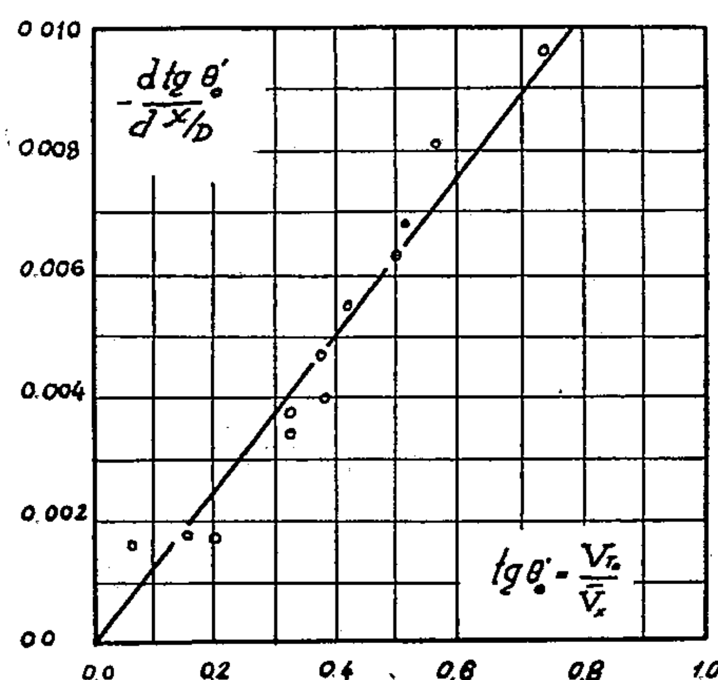
(*) Séance du 15 mars 1954.

trouve la relation suivante :

$$(1)\qquad -\tau_T = \frac{1}{r^2}\rho\int_0^r r^2 \frac{\partial V_X V_T}{\partial X}\,dr + \frac{1}{r^2}\int_0^r r^2 \frac{\partial \tau_Z}{\partial X}\,dr$$

dans laquelle τ_T, τ_Z. V_X, V_T sont respectivement tension tangentielle de frottement, tension de frottement entre des surfaces transversales, vitesse axiale, vitesse tangentielle.

D'après nos expériences, l'amortissement étant extrêmement lent, le deuxième terme de l'équation (1) est négligeable devant le premier. Les courbes de répartition des vitesses tangentielles peuvent se décomposer en deux parties : entre la paroi et le rayon r_1, on a pour expression $V_T r = V_{T_0} r_0 = \text{const.}$ entre r_1 et l'axe $V_T/r = V_{T_1}/r_1 = \text{const.}$ De plus, pour faciliter les calculs nous considérons que la répartition des vitesses axiales est uniforme, en dehors du film laminaire.



Expression de l'amortissement. — Les quantités qui peuvent entrer dans cette équation sont (V_X, V_T, ρ, μ, X, D, τ_T). L'analyse dimensionnelle montre qu'il n'y a que quatre combinaisons indépendantes sans dimension :

$$\left(\frac{V_X}{V_T} = \operatorname{tg}\theta,\ R_e,\ X' = \frac{X}{D},\ C'_f = \frac{\tau_T}{\rho\frac{V_T^2}{2}}\right).$$

Si le nombre de Reynolds est supérieur à une certaine limite il n'interviendra pas et l'on pourra donc écrire l'équation sous la forme

$$(2)\qquad \operatorname{tg}\theta = f(X', C'_f).$$

Or, en intégrant entre zéro et le rayon r_0 de la conduite et se basant sur les hypothèses, on déduit de l'équation (1)

$$-\tau_{T_0} = \frac{\rho}{r_0^2} V_X \frac{d}{dX}\left(V_{T_1}\frac{r_1^3}{4} + \frac{V_{T_0} r_0^3}{2} - \frac{V_{T_0} r_0 r_1^2}{2}\right)$$

en posant

$$V_{T_1} r_1 = V_{T_0} r_0, \qquad \frac{r_1}{r_0} = m, \qquad \tau_{T_0} = C'_f \frac{\rho V_{T_0}^2}{2},$$

on obtient finalement

$$(3) \qquad 2 C'_f \, \mathrm{tg}^2 \theta_0 = - \frac{d}{dX'} \left[\mathrm{tg}\,\theta_0 \left(1 - \frac{1}{2} m^2 \right) \right].$$

D'autre part pour donner une relation simple, exprimant d'une façon approchée les résultats expérimentaux (*fig.* 1), nous proposons la formule suivante :

$$(4) \qquad A \, \mathrm{tg}\,\theta_0 = - \frac{d \, \mathrm{tg}\,\theta_0}{dX'}, \qquad A = 0,01285.$$

Dans la relation (3) m est une fonction de θ_0; en choisissant cette fonction convenablement on peut mettre la formule théorique sous cette dernière forme : l'intégration de (4) donne

$$\mathrm{tg}\,\theta_0 = K_1 e^{-AX'}$$

en portant cette valeur dans (3) et posant $y = (1 - (1/2) m^2)$ on obtient une équation différentielle linéaire,

$$(5) \qquad \frac{dy}{dx} - Ay = - 2 C'_f K e^{-AX'}$$

soit après l'intégration

$$(6) \qquad y = \frac{C'_f}{A} K_1 . e^{-AX'} + K_2 e^{AX'}$$

$K_1 K_2$ est défini par les conditions aux limites et l'équation donnant m peut s'écrire

$$(7) \qquad y = \left(1 - \frac{1}{2} m^2 \right) = \frac{C'_f}{A} \mathrm{tg}\,\theta_0 + \left(0,98 - \frac{C'_f}{A} \right) \frac{1}{\mathrm{tg}\,\theta_0}$$

Il ne reste qu'à déterminer le coefficient C'_f de façon que $0 < m < 1$. Cette condition nous donne $C'_f = 0,0117$.

Notons que malgré sa concordance avec l'expérience pour les rotations fortes, la formule (4) ne donne pas une bonne approximation quand θ_0 est inférieur à 8°.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur un phénomène de combustion vibratoire dans les moteurs à carburation.* Note (*) de M. **Michel Durin**, présentée par M. Joseph Pérès.

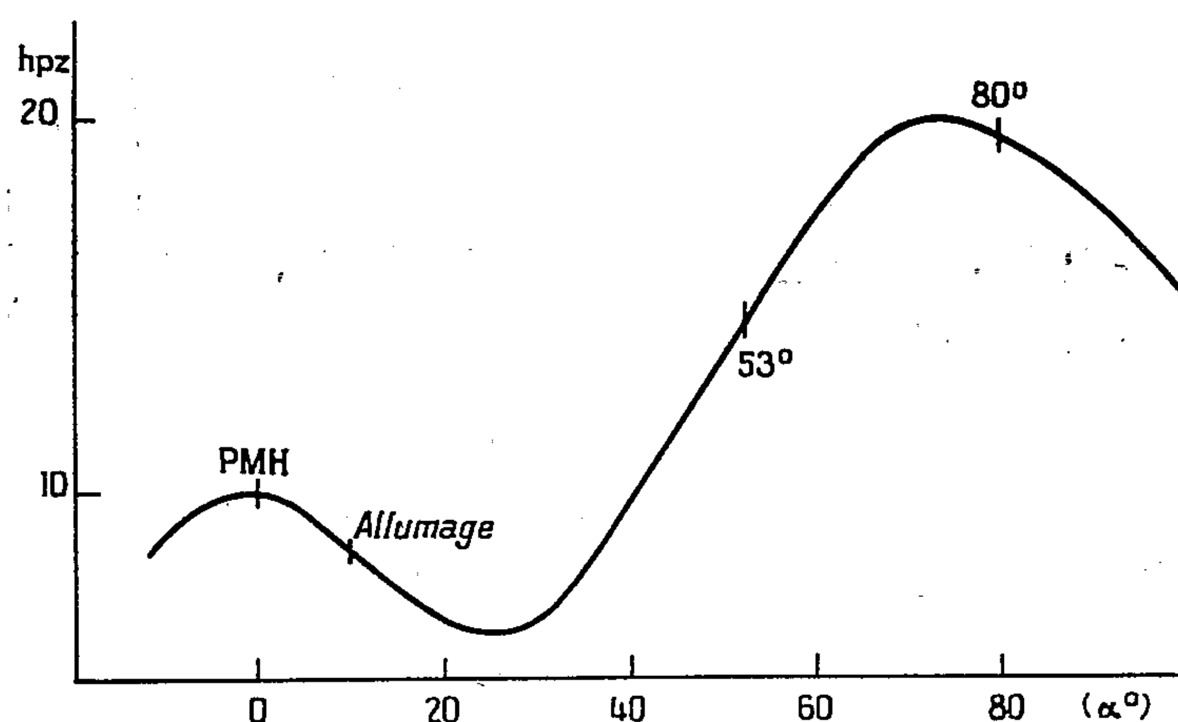
Au cours d'une étude sur l'évolution des pressions dans la chambre de combustion d'un moteur à carburation, nous avons observé des phénomènes vibratoires que nous nous proposons de décrire.

(*) Séance du 22 mars 1954.

Le moteur est un monocylindre ayant un alésage de 85 mm et une course de 102 mm. L'air aspiré est réchauffé avant son admission au carburateur.

Les pressions sont mesurées avec un manographe dont la membrane, qui affleure la surface de la chambre de combustion, constitue l'armature mobile d'un condensateur. Les variations de capacité se traduisent par des variations de tension appliquées aux plaques d'un oscillographe cathodique dont le spot trace l'évolution de la pression en fonction du temps. La sensibilité correspond à un déplacement du spot de 5,3 hpz/mm. Un système de marquage permet de repérer sur les courbes le point mort haut.

Nous avons utilisé de l'essence commerciale d'un nombre d'octane de 71 et un rapport volumétrique de 7,3/1 (au delà duquel le moteur ne peut plus fonctionner correctement). La richesse du mélange carburé est de 0,93 et le cliquetis audible apparaît pour une avance à l'allumage de 5°.



La figure représente schématiquement les variations de pression pendant le temps moteur, en fonction de l'angle de manivelle α lorsque le déclenchement de l'étincelle électrique a lieu 10° après le point mort haut.

La pression décroît durant les 14° qui suivent le passage de l'étincelle, ceux-ci caractérisant le délai d'allumage; puis elle croît jusqu'à un angle de 53° à partir duquel apparaissent des vibrations de fréquence 5 800 Hz et d'une amplitude maximum de 0,2 hpz. Elles se poursuivent au delà du maximum de pression (obtenu pour $\alpha = 73°$) puis s'amortissent progressivement et disparaissent pour $\alpha = 80°$.

La courbe précédente correspond à une vitesse de moteurs de 890 t/mn. Nous les avons également observées avec une vitesse de 1250 t/mn, mais leur amplitude est alors si faible qu'il ne nous a pas été possible de la mesurer.

Si on déclenche l'étincelle électrique au point mort haut, on observe

des vibrations analogues avec, cette fois, une fréquence de 12 700 Hz et une amplitude de 0,4 hpz.

Enfin, lorsque l'étincelle apparaît 25° avant le point mort haut (cette avance correspondant au cliquetis maximum), on observe les vibrations bien connues précédant la discontinuité de pression qui caractérise le cliquetis. Il nous paraît que ces vibrations (qui dans nos expériences ont une fréquence de 14 500 Hz et une amplitude de 1,3 hpz) sont étroitement apparentées aux phénomènes oscillatoires que nous venons de décrire.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Nouvelle présentation de la théorie covariante des champs.* Note de M. **René Chenon**, présentée par M. Louis de Broglie.

La théorie covariante de M. M. Tomonaga-Schwinger utilise des surfaces σ qui disparaissent en fin de calcul. Le but de cette Note est d'indiquer la possibilité d'une théorie covariante où n'interviennent pas initialement de telles surfaces. Cette présentation permet de définir des descriptions du type Schrödinger covariantes.

1. *Évolution du vecteur d'état.* — Dans une description de Heisenberg (H), le vecteur d'état Ψ^{H} est indépendant de t et de $\vec{x}$, c'est-à-dire du point d'univers $x(x_{1,2,3}=\vec{x},\, x_4=it)$

$$\partial_\mu \Psi^{H}=0 \qquad (\mu=1,\,2,\,3,\,4).$$

Si l'on passe de cette description (H) à une description (D) à l'aide d'un opérateur unitaire U dépendant de x, on obtient $\Psi^{D}(x)=U(x)\Psi^{H}$ qui vérifie :

$$(1) \qquad i\hbar\,\partial_\mu \Psi^{D}=(i\hbar\,\partial_\mu U\,.\,U^{-1})\Psi^{D}.$$

Inversement si l'on considère des équations du type

$$(2) \qquad i\hbar\,\partial_\mu \Psi=E_\mu \Psi,$$

où E est un opérateur vecteur hermitique ($E^{+}_{1,2,3}=E_{1,2,3}\, E^{+}_{4}=-E_4$) vérifiant les conditions d'intégrabilité :

$$(3) \qquad i\hbar(\partial_\mu E_\nu-\partial_\nu E_\mu)+[E_\nu,\,E_\mu]=0.$$

Ces conditions entraînent l'existence d'un opérateur unitaire U tel que $E_\mu=i\hbar\,\partial_\mu U\,.\,U^{-1}$.

Dans un changement de description défini par l'opérateur unitaire $V(x)$, E_μ ne se transforme pas comme un opérateur « ordinaire » A pour lequel $A\to A'=VAV^{-1}$ mais suivant $E_\mu\to E'_\mu=VE_\mu V^{-1}+i\hbar\partial_\mu V.V^{-1}$.

2. *Évolution du champ.* — On obtient $\partial_\mu\langle A\rangle=\langle D_\mu A\rangle$ pour la valeur moyenne $\langle A\rangle$ d'un opérateur en définissant

$$(4) \qquad i\hbar\,D_\mu A=i\hbar\,\partial_\mu A+[A,\,E_\mu],$$

D_μ possède les propriétés formelles d'une dérivation, de plus D_μ se transforme d'une façon covariante aux descriptions, c'est-à-dire $(D_\mu A)' = D'_\mu A'$. $D_\mu A$ est un opérateur « ordinaire ».

Soit $\varphi(x)$ l'opérateur qui définit le champ (φ symbolise un objet à composantes φ_α). Si l'on admet l'existence d'une description (S) où $\partial_\mu \varphi^S = 0$, (4) devient $i\hbar D_\mu \varphi^S = [\varphi^S, E^S_\mu]$. On est donc conduit à définir un opérateur « ordinaire » K_μ qui coïncide avec E^S_μ dans cette description (S). Dans toute description, on aura

$$i\hbar D_\mu \varphi = [\varphi, K_\mu], \tag{5}$$

les conditions (3) donnent

$$i\hbar(D_\mu K_\nu - D_\nu K_\mu) - [K_\nu, K_\mu] = 0. \tag{6}$$

Inversement, si l'on admet l'existence d'un opérateur K_μ — impulsion-énergie du système — tel que le champ « évolue » suivant les équations (5), les conditions (6) entraînent l'existence d'une description (S) où $K^S_\mu = E^S_\mu$ c'est-à-dire $\partial_\mu \varphi^S = 0$.

Pour un champ isolé dans le vide, c'est-à-dire en l'absence de sources extérieures, les opérateurs K_μ seront des « constantes du mouvement », dans une description de Heisenberg $\partial_\mu K^H_\nu = 0$. Donc dans toute description : $D_\mu K_\nu = 0$. Les conditions (6) se réduisent à $[K_\mu, K_\nu] = 0$.

La transformation $U = \exp(-(i/\hbar) K^H_\mu x_\mu)$ conduit de cette description H à une description (S) où $K^S_\mu = E^S_\mu = K^H_\mu$ et où non seulement φ^S mais toutes les dérivées $D^{\alpha,\beta,\dots}\varphi^S$ sont indépendantes de x.

3. *Champs en interaction.* — L'ensemble des deux champs 1,2 en interaction est considéré comme formant un système isolé. Il existe donc une description (S) où

$$E^S_\mu = K^S_\mu = K^{1S}_\mu + K^{2S}_\mu + K^{1,2S}_\mu \tag{7}$$

avec des notations évidentes.

Si l'on admet de plus que K_μ a le même spectre que $K^{0S}_\mu = K^{1S}_\mu + K^{2S}_\mu$, c'est-à-dire qu'il existe un opérateur hermitique A (constant) tel que $= K^S_\mu = e^{-(i/\hbar)A} K^{0S}_\mu e^{+(i/\hbar)A}$, ce qui donne $K^{1,2S}_\mu = [e^{-(i/\hbar)A}, K^{0S}_\mu]\, e^{(i/\hbar)A}$ les conditions $[K^S_\mu, K^S_\nu] = 0$ sont alors vérifiées.

La transformation unitaire $U(x) = \exp[(i/\hbar) K^{0S}_\mu x_\mu]$ conduit de (S) à une description (I), d'interaction, où

$$\begin{cases} E^I_\mu(x) = U(x)\, K^{1,2S}_\mu U^{-1}(x), \\ K^I_\mu \quad = K^{1S}_\mu + K^{2S}_\mu + E^I_\mu. \end{cases} \tag{8}$$

D'après la première partie $E^I_\mu(x)$ doit pouvoir s'écrire sous la forme $i\hbar \partial_\mu V . V^{-1}$; on obtient en effet :

$$V = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} A(x)\right), \qquad \text{où} \quad A(x) = U(x)\, A\, U^{-1}(x). \tag{9}$$

4. *Liaison avec la théorie de Tomonaga.* — Soit σ_x la surface antérieure du cône de lumière C_x^- de sommet x, σ_x est limite d'une surface de genre espace. Le vecteur d'état $\Psi(\sigma_x)$ est une fonction de $x : \Psi(x)$, invariante par transformation de Lorentz et qui vérifie nécessairement une équation du type (2). On est conduit pour retrouver les résultats habituels à prendre dans (9)

$$A = \int \mathcal{H}(x) f(x)\, dx \qquad \text{qui donne} \quad A(x) = \mathcal{H}(x) \otimes f(x),$$

$\mathcal{H}(x)$ désignant la densité hamiltonnienne d'interaction et $f(x)$ la fonction égale à 1 à l'intérieur de C_0^-, et à zéro à l'extérieur.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Relation entre le volume occupé en moyenne par un électron dans le cortège d'un atome et le potentiel électrique moyen régnant dans ce domaine.* Note (*) de Mme **Simone Odiot** et M. **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le volume moyen qu'occupe un électron dans le domaine que l'on peut associer à une couche d'un atome est approximativement inversement proportionnel à la puissance 3/2 du potentiel moyen régnant dans ce domaine.

On a montré ([1]) qu'en considérant les minima successifs de la densité radiale dans le cortège d'un atome ([2]) il est possible d'associer un certain domaine à chaque couche. En divisant le volume de ce domaine par le nombre des électrons qu'on y rencontre en moyenne on obtient une mesure du volume moyen V que tend à occuper chaque électron dans ladite couche.

Nous avons cherché à relier ce volume V au potentiel moyen $\overline{P}$ existant dans une couche complète.

Puisque l'état de l'atome est supposé présenter la symétrie sphérique on peut envisager la charge $Z_p(r)$ qui placée au noyau crée en un point situé à distance r de ce noyau un potentiel égal à celui que créent noyau et électrons de l'atome.

On peut écrire :

$$Z_p(r) = Ze + Q(r),$$

si Z est le numéro atomique de l'atome et $Q(r)$ la charge représentant la contribution des électrons. Puisque en raison de l'antisymétrie de l'onde électronique Ψ associée à l'atome chaque électron introduit en moyenne dans $Q(r)$

(*) Séance du 22 mars 1954.

([1]) R. Daudel, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 886; H. Brion et S. Odiot, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 616; S. Odiot, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1399.

([2]) Dans un état à symétrie sphérique.

une contribution égale, la contribution de l'un d'eux correspond à $[Q(r)/n]$ si n est le nombre des électrons.

Le potentiel ressenti par un des électrons (dû aux noyaux et aux $n-1$ autres électrons) est donc de la forme

$$Z'_p(r) = Ze + \frac{(n-1)Q(r)}{n}.$$

Il apparaît clairement que dès que n est un peu grand on peut remplacer $[((n-1)/n)Q(r)]$ par $Q(r)$ et Z'_p par Z_p. Nous avons fait cette approximation qui simplifie le calcul (car on trouve directement Z_p dans les tables de Hartree) après avoir contrôlé qu'elle n'altère que peu l'essentiel des résultats.

Le potentiel moyen $\overline{P}_D$ ressenti par un électron dans un volume D s'écrit alors

$$\overline{P}_D = \frac{\sum_i \int_{\vec{r}_i \in D} \Psi^*(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_i, \ldots, \vec{r}_n) \frac{Z_p}{r_i} \Psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_n)\, d\tau}{\sum_i \int_{\vec{r}_i \in D} \Psi^* \Psi \, d\tau}.$$

Le symbole $\vec{r}_i \in D$ signifie que l'intégration n'est faite que lorsque l'extrémité du vecteur $\vec{r}_i$ est intérieure à D.

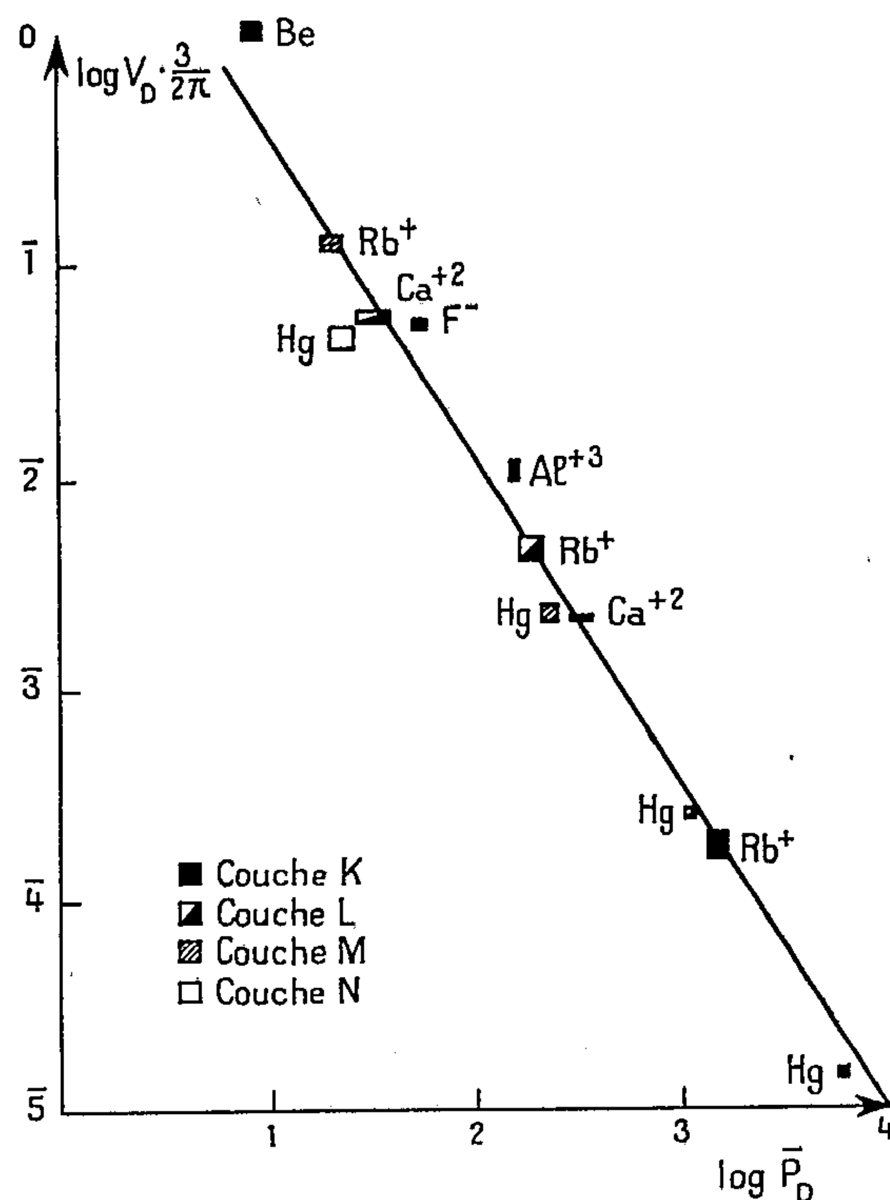
On trouvera dans le tableau ci-dessous les résultats de ces calculs, effectués d'après les fonctions de Hartree ([3]), ([4]); V_D étant le volume moyen associé à un électron d'une couche D et $\overline{P}_D$ le potentiel moyen correspondant.

Éléments.	$\frac{3}{2\pi}\frac{V_K}{a_0^3}$.	$\overline{P}_K$.	$\frac{3}{2\pi}\frac{V_L}{a_0^3}$.	$\overline{P}_L$.	$\frac{3}{2\pi}\frac{V_M}{a_0^3}$.	$\overline{P}_M$.	$\frac{3}{2\pi}\frac{V_N}{a_0^3}$.	P_N.
Be......	1,42	9,5	–	–	–	–	–	–
	±0,02	±0,07						
F^-......	0,053	55,8	–	–	–	–	–	–
	±0,002	±0,7						
Al^{+3}....	0,0106	130,4	–	–	–	–	–	–
	±0,001	±3						
Ca^{+2} ...	0,0022	334	0,065	33	–	–	–	–
	∓0,0005	±41	±0,003	±3				
Rb^+....	0,0002	1370	0,0046	183	0,428	20±1	–	–
	±0,00003	±100	$\pm 3.10^{-4}$	±13	$\pm 4.10^{-3}$			
Hg.....	0,000016	5800	0,00026	1053	0,00227	228±9	0,05	36±2
	$\pm 1.10^{-6}$	±210	$\pm 8.10^{-6}$	±42	$\pm 13.10^{-5}$		$\pm 4.10^{-3}$	

([3]) Pour Be et Hg d'après HARTREE, *Proc. Roy. Soc.*, 149, 1935, p. 210.
Pour Ca^{++} » » » 164, 1937, p. 157.
Pour Al_3^+, Rb^+, F^- » » » 151, 1935, p. 96.

([4]) On a adopté des Z_p négligeant les échanges après avoir vérifié que les échanges n'altèrent pas sensiblement les valeurs des Z_p.

On a adopté comme unité de charge celle de l'électron et comme unité de longueur le rayon de l'orbite de Bohr K de H.



La courbe de la figure montre que l'on a sensiblement :

$$V_D = \frac{k}{\bar{P}_D^{1,5}}.$$

En fait la quantité : $V_D.\bar{P}_D^{1,5}$ n'est pas rigoureusement constante, mais elle ne varie pas plus d'un facteur 2 lorsque V_D et $\bar{P}_D$ varient respectivement l'un d'un facteur 100 000 l'autre d'un facteur 10 000.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Équations macroscopiques de la résonance quadrupolaire.* Note de M. **François Lurçat**, présentée par M. Louis de Broglie.

En résonance magnétique nucléaire, on explique généralement les phénomènes d'induction par une théorie macroscopique, et les phénomènes d'absorption par une théorie microscopique. En résonance quadrupolaire, on n'a fait jusqu'à présent que des expériences d'absorption, et des théories microscopiques. Il serait intéressant de faire des expériences d'induction, en transposant les méthodes utilisées en résonance magnétique [méthode de

Bloch ([1]) ou méthode des échos de spin]. Nous avons établi une théorie macroscopique, par une méthode analogue à celle utilisée pour la résonance magnétique par Wangsness et Bloch ([2]).

Dans cette Note, nous négligerons les phénomènes de relaxation. Nous supposerons que tous les noyaux actifs dans la résonance sont identiques, et *placés dans des champs électriques identiques*. Soient (I_x, I_y, I_z) le spin d'un de ces noyaux, I la valeur maximum de I_z, (eQ_{ik}) le tenseur moment quadrupolaire de ce noyau, eQ la valeur maximum de eQ_{zz}, Oz la direction commune des axes de révolution des gradients, $(\partial E_z/\partial z) = -(\partial^2\varphi/\partial z^2) = -q$ leur intensité. Il s'agit d'étudier la variation des grandeurs macroscopiques : vecteur aimantation $\vec{M} = N\gamma\langle\vec{I}\rangle$, et tenseur « densité de moment quadrupolaire » $D_{ik} = N < eQ_{ik} >$, N désignant le nombre des noyaux actifs par unité de volume, γ leur rapport gyromagnétique, et $< A >$ la valeur moyenne de la grandeur A, prise sur un petit domaine macroscopique.

Nous partirons de l'équation d'évolution : $(d< A >/dt) = (i/\hbar) < [\mathcal{H}, A] >$, où $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien. Si d'abord nous ne tenons pas compte du champ radiofréquence, l'hamiltonien est :

$$\mathcal{H} = \frac{eqQ}{4I(2I-1)}(3I_z^2 - I^2) \qquad (I^2 = I_x^2 + I_y^2 + I_z^2).$$

Nous poserons

$$\frac{3eqQ}{4I(2I-1)} = \hbar\omega_0 = \frac{q\alpha}{2}, \qquad I^{\pm} = I_x \pm iI_y, \qquad I_2^0 = 3I_z^2 - I^2, \qquad I_2^{\pm 1} = I_z I^{\pm} + I^{\pm} I_z.$$

L'hamiltonien s'écrit alors : $\mathcal{H} = (1/3)\hbar\omega_0 I_2^0$. Les équations d'évolution du spin moyen sont

$$(1) \qquad \frac{d< I^{\pm} >}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle [\mathcal{H}, I^{\pm}]\rangle = \frac{i\omega_0}{3} < [I_2^0, I^{\pm}] > = \pm i\omega_0 < I_2^{\pm 1} >$$

Le tenseur moment quadrupolaire s'exprime en fonction du spin ([3])

$$eQ_{ik} = \alpha\left(I_i I_k + I_k I_i - \frac{2}{3}\delta_{ik} I^2\right).$$

Donc $eQ_{xz} \pm ieQ_{yz} = \alpha I_2^{\pm 1}$ et les équations (1) donnent

$$(2) \qquad \frac{dM_x}{dt} = -\omega_0\frac{\gamma}{\alpha}D_{yz}, \qquad \frac{dM_y}{dt} = \omega_0\frac{\gamma}{\alpha}D_{xz}, \qquad \frac{dM_z}{dt} = 0.$$

Cherchons les équations d'évolution de D_{xz}, D_{yz}, c'est-à-dire de $\langle I_2^{\pm 1}\rangle$

$$(3) \qquad \frac{d\langle I_2^{\pm 1}\rangle}{dt} = \frac{i\omega_0}{3}\langle [I_2^0, I_2^{\pm 1}]\rangle = \pm i\omega_0\langle I_3^{\pm 1}\rangle,$$

([1]) A. Kastler, *Experientia*, 8, 1952, p. 1.

([2]) *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 728.

([3]) Landau, Lifchitz, *Mécanique quantique*, Moscou-Léningrad, 1948, p. 301.

en posant $I_3^{\pm 1} = I_z I_2^{\pm 1} + I_2^{\pm 1} I_z$. $I_3^{\pm 1}$ fait en général intervenir le « moment octupolaire » du noyau ([1]). Cependant, *pour* $I = 1$, le moment octupolaire est nul. Dans ce cas, $I_3^{\pm 1} = I^{\pm}$. L'équation (3) s'écrit alors

$$\frac{d\langle I_2^{\pm 1}\rangle}{dt} = \pm i\omega_0 \langle I^{\pm}\rangle. \tag{4}$$

Cette équation, jointe à (1), montre qu'il y a une seule fréquence de résonance, égale à $\pm\omega_0$. Les équations macroscopiques correspondantes sont

$$\frac{dD_{yz}}{dt} = \omega_0 \frac{\alpha}{\gamma} M_x, \qquad \frac{dD_{xz}}{dt} = -\omega_0 \frac{\alpha}{\gamma} M_y. \tag{5}$$

Lorsque $I > 1$, il faut écrire les équations d'évolution de $\langle I_3^{\pm 1}\rangle$

$$\frac{d\langle I_3^{\pm 1}\rangle}{dt} = \frac{i\omega_0}{3}\langle [I_2^0, I_3^{\pm 1}] = \pm i\omega_0 \langle I_z I_3^{\pm 1} + I_3^{\pm 1} I_z\rangle. \tag{6}$$

Le second membre fait intervenir en général le « moment sédécipolaire ». Cependant, *pour* $I = 3/2$, ce moment est nul. Dans ce cas, $I_z I_3^{\pm 1} + I_3^{\pm 1} I_z = 4 I_2^{\pm 1}$. Donc

$$\frac{d\langle I_3^{\pm 1}\rangle}{dt} = \pm 4 i\omega_0 \langle I_2^{\pm 1}\rangle. \tag{7}$$

Les équations (7) et (3) montrent qu'il y a une seule fréquence de résonance, égale à $\pm 2\omega_0$.

En présence d'un champ radiofréquence, les équations s'obtiennent par la même méthode. Soit $\vec{H}(t) = (H_x, H_y, H_z)$ ce champ. Les équations *pour* $I = 1$ sont

$$\frac{dM_x}{dt} = -\omega_0 \frac{\gamma}{\alpha} D_{yz} + \gamma(M_y H_z - M_z H_y) \qquad \frac{dM_y}{dt} = \omega_0 \frac{\gamma}{\alpha} D_{xz} + \gamma(M_z H_x - M_x H_z),$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(M_x H_y - M_y H_x) \qquad \frac{dD_{yz}}{dt} = \omega_0 \frac{\alpha}{\gamma} M_x + \gamma\{D_{xy} H_y - D_{xz} H_z + (D_{zz} - D_{yy}) H_x\},$$

$$\frac{dD_{xz}}{dt} = -\omega_0 \frac{\alpha}{\gamma} M_y + \gamma\{D_{yz} H_z - D_{xy} H_x + (D_{xx} - D_{zz}) H_y\},$$

$$\frac{dD_{xy}}{dt} = \gamma\{D_{xz} H_x - D_{yz} H_y + (D_{yy} - D_{xx}) H_z\},$$

$$\frac{dD_{xx}}{dt} = 2\gamma(D_{xy} H_z - D_{xz} H_y) \qquad \frac{dD_{yy}}{dt} = 2\gamma(D_{yz} H_x - D_{xy} H_z).$$

Les équations macroscopiques s'obtiennent de la même façon pour les noyaux de spin plus élevé. Elles font intervenir comme grandeurs auxiliaires, pour des noyaux de spin $I = l/2$, tous les « moments multipolaires » (cinétiques), jusqu'au moment 2^l-polaire.

([1]) Il s'agit évidemment du moment cinétique, analogue au spin, et non du moment magnétique.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Organisation du voisinage* G_ν *d'une grandeur* G *en vue d'une mesure précise.* Note de MM. **Paul Renaud**, **Maurice Joly** et **Dikran G. Dervichian**, présentée par M. Louis de Broglie.

Toute grandeur expérimentale G se discerne mal de son voisinage G_ν. L'organisation de ce voisinage permet la mesure précise de G. Cette organisation correspond à l'annulation de deux jeux cohérents de dérivées partielles, l'un dans le système contenant G et l'autre dans l'appareil de mesure.

On peut considérer comme un fait d'expérience que certains types de grandeurs et de procédés de mesures fournissent des mesures toujours convergentes, non seulement pour un même expérimentateur, mais aussi lorsque des observateurs différents comparent leurs résultats. On dit alors qu'il s'agit de grandeurs bien définies ou reproductibles.

Une grande part de ce qu'on désigne par l'habileté de l'expérimentateur réside dans le fait que, pour définir un système expérimental S et ses propriétés, il choisit intuitivement des grandeurs bien définies, par exemple pour les diverses dimensions ou pour les cotes de ses croquis.

Une erreur fréquente consiste à désigner, dans un système S, une grandeur à mesurer G au moyen d'une spécification insuffisante qui confond G avec des grandeurs voisines différentes. On ne peut alors obtenir pour G de valeur convergente et reproductible, parce que la discernabilité est insuffisante. On dit, dans ce cas, que l'on mesure « n'importe quoi ».

Nous nous proposons de dégager les conditions dans lesquelles se présente ce phénomène fondamental de la physique expérimentale. La première des difficultés d'une mesure est de repérer exactement et de désigner la grandeur à mesurer G. On a pris l'habitude, quand on fait cette opération D, de postuler l'unicité de la grandeur G au moment où on la désigne. Or cette attitude est erronée. L'erreur provient du fait que les mots que nous utilisons ne possèdent pas une précision infinie et laissent toujours une certaine ambiguïté dans la désignation de G. Cette grandeur G est inévitablement confondue, au cours de l'opération D, avec un groupe de ses voisines G_ν. Cette confusion oblige à organiser le voisinage G_ν pour pouvoir mesurer G. Si l'écart entre G et G_ν est inférieur à l'erreur tolérée, les mesures sont convergentes.

Pour satisfaire à cette condition, la méthode la plus commode est de mesurer des grandeurs stationnaires. C'est ce que l'expérience enseigne pour les longueurs. Dans tous les ateliers, on trouve des pieds à coulisse au centième et des palmers, qui sont construits pour mesurer seulement des grandeurs stationnaires, mais qui les mesurent au 1/100e de millimètre facilement et sans discussion (le palmer est appelé familièrement le juge de paix). Leur usage permet de construire et de reproduire des systèmes réels S avec précision, au moyen de quelques données seulement.

Considérons, par exemple, un cylindre circulaire droit expérimental. Le pied à coulisse permet de mesurer son diamètre d et sa hauteur h. Il ne permet pas de mesurer son rayon ou sa demi-hauteur. Or d et h sont des valeurs particulières de la distance l qui sépare deux points de la surface du cylindre. On conçoit que cette distance puisse varier de façon continue, mais le pied à coulisse ne fournit pas le moyen d'évaluer cette variation avec précision. Il est nécessaire, pour cela, de se reporter à la représentation du système S au moyen de ses schémas, en l'occurrence aux croquis cotés et aux équations qui les précisent. Sur ces schémas apparaissent des longueurs qui varient de façon continue et dont la grandeur G, mesurée avec précision sur l'objet réel S, ne représente qu'une valeur stationnaire. L'écart entre G et G_r est alors minimum (du second ordre). Si v_1, v_2, v_3, v_4 sont les variables qui définissent deux points de la surface de l'objet, G correspond à deux points pour lesquels $\partial l/\partial_{v_1} = \partial l/\partial_{v_2} = \partial l/\partial_{v_3} = \partial l/\partial_{v_4} = 0$ et pour lesquels la longueur l est stationnaire.

Après avoir ainsi explicité ce qui caractérise les grandeurs G bien définies, il est nécessaire de remarquer que l'analyse de leurs propriétés est inséparable de celle des instruments de mesure eux-mêmes. Un instrument de mesure I est construit de manière à présenter un continuum subdivisé de possibilités repérées et qui dépendent d'un seul paramètre P variable. L'exemple le plus simple est la règle graduée sur laquelle le paramètre longueur peut varier continûment. Le pied a coulisse ou le palmer possèdent de plus un équipement pour la comparaison précise de I et de G. Cet équipement correspond à l'annulation de nombreuses dérivées partielles.

Une grandeur G d'un système expérimental S sera bien définie, et l'instrument I sera satisfaisant, si l'on obtient toujours pour G, au moyen de I une même valeur P_0 du paramètre P. La variation continue de P est une propriété de I donnant tout un domaine de possibilités; l'acte de mesurer G détermine parmi ces possibilités une valeur P_0. L'existence de P_0 unique conduit à postuler l'existence physique de G.

Dans un système expérimental S, il existe de très nombreuses grandeurs qu'on peut évaluer, mais sans précision. Les grandeurs qui sont mesurables avec précision sont au contraire très peu nombreuses. Elles correspondent à un accroissement de la reproductibilité de P_0, valeur de G, même si les conditions de la comparaison ne sont pas rigoureuses. On se trouve alors en présence d'un mécanisme d'accroissement de la précision. Ainsi, un pied à coulisse, dont la position sera définie à plusieurs millimètres près et la direction définie à quelques degrés près, donnera sur une longueur stationnaire G une précision du centième de millimètre.

Ces considérations déduites des propriétés des longueurs mesurables G dont les voisinages coéxistent de manière évidente dans le système étudié, s'étendent à d'autres grandeurs, telles que le poids, dont les voisinages se présentent d'une manière différente.

THERMODYNAMIQUE. — *Les fluctuations en densité et la sursaturation des vapeurs.* Note de M. **Yves Rocard**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré comment une théorie purement mécanique de l'équilibre de la matière sous des conditions de densité ρ non uniforme retrouvait et étendait toutes sortes de résultats concernant l'équilibre d'une vapeur en présence d'une goutte de liquide d'un rayon donné. Nous voudrions maintenant donner les limites de ce genre de théorie, en montrant qu'il existe des circonstances où les fluctuations en densité dans la vapeur suffisent à provoquer la condensation même sans aucune goutte préalablement présente.

Dans le volume $4\pi R^3/3$, le carré moyen des fluctuations en densité est

$$\overline{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2} = \frac{\mathcal{R} T \beta}{N} \frac{3}{4\pi R^3}, \tag{1}$$

β, coefficient de compressibilité isotherme; T, température absolue; $\mathcal{R}$, constante de gaz parfaits; N, nombre d'Avogadro. Si l'on pose $\rho = \rho_V$, $\Delta\rho = \rho_L - \rho_V$, ρ_L, ρ_V étant les densités de la vapeur et du liquide saturés, il sera normal de trouver la densité ρ_L réalisée très souvent dans une sphère de rayon R pourvu que

$$\frac{4\pi R^3}{3} = \frac{\mathcal{R} T \beta}{N} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L - \rho_V}\right)^2. \tag{2}$$

Pour l'eau à 100°C, on trouve ainsi $R = 0{,}25 . 10^{-8}$ cm, et cette valeur trop petite signifie que les gouttes de liquide ne se formeront pas par le jeu des fluctuations dans la vapeur, tandis qu'à 5 ou 6° du point critique on trouve $R = 50 . 10^{-8}$ cm, valeur qui commence à évoquer une goutte.

Il reste à apprécier la durée moyenne Δt d'une fluctuation $\Delta\rho$. On peut l'obtenir si l'on écrit que la *force vive* du fluide venant augmenter la densité de $\Delta\rho$ dans le rayon R est en moyenne égale aussi à l'énergie d'un degré de liberté d'agitation thermique. En admettant une vitesse proportionnelle à r/R de la matière qui vient dans la goutte, ceci donne

$$\frac{1}{2}\rho \int_0^R \left(\frac{dR}{dt}\frac{r}{R}\right)^2 4\pi r^2\, dr = \frac{4\pi R^3}{5}\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 \frac{1}{2}\rho = \frac{1}{2}\frac{\mathcal{R} T}{N}, \tag{3}$$

mais dR est tel que $d\rho/\rho = 3\, dR/R$, soit en admettant la valeur (1),

$$\overline{(\Delta t)^2} = \frac{1}{15}\rho R^2 \beta. \tag{4}$$

Une goutte qui se serait formée, par fluctuation, dans le temps moyen Δt,

[1] *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1198.

disparaîtrait dans le même intervalle de temps, de sorte qu'une première condition *dynamique* à remplir pour son maintien est que le nombre de molécules que le mouvement d'agitation amène sur elle dans le temps Δt compense au moins la variation de densité qu'elle représente. Si c est la vitesse quadratique moyenne des molécules, ν leur nombre par unité de volume, m leur masse, la masse de matière qui arrive sur la goutte R dans le temps Δt est

$$m\frac{\nu c}{4}4\pi R^2\Delta t \qquad \text{qui doit être supérieur à } \frac{4\pi R^3}{3}\Delta\rho.$$

Soit, à l'égalité, avec $m\nu = \rho$

$$(5) \qquad \Delta\rho = \frac{3\rho c\Delta t}{4R}.$$

Ce mécanisme conserve et augmente la goutte si $\Delta\rho > \rho_L - \rho_V$, avec pour Δt la valeur (4), d'où

$$(6) \qquad \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}\right)^2 = \frac{3c^2\rho\beta}{80},$$

condition finalement indépendante du rayon des gouttes.

Or β, qui vaut $1/P$ pour un gaz parfait, peut être posé généralement égal à λ/P dans la vapeur, λ tendant vers l'infini au point critique, d'où

$$(7) \qquad \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}\right)^2 = \frac{3\lambda}{80}\frac{\rho c^2}{P}$$

$\rho c^2/P$ est une quantité sans dimensions qui vaut à peu près 5. Généralement $\rho_L \gg \rho_V$, $\lambda \sim 1$, l'égalité précédente ne peut être satisfaite, et il faut conclure que *les fluctuations en densité ne peuvent faire cesser la sursaturation.*

On obtient pourtant une conclusion différente près du point critique. Opérons avec l'équation de Van der Waals développée autour de ce point :

$$P = P_C\left[1 + \frac{3}{2}\left(\frac{\rho - \rho_C}{\rho_C}\right)^3 + 4\left(\frac{T}{T_C} - 1\right)\left(1 + \frac{3}{2}\frac{\rho - \rho_C}{\rho_C}\right)\right]$$

avec

$$\rho_L, \rho_V = \rho_C\left[1 \pm 2\sqrt{1 - \frac{T}{T_C}}\right].$$

Il vient $\lambda = 1/12(1 - T/T_C)$ puis en explicitant (7), $1 - T/T_C = 1/16$.

Prenons par exemple l'eau, avec une température critique de 645°K, c'est dans un intervalle de $645/16 = 40°$ au-dessous de T_C que les fluctuations en densité empêcheraient toute sursaturation. Ces calculs expliquent le caractère réversible et instantané de la précipitation de la phase liquide dans la vapeur aux alentours du point critique, effet très familier pour les expérimentateurs. Il va de soi que l'usage d'une équation d'état meilleure que celle de Van der Waals modifierait quelque peu nos évaluations numériques.

ULTRASONS. — *Dépolymérisation de macromolécules sous l'effet simultané d'un champ ultrasonore et d'un champ électrique.* Note de MM. **Pierre Renaud** et **Jean Saddy**, présentée par M. Paul Pascal.

Suite de l'étude de l'action simultanée des champs ultrasonore et électrique sur des solutions pyridiques de macromolécules, action déjà signalée par l'un de nous (1). La nature continue ou alternative du champ électrique importe peu. Il reste efficace en régime d'impulsions.

Résultats des expériences. — 1° *Le champ ultrasonore* (1 Mc/s et 25 W) irradie une éprouvette réfrigérée à 13°, à l'intérieur de laquelle se trouvent deux électrodes concentriques de platine, immergées dans 15 cm^3 d'une solution pyridique à 1,5 % de la macromolécule traitée. La puissance maximum disponible de 25 W s'est révélée un minimum au-dessous duquel toute dépolymérisation est impossible. Le champ U. S. seul, ne change pas la viscosité de la solution. Il semble donc que l'addition du champ électrique permette d'obtenir un résultat équivalent à l'application du champ purement ultrasonore plus puissant dont disposent d'autres ultra-acousticiens.

Avec une fréquence de 3 Mc/s (20 W) aucune dépolymérisation n'est manifeste.

2° *Le champ électrique* de l'ordre du kilovolt par centimètre, quoique généralement parallèle aux plans d'onde conserve son efficacité s'il leur est normal. Il produit une électrolyse qui fait brunir la pyridine et la solution pyridique; il ne change pas la viscosité. Celle-ci baisse sous l'action simultanée des deux champs. Il est remarquable que la dépolymérisation ait lieu quelle que soit la nature de la tension appliquée, comme le montre le tableau ci-après.

3° *Tableau des mesures* de viscosité de solutions pyridiques de polyméthacrylate de méthyle (1,5 %).

Les différences de rendement doivent être attribuées aux variations de puissance ultrasonore.

4° *Rôle de la nature de la macromolécule.* — Nous avons soumis à ce traitement des solutions pyridiques à 1,5 % de polyméthacrylate de méthyle (plexiglass), de chlorure de polyvinyle (ékavyl) et de polystyrolène. Seul le plexiglass se dépolymérise, l'ékavyl ne change pas de viscosité malgré l'électrolyse. Le polystyrolène ne subit aucune altération, ni de couleur, ni de viscosité en solution dans la pyridine ou le toluène.

5°. *Conclusions.* — Puisque le régime d'impulsions se montre efficace, on peut admettre qu'une cause probable de la dépolymérisation est le déroulement de la molécule, résultant de l'électrolyse qui ionise les fonctions carboxyles. La molécule déroulée devient plus sensible à des chocs ou à des étincelles.

(1) P. et L. Renaud, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 876.

Traitement dépolymérisant. Nature du champ électrique ajouté au champ ultrasonore.	Durée (mn).	Viscosité. Température du capillaire (°C).	Temps d'écoulement mn et s.	Variation relative de viscosité (%).
Tension redressée et continue maintenue par un condensateur de 4 μF	0	14	20,15	0
	10	–	19,15	– 5,0
	40	–	14,42	–27,6
	100	–	13,21	–34,0
	160	–	12,47	–36,8
Tension redressée pendant une alternance sur deux par un thyratron à grille positive	0	13,5	16,11	0
	15	14,2	12,49	–20,0
	30	–	10,36	–34,6
	60	13,2	9,51	–39,2
	120	14,6	8,25	–48,0
Tension appliquée pendant une demi-alternance par un thyratron à grille négative. Allumage de l'arc à 1 000 V	0	12,6	17,05	5
	10	–	16,54	– 1,08
	25	–	12,27	–27,1
	40	12,8	11,27	–33,0
	70	12,8	9,54	–42,0
	115	12,6	10,06	–
	165	–	10,00	–
Tension purement alternative	0	13,6	14,07	0
	15	13,1	12,35	–10,8
	45	13,0	9,21	–34,0
	105	13,4	8,44	–38,2
	165	13,0	8,25	–40,4
Impulsions de tension : 750 volts de durée 10 millisecondes.	0	12,0	19,26	0
	43	13,0	14,43	–24,2
	133	12,0	11,19	–41,8
Fréquence d'itération : 17 impulsions par minute. Grille du thyratron commandée par un thyratron auxiliaire	0	15,0	20,11	0
	30	13,0	15,22	–23,8
	60	–	13,09	–34,8

MAGNÉTOSTATIQUE. — *Le champ $\vec{H}$ et l'induction $\vec{B}$ d'un courant linéaire dans le vide.* Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous allons montrer que grâce aux dérivées des fonctions discontinues, il est possible d'établir une différence fondamentale entre les deux vecteurs $\vec{H}$ et $\vec{B}$.

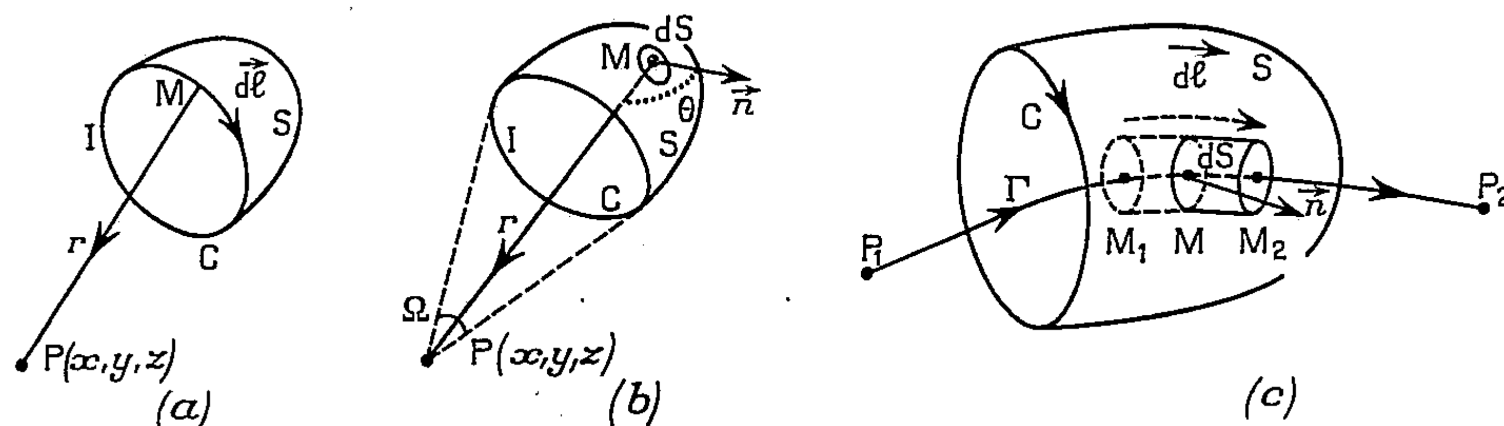
Pour un courant d'intensité I circulant le long d'une courbe C, on définit un potentiel scalaire V* et un potentiel-vecteur $\vec{A}$ par les expressions (1)

$$(1) \qquad V^* = \frac{I\Omega}{4\pi} = \frac{I}{4\pi}\int_S \frac{\cos\theta}{r^2}\,dS \qquad \vec{A} = \frac{\mu_0 I}{4\pi}\int_C \frac{\vec{dl}}{r}$$

(*) Séance du 22 mars 1954.

(1) *Voir* E. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, p. 479; Masson, Paris.

La signification des différentes lettres est indiquée sur les figures I*a* et I*b*. V^* est une fonction définie partout et uniforme; elle présente une discontinuité de $\pm$ I sur la surface S où sa valeur est la demi-somme des valeurs infiniment voisines.



Des potentiels (1) on tire les champs par les expressions

$$(2) \qquad \vec{B} = \overrightarrow{\mathrm{rot}}\, \vec{A} \qquad \vec{H} = -\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \vec{V}^*.$$

En particulier nous conviendrons que $\vec{H}$ est défini partout par le gradient de V^* et même sur la surface S où il sera représenté par une « fonction δ » qui est infinie. Si $\vec{n}$ est le vecteur unitaire de la normale positive à S, on peut écrire les potentiels (1) sous la forme

$$(3) \qquad \mu_0 V^* = -\operatorname{div} \vec{\Theta} \qquad \vec{A} = \overrightarrow{\mathrm{rot}}\, \vec{\Theta} \qquad \text{avec} \qquad \vec{\Theta} = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \int_S \frac{\vec{n}}{r}\, dS$$

On en déduit alors aisément par l'identité $\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\overrightarrow{\mathrm{rot}} = \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\mathrm{div} - \Delta$ que l'on a entre $\vec{B}$ et $\vec{H}$ la relation

$$(4) \qquad \vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 I\, \delta(\vec{n}) \qquad \text{avec} \quad \delta(\vec{n}) = -\frac{1}{4\pi} \int_S \vec{n}\, \Delta\left(\frac{1}{r}\right) ds.$$

Comme $\Delta(1/r)$ est partout nul sauf sur la surface S où il devient brusquement infini, il en résulte que l'on a partout en dehors de S

$$(5) \qquad \vec{B} = \mu_0 \vec{H}.$$

Cependant il faudrait bien se garder de substituer (5) à (4) car cela serait une source d'obscurité et de difficultés insurmontables. Considérons par exemple la circulation du vecteur $\vec{H}$; de (2) on en déduit

$$(6) \qquad V^*_{P_1} - V^*_{P_2} = \int_{P_1}^{P_2} (\vec{H}.\vec{dl}) \qquad \text{ou} \qquad \oint (\vec{H}.\vec{dl}) = 0.$$

Au contraire la circulation de $\vec{B}$ le long d'un circuit fermé n'est pas nulle; de (4) et (6) on en déduit

$$(7) \qquad \oint(\vec{B}.\vec{dl}) = \mu_0 I \oint \delta(\vec{n})\,\vec{dl}.$$

Nous allons montrer que l'intégrale du second membre de (7) n'est pas nulle pour un circuit traversant S. On peut dire en effet qu'elle se présente sous la forme $0 \times \infty$, puisque l'épaisseur de la surface est nulle et que la valeur de $\delta(\vec{n})$ est infinie sur S. Comme $\delta(\vec{n})$ est nul partout en dehors de S, il n'y a qu'au point M où Γ traverse S que $\delta(\vec{n})$ est différent de zéro (*fig.* 1 *c*). On peut donc remplacer l'intégrale de surface étendue à tout S par l'intégrale étendue à une circonférence de rayon a très petit et de centre M limitant sur S un élément ΔS. De même, on peut remplacer le parcours P_1P_2 par le parcours très petit M_1M_2 de longueur $\vec{dl}$. Avec $dv = (\vec{n}.\vec{dl}).dS$ l'intégrale curviligne s'écrit donc successivement

$$\int_{P_1}^{P_2} \vec{dl}.\delta(\vec{n}) = -\frac{1}{4\pi}\int_{M_1}^{M_2}\vec{dl}\int_{\Delta S}\vec{n}\,\Delta\left(\frac{1}{r}\right)dS = -\frac{1}{4\pi}\int_{\Delta v}\Delta\left(\frac{1}{r}\right)dv = 1,$$

d'après la propriété connue de l'intégrale de volume Laplacien de $(1/r)$. Si la circulation s'était faite de P_2 à P_1, on aurait eu (-1) puisqu'alors $dv = -(\vec{n}.\vec{dl}).dS$. On peut compléter le circuit par une courbe joignant P_2 à P_1 sans couper S car cette portion donne zéro. D'une manière générale si le circuit coupe m fois S de $(-)$ vers $(+)$ et n fois S de $(+)$ vers $(-)$, on a

$$(8) \qquad \oint \delta(\vec{n}).\vec{dl} = m - n.$$

En portant (8) dans (7), on en déduit l'expression du théorème d'Ampère, soit

$$(9) \qquad \oint(\vec{B}.\vec{dl}) = (m-n)\,\mu_0 I.$$

On peut vérifier les relations précédentes dans le cas particulier d'un courant circulaire d'axe Oz. Le long de l'axe Oz, on a

$$(10) \qquad V^* = \frac{I}{2}\left[\pm 1 - \frac{z}{\sqrt{z^2+a^2}}\right], \qquad H_z = -\frac{\partial V^*}{\partial z} = I\left[-\delta(z) + \frac{a^2}{2r^3}\right],$$

où $\delta(z)$ est la « fonction » de Dirac. Pour l'induction B_z, le calcul à partir du potentiel-vecteur $\vec{A}$, conduit à $B_z = (\mu_0 I a^2/2r^3)$. On a donc

$$(11) \qquad B_z = \mu_0 H_z + \mu_0 I.\delta(z).$$

MAGNÉTISME. — *Détection de la résonance paramagnétique dans certaines substances organiques irradiées.* Note de MM. **Jean Combrisson** et **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Francis Perrin.

Le phénomène de résonance paramagnétique aux hyperfréquences dans certaines substances organiques (principalement des acides aminés, des sucres, des matières plastiques) irradiées au rayons γ a été mis en évdience. Les raies des acides aminés présentent une multiplicité à trois pics.

Dans le cadre de nos études sur le paramagnétisme créé par irradiation γ de certaines substances, nous avons recherché et mis en évidence le phénomène de résonance paramagnétique dans certains acides aminés et sucres sous forme cristalline et dans certaines matières plastiques. L'irradiation a été réalisée sous cadmium à la Pile atomique de Châtillon (dose : 10 Mr environ), la résonance a été détectée à l'aide du spectrographe pour résonance paramagnétique aux hyperfréquences (9 000 MHz) de l'École Supérieure de Physique et Chimie ([1]) déjà utilisé pour l'étude du paramagnétisme de sels minéraux et du verre irradié ([2]).



Fig. 1.

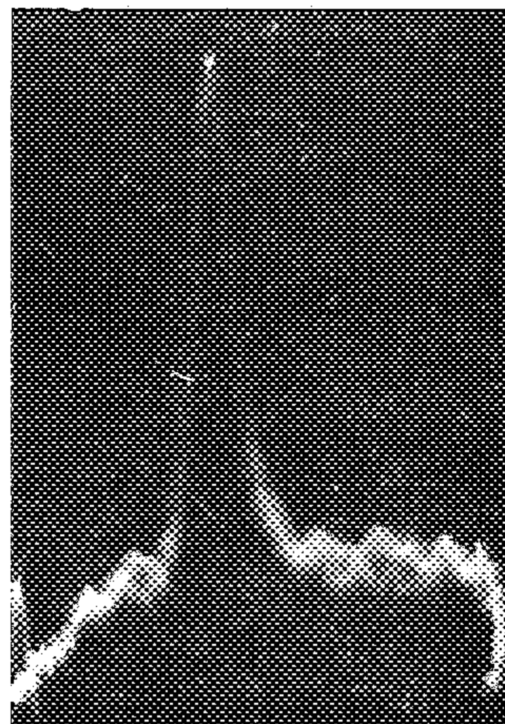


Fig. 2.

L'amplitude du balayage horizontal est de 300 Gs.

Les acides aminés qui ont présenté le phénomène de résonance paramagnétique sont : le glycocolle, l'arginine, la leucine, l'alanine, la sérine, la proline, la thréonine. Leurs courbes de résonance ont une structure fine à trois pics (*fig.* 1 : glycocolle irradié).

([1]) J. Uebersfeld, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 126.

([2]) J. Combrisson et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 572.

Par contre, il ne nous a pas été possible de déceler la résonance dans la tyrosine, le glutathion, la cystéine, l'homocystéine. L'acide hippurique et l'acide ascorbique, qui ne sont pas des acides aminés, donnent des résultats positifs ainsi qu'une protéine : la trypsine.

Les sucres présentant le phénomène sont : le glucose, le lactose, le galactose, le maltose, le mannose, le saccharose, le lévulose, le raffinose, l'inuline, l'inosite (*fig.* 2 : lévulose irradié). La cellulose se comporte de façon identique.

Pour les diverses substances ci-dessus, il n'apparaît pas de décroissance notable du phénomène huit jours après l'irradiation. La stabilité dans le temps est due à l'état cristallin.

En ce qui concerne les matières plastiques, nous avons étudié le polythène, le nylon, le polystyrolène, le rilsan, le plexiglass. Les mesures sont faites 4 h environ après la fin de l'irradiation, l'effet a déjà beaucoup décru pour les deux premières. Pour le plexiglass, la décroissance commence à être sensible au bout de 15 jours, la courbe présente une structure fine à trois pics.

Les largeurs des raies (à 3 dB) pour les sucres sont d'environ 40 Gs, pour les acides aminés, les deux pics latéraux sont à 25 Gs du pic central. Pour tous ces corps, le facteur de Landé est celui de l'électron libre car il y a superposition des axes des raies avec celui de la raie du diphénylpicrylhydrazyle. Des études sont en cours pour préciser la nature du phénomène, la résonance pourrait s'expliquer par l'existence de radicaux libres créés lors de l'irradiation et restés figés; la multiplicité à trois pics des courbes des acides aminés résulterait soit de l'interaction de l'électron libre avec le noyau d'azote (de spin nucléaire 1), soit de son interaction avec le champ cristallin.

Nous pensons qu'une étude de radicaux libres ainsi formés pourrait donner des renseignements sur l'action biologique des rayonnements, fournir des procédés de dosimétrie, indiquer des modifications dues aux rayonnements non décélables par voie chimique (sur des produits stérilisés par des rayons γ par exemple).

SPECTROSCOPIE. — *Spectre de post-luminescence dans les étincelles de grande longueur dans l'air.* Note de M[me] ARLETTE VASSY, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une précédente Note [1], nous avons exposé comment l'utilisation d'un dispositif à miroir tournant placé derrière un spectrographe nous a permis de distinguer trois phases successives dans les étincelles de grande longueur

[1] F. RIMBERT et A. VASSY, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1324.

obtenues dans l'air sous des tensions de 500 à 900 KV; cette Note donnait la liste des raies observées dans la première phase, la pré-décharge. Nous voulons, aujourd'hui, donner les résultats concernant la troisième phase, l'afterglow ou post-luminescence, la phase centrale, la plus intense, étant la décharge principale.

Une première remarque qui s'impose est relative à l'aspect des raies de post-luminescence : elles sont très larges, contrairement à celles des deux premières phases, et assez floues. Si l'on tient compte du fait que le spectrographe utilisé est un prisme-objectif, cela signifie que le domaine spatial d'émission de post-luminescence déborde largement la région du canal de l'étincelle; en appréciant à 1/4 mm (maximum) la largeur de ces raies, on en déduit que les particules émettrices ont diffusé à plus de 2 cm du canal. Cet aspect large et flou des raies et bandes de post-luminescence a deux conséquences principales :

1° sur les photographies fixes du spectre de l'étincelle, comme par exemple dans notre premier travail (2), les éléments de post-luminescence sont d'autant plus difficiles à repérer qu'ils sont plus intenses, car il se distinguent mal du fond continu; nous avions d'ailleurs signalé que le vrai spectre continu ne pouvait être atteint dans la région autour de 4 000 Å, et c'est en effet là que la post-luminescence présente la plus grande intensité; par contre à 5 000 Å, le fond est parfaitement accessible.

2° Des raies très faibles de la décharge principale disparaissent également, noyées dans des bandes ou raies de post-luminescence. La nouvelle technique nous a donc permis de compléter notre liste des raies de l'étincelle principale; elles seront indiquées dans une prochaine publication.

Malgré les difficultés dues à cette largeur importante des raies et bandes du spectre de la post-luminescence, en conservant les meilleurs spectres, nous avons pu en identifier un certain nombre. Le spectre est très pauvre dans l'ultraviolet moyen; un groupe de raies et bandes intenses se place entre 3 800 et 4 400 Å, un autre entre 6 000 et 6 600 Å, et un autre dans l'infrarouge.

Les raies observées appartiennent à :

O I : 8 222-8 227-8 230-8 233, 6 156-6 158, 5 329-5 330, 4 368 Å;

O II : 5 190, 4 941-4 942, 4 661 et 4 676, 4 317-4 319, 4 103-4 105, 3 410, 3 273-3 271, 3 135-3 138, 3 005-3 008 Å;

O III : 2 984 Å;

N II : 6 485, 5 179, 5 001-5 005-5 007, 4 447 (intense), 4 035-4 041-4 043, 3 995, 3 437, 3 408, 3 329-3 330-3 331, 3 007 Å;

N III : 3 367 Å;

N IV : 3 478 et 3 483-3 485 Å;

H : H_α et H_β.

(2) A. VASSY, H. NORINDER et E. VASSY, *Arkiv för Fysik*, 6, 1953, p. 437.

On n'a pas observé de raies de O IV; les raies de N I sont sans doutes présentes; mais les seules que nous pouvons repérer sont toutes superposées à d'autres éléments dont l'identification est sûre; ainsi à 6 485 Å, il se superpose celle de N II 6 482; 6 008 est dissimulée par la bande 6 013 de N_2; à 4 151 Å, un élément assez intense mais large pourrait être la bande 4 142 de N_2 s'ajoutant à la raie de N I, de sorte que les raies de cet élément sont seulement probables.

Les bandes observées appartiennent toutes à l'azote, sauf une bande à 3 647, que nous avons attribuée à NO, système β, qui était déjà présent dans l'étincelle principale; il n'y a pas de bandes de l'oxygène; parmi les bandes de l'azote, ce sont les premier et deuxième systèmes positifs qui sont les plus intenses; voici les bandes relevées :

1er *système positif.*		2e *système positif.*	
9599	3,3	4480	2,7
9362	4,4	3998	1,4
8911	1,0	3943	2,5
6545	7,4	3895	3,6
6323	10,7	3805	0,2
6013	7,3	3755	1,3
5906	9,5	4142	3,7 (douteuse)

Nous avons ensuite relevé deux bandes de N_2^+ :

4278	0,1
4236	1,2

et peut-être les bandes 3538, 3549, 3563, à moins qu'il ne s'agisse de bandes de CO_2; ce groupe est extrêmement faible.

La durée moyenne de cette post-luminescence est assez variable avec les conditions d'excitation; elle peut dépasser 30 μsec.

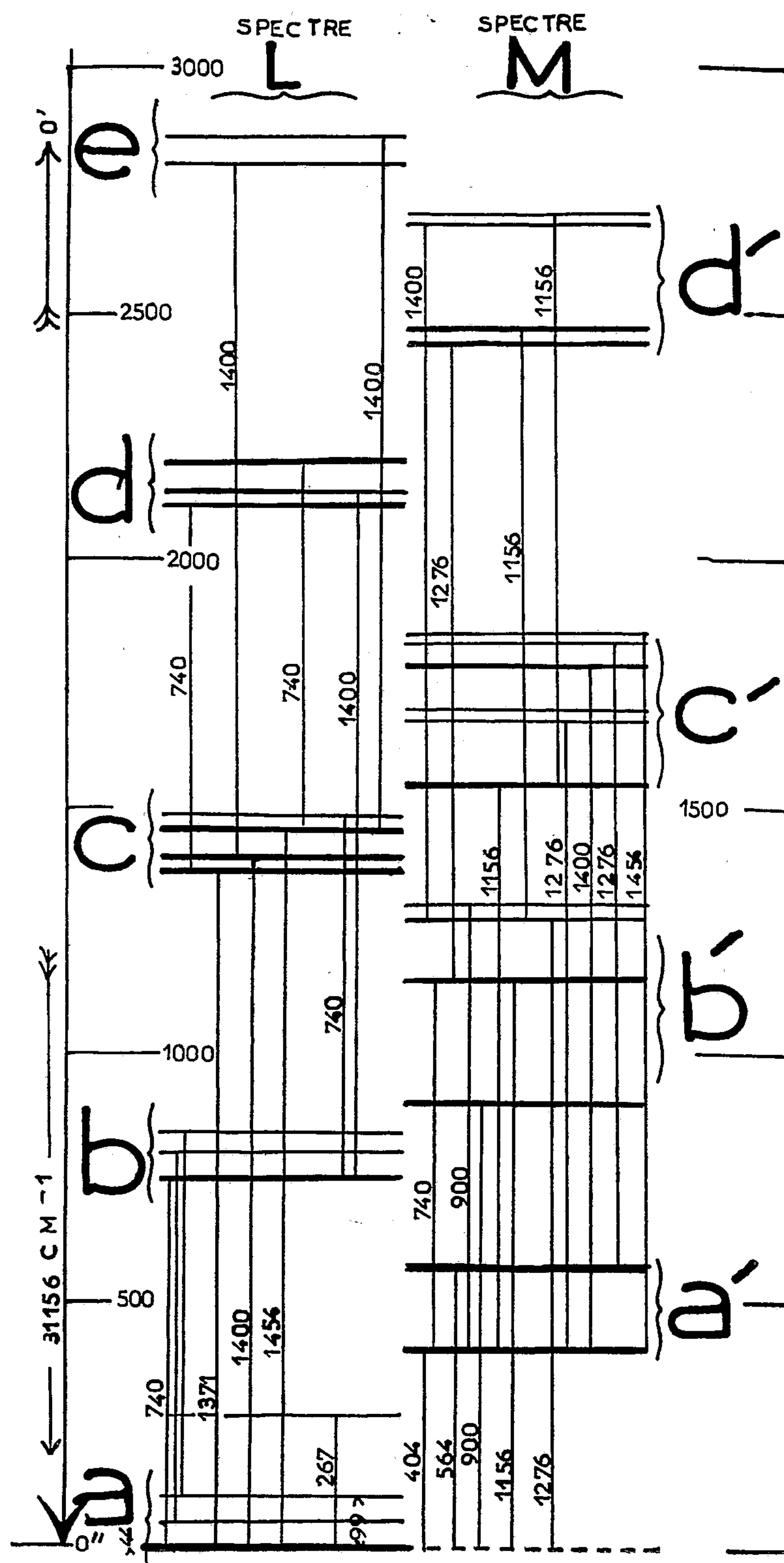
Signalons en outre les bandes qui n'avaient pas été relevées dans les spectrographies fixes, comme nous l'avons dit plus haut, *ce sont les suivantes :*

3647	NO,β	6013	N_2 1er > 0
4236	N_2^+	6323	N_2 1er > 0
4490	N_2 2e > 0	6545	N_2 1er > 0
5906	N_2 1er > 0		

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Fluorescence de monocristaux organiques aux basses températures. III. Fluorène.* Note de MM. **Marc Barbaron** et **Paul Pesteil**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une précédente Note [1], l'un de nous a montré que la fluorescence du fluorène cristallisé à 293°K se compose de trois spectres correspondant à des

[1] P. et L. Pesteil, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 75.


SPECTRE
L
SPECTRE
M
3000
2500
2000
1500
1000
500
0'
0"
31156 CM -1
e
d
c
b
a
d'
c'
b'
a'
1400
1156
1276
740
900
1371
1456
267
404
564

dipôles respectivement parallèles aux trois directions suivantes dans la molécule : L, direction de la liaison C-C joignant les noyaux; M, normale à L dans le plan moyen de la molécule et N, normale au plan (L, M). Nous rappelons aussi que la molécule n'est pas plane.

A 293°K, les bandes sont larges, ce qui interdit toute précision des pointés; on peut toutefois situer les maxima des principales bandes aux fréquences énumérées dans le tableau.

	a.	*a'*.	*b*.	*b'*.	*c*.	*c'*.	*d*.	*d'*.	*e*.	*e'*.	*f*.	*f'*.	*g*.
Spectre L.....	30 930		30 180		29 560		28 830		28 210		27 360		26 690
» M.....		30 420		30 070		20 200		28 610		27 750		27 190	
» N.....					29 500				28 100				

Dans la présente Note, nous donnons les résultats que nous avons obtenus à 14°K.

Les bandes des spectres L et M se résolvent en raies; il est possible d'étudier leur structure vibrationnelle. Les deux bandes du spectre N ne sont pas encore résolues à cette température.

Les principales raies sont figurées sur le diagramme ci-dessus où nous avons séparé les raies correspondant à des dipôles parallèles à L et à M. Nous avons relié par des accolades les raies qui correspondent à une même bande du spectre à la température ordinaire.

La transition électronique pure du spectre L est située à 31 156 cm^{-1}; elle est accompagnée, dans ce spectre, des principales fréquences de vibrations suivantes : 44, 99, 267, 740, 1 371, 1 400 et 1 454 cm^{-1} qui apparaissent seules ou combinées entre elles.

Le spectre M est plus compliqué. Il est formé de nombreuses raies résultant de la combinaison de fréquences actives en Raman et en infrarouge. La raie 31 156 cm^{-1} n'y apparaît pas; les deux premières raies (30 752 et 30 592 cm^{-1}) en sont distantes de 404 et 564 cm^{-1}. Ces deux vibrations existent dans le spectre Raman de la solution étudiée par Manzoni ([2]). On trouve aussi les fréquences de vibration suivantes : 740, 900, 1 156, 1 276, 1 400 et 1 454 cm^{-1}. Les raies 740, 1 370, 1 400 et 1 454 cm^{-1} n'interviennent qu'en combinaison avec 404 et 564 cm^{-1}. Les fréquences 1 156 et 1 276 existent dans le spectre infrarouge où elles sont très polarisées.

Ces résultats semblent montrer qu'il existe, dans le spectre de fluorescence du fluorène, une transition électronique de symétrie A'' (située à 31 156 cm^{-1} à 14°K) dont le dipole est parallèle à L. Elle est accompagnée, dans le spectre L, de vibrations totalement symétriques α' : 740, 1 371, 1 400 et 1 454; les vibrations 404 et 564, de symétrie α'', donnent le spectre M, de polarisation différente, de symétrie A'.

([2]) R. Manzoni Ansidei, *Rend. Accad. Lincei*, 26, 1937, p. 166.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la théorie de l'effet Maxwell des solutions de macromolécules en chaînes : influence de la perméabilité.* Note de M. **Roger Cerf**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude de l'effet Maxwell des suspensions de sphères élastiques ([1]) conduit à la relation

$$\frac{1}{2(\mathrm{tg}\,\alpha)_0} = \frac{1}{\Theta_0} + \frac{1}{\Theta_D}, \tag{1}$$

$(\mathrm{tg}\,\alpha)_0$ est la pente initiale de la courbe donnant l'angle d'extinction en fonction du gradient de vitesse G, à grande dilution; Θ_0 est le temps d'établissement du phénomène d'orientation pour les particules supposées « rigidifiées »; Θ_D est le temps de relaxation de déformation de la molécule. Cette théorie, qui suppose la déformation brownienne de la molécule petite à tout instant, a été appliquée aux solutions de macromolécules en chaînes; elle joue, pour ces molécules, le rôle de théorie limite correspondant à une imperméabilité totale des particules au solvant. On a montré que, du point de vue qualitatif, la formule (1) représente correctement les variations de $(\mathrm{tg}\,\alpha)_0$ avec la viscosité η_0 du solvant pour les solutions de polystyrènes ([2]) et d'acides nucléiques ([1]); par contre, lorsque $\Theta_D \gg \Theta_0$ (η_0 petit), la valeur calculée de $(\mathrm{tg}\,\alpha)_0$ est trop faible.

On est conduit à tenter de se débarrasser de l'hypothèse de la petitesse des déformations browniennes et de celle de l'imperméabilité totale. On y parvient en s'appuyant sur l'interprétation physique de la relation (1), qui fait l'objet du paragraphe 1 ci-dessous.

1. On considère d'abord le cas où $\Theta_0 \gg \Theta_D$ (le phénomène est un effet de déformation pure). Dans ce cas la matière qui constitue la particule tourne avec la vitesse angulaire $\omega = G/2$, tandis que le contour extérieur se conserve et affecte, dans le plan de l'écoulement, la forme d'une ellipse. Considérons un système d'axes mobiles animé de la vitesse angulaire ω, suivant la matière de la particule dans sa rotation. Le long d'une direction quelconque Δ du système mobile, située dans le plan de l'écoulement, la particule subit deux fois par tour un allongement et une contraction. Dans le système mobile l'action du champ hydrodynamique possède donc un caractère *périodique* (sinusoïdal) de pulsation $\Omega = 2\omega = G$.

L'écoulement à gradient constant exerce des tensions et des compressions dirigées à 45° de la direction de l'écoulement; mais les forces de frottement créent le long de la droite Δ un déphasage entre tensions et déformations qui se traduit dans le système d'axes fixes par un écart entre les directions prin-

([1]) R. Cerf, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1352; 235, 1952, p. 1394.

([2]) R. Cerf, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 81.

cipales de déformation de la molécule et les directions des tensions hydrodynamiques. On arrive ainsi, sans calcul. à la relation $G(\mathrm{tg}\,\alpha)_0 = \omega\Theta_D$, c'est-à-dire à la formule que j'avais établie pour l'effet de déformation pure ([1]).

La même interprétation physique s'applique à l'effet d'orientation pure ($\Theta_D \gg \Theta_0$), en remplaçant dans le raisonnement le contour de la molécule par l'indicatrice des densités de probabilité de présence du point représentatif dans l'espace de phase relatif aux particules. On retrouve avec la même facilité la formule de Peterlin et Stuart ([3]).

Cette interprétation s'étend enfin au cas général où les deux phénomènes se superposent. On retrouve la relation (1) en remarquant que le temps de relaxation Θ du phénomène total est tel que $1/\Theta = (1/\Theta_0) + (1/\Theta_D)$.

2. Les raisonnements qui précèdent ne supposent pas que la déformation brownienne soit petite; ils ne supposent pas non plus que la molécule soit imperméable au solvant. De plus, d'après les expériences de H. Kuhn ([4]) sur des modèles macroscopiques, pour un type de molécule, et pour une configuration donnée, Θ_0 ne dépend que du degré de déformation caractérisé par « la plus grande longueur de la molécule ». On admettra que les Θ_D jouissent de la même propriété. On peut maintenant, à un instant donné, considérer la solution comme un mélange, chaque constituant comprenant les particules d'égale déformation brownienne. D'après ce qui précède, la relation (1) reste vraie pour chacun de ces constituants, même si la déformation brownienne est grande et si la molécule est perméable.

3. La détermination dans le cas général de $(\mathrm{tg}\,\alpha)_0$ pour une solution de molécules en chaînes implique des calculs de moyennes que l'on ne peut effectuer à présent, parce que l'expression exacte des Θ_D n'est pas connue pour ces molécules. On constate néanmoins, dès maintenant, que le désaccord numérique signalé ci-dessus pour $\Theta_D \gg \Theta_0$ (η_0 petit) entre les valeurs calculées et mesurées de $(\mathrm{tg}\,\alpha)_0$ s'atténue. On arrive en outre à la conclusion suivante :

Lorsque $\Theta_0 \gg \Delta_D$ *(η_0 grand) la quantité* $(\mathrm{tg}\,\alpha)_0$ *est la somme de deux termes contenant respectivement la viscosité* η_0 *du solvant et la viscosité interne de la molécule, comme pour une solution de sphères élastiques imperméables.* En effet, les Θ_0 n'interviennent pas dans le calcul; les Θ_D de leur côté contiennent deux termes additifs proportionnels respectivement à chacune des viscosités, et les deux séries de termes se groupent séparément dans l'expression de $(\mathrm{tg}\,\alpha)_0$. La condition $\Theta_0 \gg \Theta_D$ n'est vérifiée que pour des molécules suffisamment grosses (même pour η_0 grand). Il est difficile de préciser la limite par voie théorique, mais on se souvient que l'expérience a confirmé le caractère additif de la viscosité interne pour des polystyrènes de masse moléculaire aussi faible que 150 000 ([2]).

([3]) *Z. Phys.*, 112, 1939, p. 1.
([4]) *Habilitationsschrift*, Bâle, 1946.

Le désaccord entre notre théorie et celle de l'haltère élastique ([5]), laquelle ignore le caractère additif de la viscosité interne, prend à présent, pour les molécules suffisamment grosses, un caractère général, indépendant du degré de perméabilité. Le désaccord provient, à notre avis, d'une conception inadéquate du rôle de la viscosité interne dans la théorie de l'haltère élastique. En effet, dans cette théorie, la viscosité interne n'intervient que dans le coefficient de diffusion radiale, correspondant à un déplacement relatif des extrémités de l'haltère, alors que pour une grosse molécule, pelotonnée, toutes les déformations browniennes sont équivalentes à cet égard, quelles que soient leurs directions principales dans l'espace.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la détermination des états excités de* ^{8}Be *par la réaction* ^{10}B $(d\alpha)$ ^{8}Be. Note (*) de MM. **Pierre Cüer**, **Jean-Jacques Jung** et **Roland Bilwes**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'analyse détaillée de la distribution angulaire de ^{10}B(d, α) ^{8}Be$^{exc.}$ par la méthode photographique a permis de certifier définitivement l'existence controversée des niveaux de ^{8}Be à 4,9 et 7,2 MeV. Le niveau à $\sim$ 4 MeV est probable et il est possible que le niveau de 2,9 MeV soit composé. La présence et la superposition des continuums α ne permet pas de déceler d'autres niveaux par cette méthode.

Deux groupes d'expérimentateurs viennent de remettre en question l'existence des niveaux excités du ^{8}Be compris entre O et 7,5 MeV dont certains figurent comme acquis dans les traités classiques traitant des noyaux légers. Scherrer et collaborateurs ([1]) affirment l'existence de cinq niveaux, tandis qu'Inglis et collaborateurs ([2]) ne reconnaissent comme certain que celui de 2,9 MeV. Les travaux ([1]) basés sur l'observation photographique de photodésintégrations utilisent peut-être une technique statistique discutable, notamment pour les valeurs 2,2 et 3,4 MeV, tandis que ([2]), malgré une résolution expérimentale excellente ont opéré dans des conditions plus défavorables pour ces observations ([3]). En raison de l'importance fondamentale de ce problème, nous avons repris aussi minutieusement que possible l'interprétation de nos résultats sur la distribution angulaire de ^{10}B (d, α) 2α à $Ed = 1$ MeV en utilisant les critères statistiques stricts relatifs à la méthode photographique, éprouvés dans notre Laboratoire depuis plusieurs années. Le dispositif expérimental a déjà été décrit ([3]). De 10 à 16 000 traces selon les cas ont été mesurées par histogramme par deux observateurs sur leurs deux microscopes. La super-

([5]) W. Kuhn et H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta.*, 26, 1943, p. 1394; 28, 1945, p. 1533.

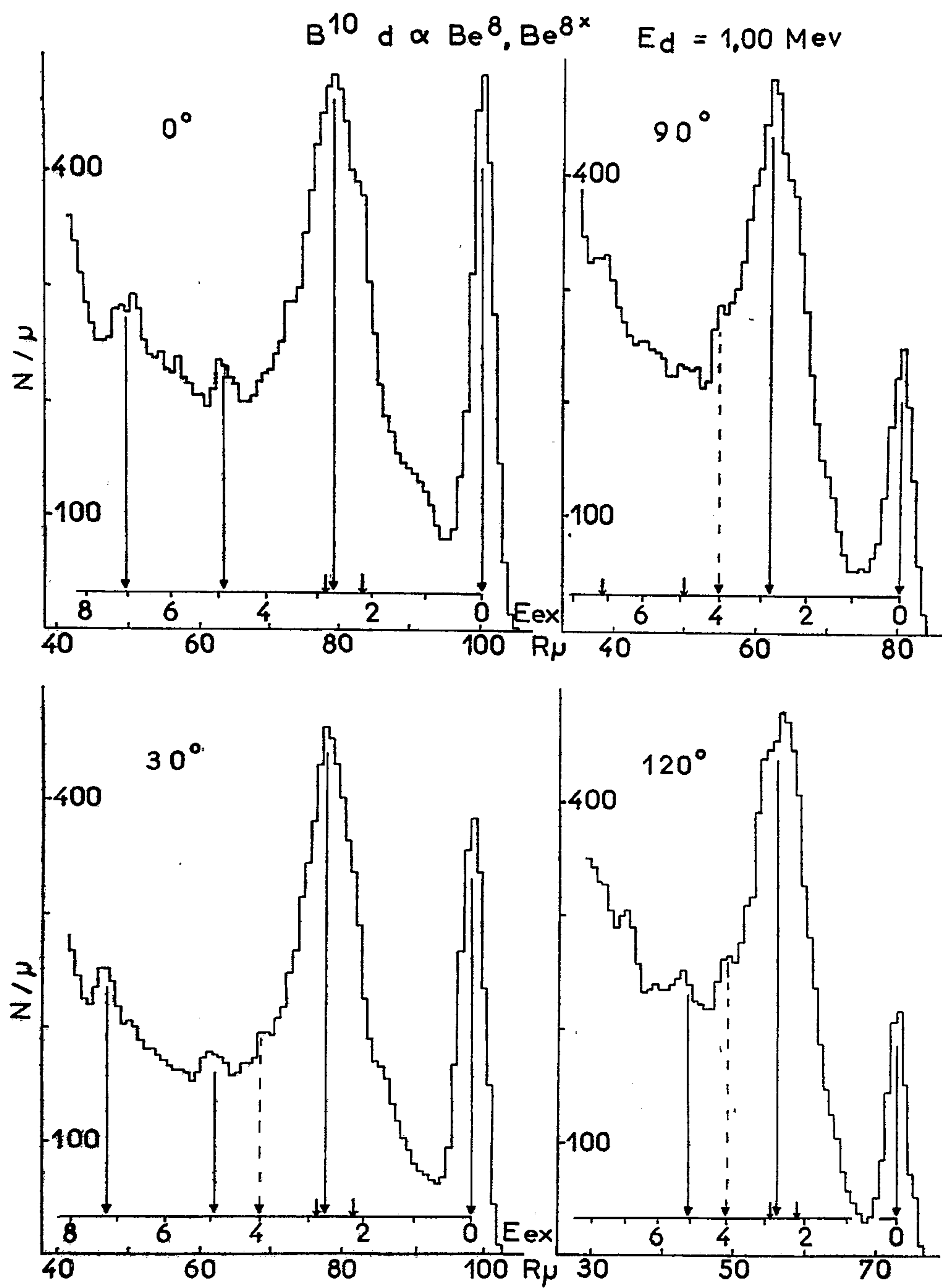
(*) Séance du 22 mars 1954.

([1]) P. Erdos, P. Scherrer et P. Stoil, *Helv. Phys. Acta*, 26, 1953, p. 207.

([2]) B. Malm et D. R. Inglis, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1326.

([3]) P. Cüer et J.-J. Jung, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2401.

position des continuums α issus de la décomposition des $^8Be^{exc.}$ empêche pratiquement de discriminer un groupe d'un ordre de grandeur beaucoup moindre



que celui des α de ^8Be fondamental. Les états excités trouvés ici représentent donc un minimum.

Du point de vue de la statistique des groupes de particules, rappelons qu'un seul histogramme basé sur un petit nombre d'échantillons n'est, en général, pas significatif en raison de la fluctuation relative $n^{-1/2}$ du nombre de traces n par division; principalement quand il existe des maxima et minima aux divisions consécutives.

Un « groupe » doit être constitué par l'ensemble des traces relatives à plusieurs divisions consécutives (chaque division étant $\leq \sigma/4$, σ étant la variance du groupe). Le nombre de traces afférent à chacune de ces divisions doit être supérieur à la moyenne de l'entourage (pas obligatoirement d'une fraction supérieure à $n^{-1/2}$). Le barycentre du groupe doit être retrouvé dans plusieurs plaques d'un même spectre et par plusieurs mesureurs avec plusieurs microscopes pour ces mêmes plaques. Pour que l'histogramme définitif soit représentatif, il doit être composé de la somme d'histogrammes partiels indiquant chacun le groupe et différant entre eux de la variance statistique.

Remarquons que ces critères sont remplis, même surabondants pour nos groupes des états excités à 4,9 et 7,2 MeV car ils sont détectables, en plus, à différents angles. Les α des groupes excités présentent vraisemblablement un minimum à 90°, ce qui leur rend leur discrimination impossible parmi les continuums à cet angle. Ce résultat est à rapprocher de celui d'Inglis dans ${}^{10}B(p, \alpha){}^{8}Be$ probablement encore plus défavorable en raison du Q inférieur de la réaction.

Le critère de groupe n'est pas rempli pour l'état éventuel à 4 MeV, mais ceci est probablement dû à la largeur de l'état de 2,9 MeV, car la déformation statistique à cet endroit est visible à différents angles. Remarquons les positions des barycentres des groupes de 2,9 MeV, significativement différentes selon les angles par rapport à l'état fondamental. Ce décalage variable, non explicable par une présence à 4 MeV pourrait indiquer un mélange de plusieurs états dont les probabilités varient avec les angles.

Afin de ne pas modifier les valeurs statistiques originales, les histogrammes reproduits dans la figure comportent en abcisses les longueurs effectivement mesurées.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *A propos de la désintégration de* ${}^{105}Rh$. Note (*) de Mmes **Christiane Lévi** et **Lily Papineau**, présentée par M. Frédéric Joliot.

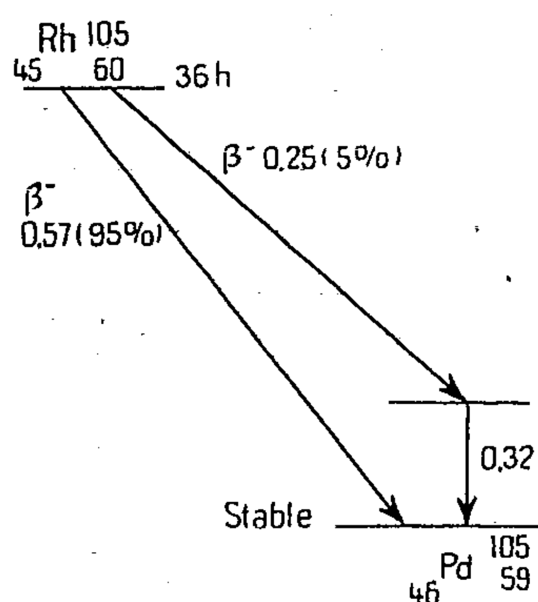
Le schéma de désintégration de ${}^{105}Rh$ a donné lieu à des controverses. Différents auteurs ont tour à tour infirmé ([1]) puis confirmé ([2]) l'existence d'un

(*) Séance du 1er mars 1954.

([1]) Scoville, Fultz et Pool, *Phys. Rev.*, 85, n° 6, 1952, p. 1046.

([2]) Boyol, *Phys. Rev.*, 86, (4), 1952, p. 578.

embranchement se manifestant par un rayonnement γ de 320 keV, signalé pour la première fois par Mandeville et Shapiro [3]. Goldhaber et Hill [4] ont proposé le schéma ci-dessous. Pour contrôler ce schéma nous avons utililisé pour la spectroscopie γ (en comptage direct ou en coïncidence avec le rayonnement β) un cristal de NaI (Tl) et un photomultiplicateur EMI suivi d'un sélecteur d'amplitude à 10 canaux. La linéarité de réponse de l'ensemble a été vérifiée expérimentalement entre 25 keV et 1 MeV.



Les premières expériences (irradiation en neutrons lents dans une des piles de Harwell de Ruthénium « spectroscopiquement pur ») ont confirmé la

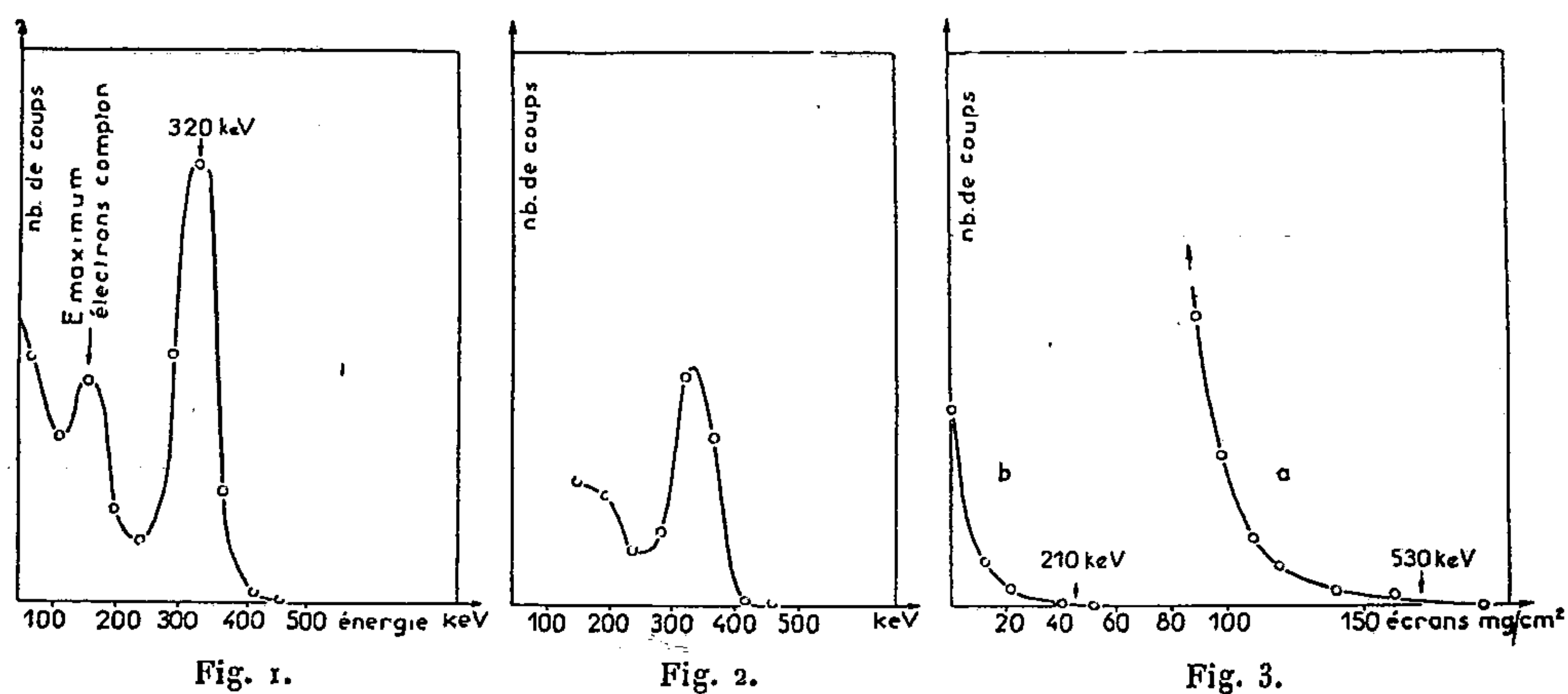


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1 : Spectre γ du Rh. — Fig. 2 : Spectre γ en coïncidence avec le rayonnement β. — Fig. 3 : Courbes d'absorption du rayonnement β. *a*, fin de la courbe d'absorption simple; *b*, absorption du rayonnement β en coïncidence βγ avec le γ de 320 kev.

présence d'un rayonnement γ de 300 keV environ, mais ce rayonnement était trouvé en coïncidence avec un rayonnement électronique d'énergie maximale

(3) *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 125.
(4) *Rev. mod. Phys.*, 24, n° 3, 1952, p. 179.

égale à 650 keV et de plus, au delà de la période de 36 h, subsistait une période longue de même énergie β et dont le spectre γ complexe présentait une raie principale à 300 keV. Le rayonnement de période longue a été identifié comme celui de ^{192}Ir, cette impureté provient de la présence dans l'échantillon de ^{191}Ir qui possède une très grande section efficace, et n'avait pas été signalé dans l'analyse.

Une purification chimique nous ayant permis d'obtenir des sources de rhodium débarrassées d'iridium nous avons pu confirmer l'existence d'un rayonnement γ d'énergie 320±20 keV dans ^{105}Rh émis avec une période de 36 h en coïncidence avec un rayonnement électronique d'énergie maximale de 210±15 keV. La période a été suivie en comptage β, sur le pic γ et sur le pic γ des coïncidences βγ. Par comparaison avec ^{198}Au, mesuré avec le même dispositif géométrique, le rapport d'embranchement a été estimé égal à 4 %.

Les deux transitions β ayant la même valeur de $\log ft \sim 5{,}5$ elles sont permises toutes les deux : le niveau excité à 320 keV a donc la même parité que le niveau fondamental; le spin de ce dernier a été récemment déterminé expérimentalement égal à 5/2.

Dans le but d'étudier la conversion du rayonnement considéré, nous avons cherché les rayons X caractéristiques. Nous n'avons pu les mettre en évidence de façon certaine. L'appareil ayant été étalonné avec les rayons X de ^{103}Rh nous avons pu déterminer une limite supérieure du coefficient de conversion K de 0,05. Cette limite élimine les possibilités de transitions E_3 et M_3.

D'autre part la transition M_2 s'élimine par des considérations de parité.

La transition étudiée serait donc E_2 ou M_1 ou un mélange des deux.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des corrélations angulaires α — γ dans* ^{230}Th(Io). I. *Résultats expérimentaux*. Note (*) de MM. **Paul Falk-Vairant**, **Jean Teillac**, **Georges Valladas** et Mme **Pierrette Benoist**, présentée par M. Frédéric Joliot.

On utilise la composante électronique de l'impulsion délivrée par une chambre d'ionisation pour déterminer l'angle entre la direction de la particule α et l'axe de la chambre. Un photomultiplicateur détecte les photons émis suivant cet axe. On a mesuré les corrélations angulaires des particules α de l'ionium avec les rayonnements γ de 68 keV, 142 keV ainsi qu'avec le rayonnement L.

Nous avons utilisé la propriété des chambres d'ionisation à collection électronique sans grille, de fournir une impulsion qui caractérise l'angle d'émission de la particule α [1], pour construire un dispositif de mesure des corrélations

(*) Séance du 22 mars 1954.

(1) V. Naggiar, Communication privée; B. Rossi et H. Staub, *Ionisation Chambers and Counters* Mc Graw Hill, New-York, 1949.

angulaires $\alpha - \gamma$ formé d'une chambre d'ionisation remplie d'un mélange argon — CO_2 et d'un compteur à scintillations. Ce dernier, placé selon l'axe de symétrie de la chambre, fixe la direction du rayonnement γ étudié. La composante électronique des impulsions de la chambre, qui sont en coïncidence avec celles du photomultiplicateur, est analysée dans un sélecteur à 10 canaux. Ce dispositif présente les avantages suivants :

1° On mesure simultanément 10 points de la corrélation entre 90 et 180°.

2° Toutes les particules α émises dans l'angle solide compris entre deux cônes d'angles au sommet θ et $\theta + d\theta$ participent à la corrélation.

Ces particularités permettent d'étudier la corrélation angulaire même dans le cas où le taux de coïncidences est très faible; nous avons pu ainsi étudier la corrélation entre les particules α et le rayonnement γ de 142 keV de Io dont l'intensité est seulement de quatre photons pour 10^4 désintégrations.

Le schéma de désintégration de Io tel qu'il résulte des mesures de structure fine α (²), des électrons de conversion (³) et des rayonnements γ (⁴) est donné par la figure 1.

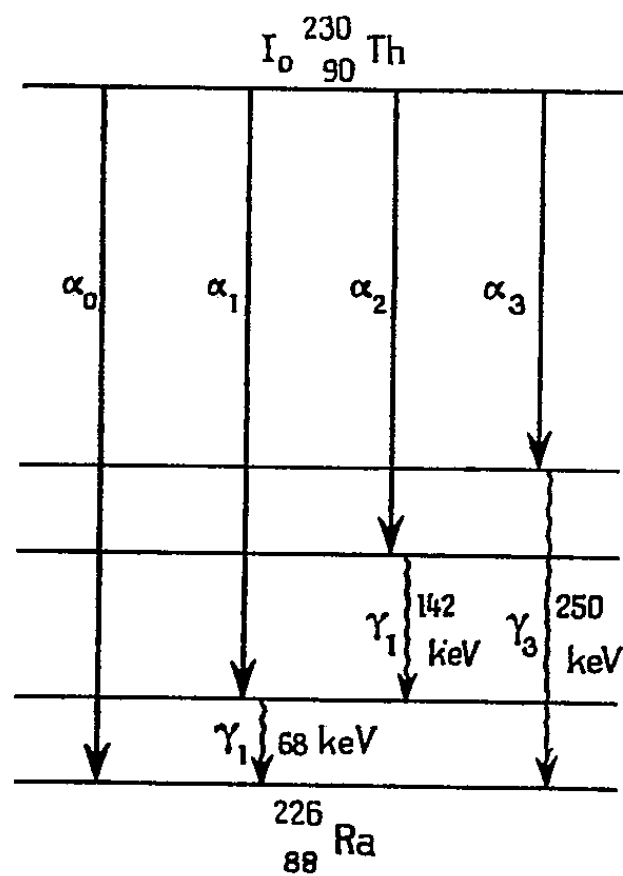


Fig. 1.

Nous avons mesuré successivement les corrélations angulaires $\alpha_1 - \gamma_1$, $\alpha_2 - \gamma_2$ et α_1 — L où L représente presque exclusivement le rayonnement X de réarrangement consécutif à la conversion interne dans les sous-couches L_{II} et L_{III} de γ_1.

(²) S. Rosenblum, M. Valadarès et Vial, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1088; G. Valladas, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2230.

(³) S. Rosenblum, et M. Valadarès, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2359.

(⁴) G. Bouissières, P. Falk-Vairant, M. Riou, J. Teillac et Ch. Victor, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1874; F. Rasetti et R. Booth, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 315.

Les figures 2, 3 et 4, représentent les résultats obtenus. L'amplitude des impulsions fournies par la chambre étant une fonction linéaire du cosinus de l'angle d'émission des particules α, nous avons reporté le nombre de coïncidences en fonction de $\cos\theta$.

L'analyse, par la méthode des moindres carrés, des résultats obtenus avec le rayonnement γ de 68 keV conduit à la fonction de corrélation ([5]) (courbe de la figure 2) :

$$w_1(\theta) = 1 + 0,300\,P_2(\cos\theta) - 0,872\,P_4(\cos\theta)$$

qui ne peut correspondre qu'à la cascade $0^+2^+0^+$ en accord avec les résultats déjà connus ([3]). Cette fonction est compatible avec celle obtenue par Temmer et Wyckoff ([6]).

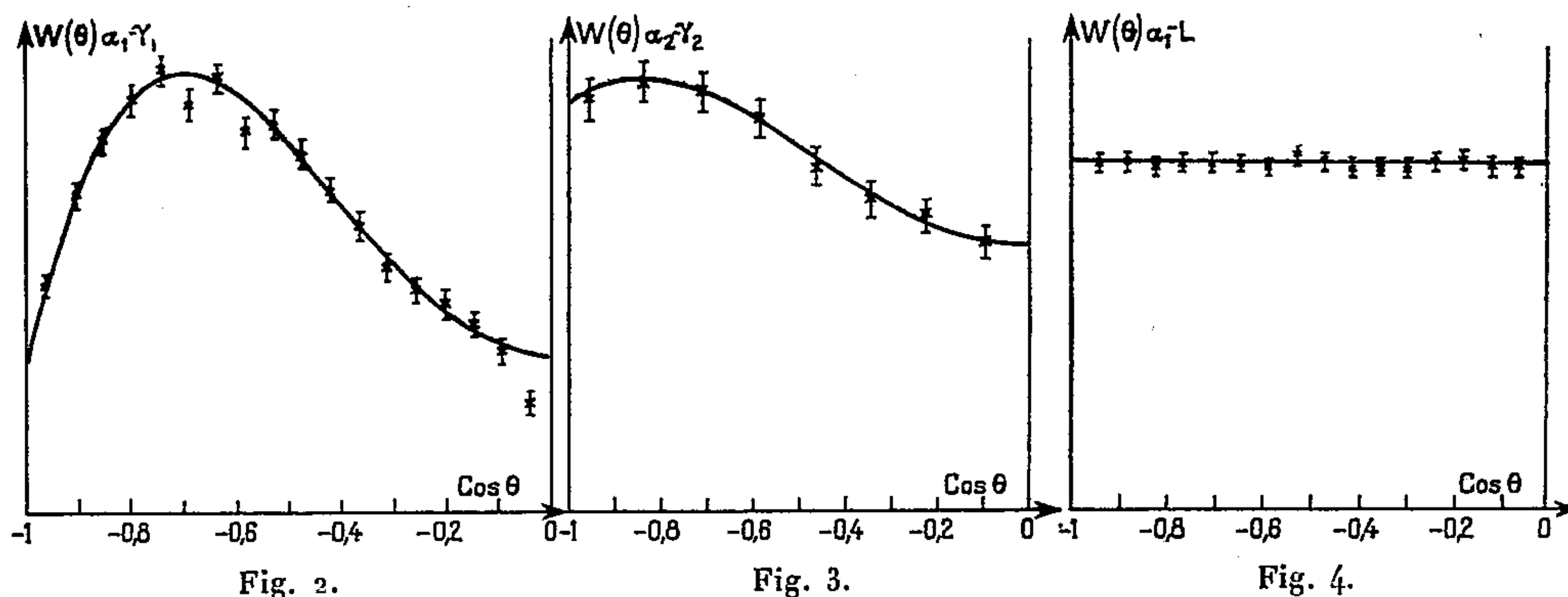


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Comme l'ont montré Rasetti et Booth ([4]) le rayonnement γ de 142 keV apparaît lors de la transition entre les niveaux excités à 210 et 68 keV. La corrélation angulaire $\alpha_2 - \gamma_2$ correspond donc à une cascade $0^+ - J - 2^+$ où J désigne le spin du niveau à 210 keV. La fonction de corrélation la plus probable est (courbe de la figure 3).

$$W_2(\theta) = 1 + 0,355\,P_2(\cos\theta) - 0,202\,P_4(\cos\theta),$$

et permet d'attribuer le spin 4 (parité +) au niveau excité de 210 keV, en accord avec l'hypothèse que ce niveau ainsi que celui de 68 keV sont des niveaux de rotation ([7]).

On n'observe pas de corrélation entre les particules α et le rayonnement L (*fig.* 4).

L'interprétation détaillée de l'ensemble de ces résultats et la discussion des facteurs qui atténuent la corrélation sera donnée dans une publication ultérieure.

([5]) L'influence sur cette corrélation des coïncidences $\alpha_2 - \gamma_1$ est négligeable.

([6]) G. M. Temmer, et J. M. Wyckoff, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 913.

([7]) A. Bohr et B. R. Mottelson, *Danske Mat. Fys. Medd.*, 27, n° 6, 1953.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la diffusion inélastique des mésons π par les noyaux complexes.* Note de Mme **Françoise Lévy**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude de la diffusion inélastique des mésons π de 75 MeV par les noyaux complexes au moyen d'un modèle qui permet de rattacher la section efficace de collision aux valeurs expérimentales de la diffusion élastique des mésons π par les protons.

Des expériences récentes [1] sur les interactions des mésons $\pi^{\pm}$ dans les émulsions photographiques, effectuées dans un large domaine d'énergies (35-500 MeV), ont permis d'observer un nombre élevé d'étoiles accompagnées d'une diffusion élastique ou inélastique du méson et caractérisées, aux énergies moyennes, par :

a. une prédominance des diffusions en arrière sur celles à 90°;

b. une proportion importante de diffusions accompagnées d'une grande perte d'énergie du méson incident (de l'ordre de 70 %).

Johnson [2] a cherché à expliquer ce double phénomène en assimilant la diffusion inélastique du méson π par le noyau à une collision élastique du méson sur un nucléon en mouvement à l'intérieur du noyau. Autrement dit, à une énergie totale E_1 du méson incident dans le système du laboratoire et à une série de valeurs possibles E'_1 de l'énergie du méson diffusé, on fait correspondre les valeurs E_c de l'énergie cinétique du méson incident qui auraient donné naissance aux E'_1 dans le cas d'une collision élastique. Le modèle nucléaire adopté est celui du gaz de Fermi, les états finaux incompatibles avec le principe de Pauli étant exclus. Sur cette base, il est possible de relier la section efficace différentielle $d\Phi(E'_1, \psi)/dE'_1\, d\Omega$ pour la diffusion inélastique à la section efficace différentielle $\sigma(p, \cos\theta)$ de collision élastique par la formule

$$\frac{4\pi\, d\Phi(E'_1, \psi)}{dE'_1\, d\Omega} = \frac{3}{4}\sigma(p, \cos\theta)\,(E_1 + E_2)^2 c(E_1 E_2 p_1)^{-1} E'_1\, U.$$

Dans le système du laboratoire, ψ est l'angle de diffusion des deux particules, p_1 et p'_1 les quantités de mouvement correspondant respectivement à E_1 et à E'_1, et E_2 l'énergie maximum du nucléon incident qui soit compatible avec le principe de Pauli; θ et p sont respectivement l'angle et la quantité de mouvement dans le système du centre de gravité des deux particules, U est une quantité purement géométrique définie par Johnson. En donnant à $\sigma(p, \cos\theta)$ deux valeurs, l'une constante, l'autre correspondant à la théorie du champ

(1) Bernardini, Booth, Lederman et Tinlot, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 105; Bernardini et Lévy, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 610; Minguzzi, Puppi et Ranzi, *Nuovo Cimento*, 12, 1953, p. 1753; S. et G. Goldhaber (communication privée).

(2) *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 510.

mésique avec couplage faible, celui-ci obtient un désaccord sur les deux points expérimentaux précédents.

Nous avons tenté d'améliorer ce résultat en reliant $\sigma_{\pm}(p, \cos\theta)$ aux valeurs expérimentales obtenues récemment (³) dans l'étude de la diffusion $\pi - p$. En admettant que seuls les états s et p contribuent à la diffusion, on peut exprimer $\sigma_{\pm}(p, \cos\theta)$ (diffusion des mésons positifs ou négatifs) sous la forme

$$\sigma_{\pm}(p, \cos\theta) = a_{\pm}(E_c) + b_{\pm}(E_c)\cos\theta + c_{\pm}(E_c)\cos^2\theta$$

et tirer de l'expérience la variation de $a_{\pm}$, $b_{\pm}$, $c_{\pm}$ en fonction de E_c. Un calcul classique permet de relier E_c à E'_1 au moyen des relations

$$E_c = \frac{p^2}{M} + \sqrt{(p^2+\mu^2)\left(1+\frac{p^2}{M^2}\right)} - \mu,$$

$$p^2 = \frac{1}{4}q^2 + \frac{E_2^2}{(E_1+E_2)^2}p_1^2, \qquad \theta = 1 - \frac{q^2}{2p^2};$$

où q dépend de l'angle de diffusion ψ. A partir de ces données, on obtient facilement la section efficace $d\Phi(E'_1, \psi)/dE'_1\,d\Omega$ correspondant à la diffusion inélastique $\pi - p$. Nous avons fait le calcul pour $E_1 = 215$ MeV, $\psi = 90°$ et $\psi = 180°$.

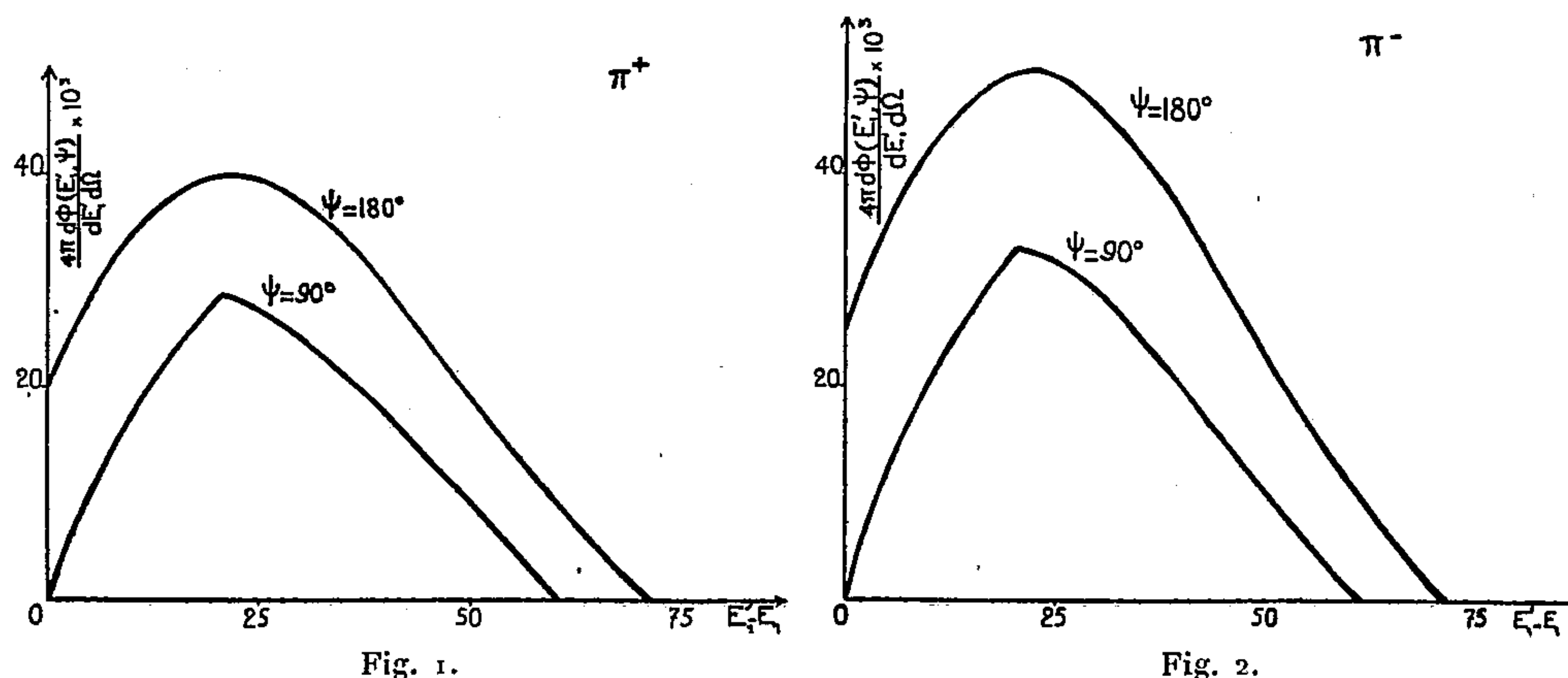


Fig. 1.

Fig. 2.

Nous devons faire ensuite la moyenne statistique des collisions subies par un faisceau de mésons sur les noyaux complexes (Br et Ag) des émulsions photographiques dans lesquels des neutrons, aussi bien que des protons interviennent et faire appel, pour cela, à l'hypothèse de la symétrie de charge selon laquelle une collision (π^+, n) est équivalente à une collision (π^-, p), un processus (π^+, p) équivalent à (π^-, n). Les figures 1 et 2 représentent les sections efficaces différentielles (en millibarns par steradian MeV) à 90 et 180°

(³) Fermi, Glicksman, Martin et Nagle, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 161.

des mésons $\pi^{\pm}$ incidents de 75 MeV en fonction de la perte d'énergie du méson. Toutes deux indiquent conformément à l'expérience, une prédominance marquée des diffusions à l'arrière sur les diffusions à 90°. Mais le maximum de la courbe se place aux environs de 20 MeV et n'explique pas les grandes pertes d'énergie du méson. On pourrait peut-être améliorer ce résultat ([2]) en tenant compte du fait que, pendant la collision, une fraction appréciable de la quantité de mouvement est transmise au reste des nucléons par le nucléon frappé.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres infrarouges de ferrocyanures et de ferricyanures et constitution des bleus de Prusse.* Note de M. **Guy Emschwiller** ([1]), présentée par M. Paul Pascal.

L'étude des spectres infrarouges permet de reconnaître que les bleus de Prusse se comportent comme des ferrocyanures.

Le problème de la constitution des bleus de Prusse est depuis longtemps discuté ([2]). Les études de diffraction des rayons X ont conduit à leur attribuer une structure cubique à faces centrées; un ion ferreux et un ion ferrique occuperaient alternativement les sommets de cubes élémentaires, avec un groupe cyané entre chacun d'eux, des cations, ferreux, ferriques ou alcalins suivant les compositions, venant s'insérer entre les mailles du réseau. Au motif $Fe(CN)_6Fe$, Davidson a donné le nom de supercomplexe berlinique; mais si, pour lui, il s'agirait d'un ion ferrique associé à un ion ferrocyanhydrique, pour Weiser, Milligan et Bates ce serait plutôt un ion ferreux et un ion ferricyanhydrique, tandis que d'autres considèrent qu'aucun des deux atomes ne pourrait être distingué comme ferreux ou comme ferrique ([3]). J'ai entrepris l'étude des spectres infrarouges dans l'espoir de reconnaître si les bleus de Prusse se comportent comme des ferrocyanures, comme des ferricyanures ou comme quelque chose d'autre.

J'ai examiné un certain nombre de ferrocyanures et de ferricyanures métalliques, obtenus en général par précipitation, le sel du métal étant, en principe, présent en excès. Les produits solides ont été malaxés avec de la vaseline et le tout tartiné, en couche plus ou moins mince, entre plaques de chlorure de sodium ou de bromo-iodure de thallium. Le spectromètre utilisé est du modèle 12 C de Perkin-Elmer. Dans le domaine

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Denise Lechaine.

([2]) Pour un exposé d'ensemble de la question, *voir* Harris Holtzman, *Ind. eng. Chem.*, 37, 1945, p. 385, auquel nous renvoyons pour les références bibliographiques.

([3]) Récemment encore L. Cambi, *Gazz. chim. ital.*, 77, 1947, p. 575.

exploré, entre 2,5 et 15 μ, on rencontre un assez grand nombre de bandes d'absorption, plus ou moins nettes, plus ou moins aisément reproductibles, mais ferrocyanures et ferricyanures se distinguent essentiellement par la forme et la position de la bande qui correspond à la vibration fondamentale du groupe cyané ([4]). Cette bande est beaucoup plus intense pour les ferrocyanures, plus fine pour les ferricyanures. Le tableau qui suit donne les fréquences correspondant au maximum d'absorption, exprimées en nombres d'ondes (cm^{-1}) ([5]).

Métal.	Ferrocyanure.	Ferricyanure.	Métal.	Ferrocyanure.	Ferricyanure.
Aluminium...	2120	–	Cadmium.....	2064	2156
Cuivre.......	2094	2176	Calcium......	2060	–
Zinc.........	2090	2170	Plomb.......	2056	–
Nickel........	2090	2165	Lanthane.....	2054	–
Cobalt.......	2082	2160	Potassium....	2040	2115
Manganèse....	2068	2158	Thallium.....	2010	–

Les fréquences sont plus grandes pour les ferricyanures que pour les ferrocyanures; elles apparaissent en relation avec les dimensions des cations, la classification suivant les valeurs décroissantes des fréquences reproduisant, à de légères interversions près, l'ordre des dimensions ioniques croissantes.

J'ai étudié de même divers systèmes à base de bleus de Prusse. Les produits de l'action à froid d'un ferrocyanure alcalin sur un sel ferrique ou d'un ferricyanure alcalin sur un sel ferreux ont donné exactement la même bande caractéristique des ferrocyanures, avec la même position du maximum à 2 075 cm^{-1} environ, ce qui montre que la nature des cations présents en dehors du réseau est sans influence. Pour un produit obtenu par précipitation et oxydation à chaud d'un ferrocyanure ferreux, le maximum s'est trouvé quelque peu déplacé, vers 2 085 cm^{-1}; des bleus de Prusse d'origine industrielle ont conduit eux aussi à des maxima avoisinant 2 085 cm^{-1}. Sur des systèmes à base de blanc de Berlin et de bleu de Prusse, avec prédominance du premier, les maxima ont été de 2 070 cm^{-1} pour un produit précipité à froid, 2 078 cm^{-1} pour un produit précipité à chaud. Enfin un système à base de bleu de Prusse

---

([4]) Pour le cyanure de potassium à l'état solide, le maximum trouvé correspond à 2083 cm^{-1}, en accord avec la valeur indiquée par Gordy et Williams pour la solution aqueuse (*J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 664).

([5]) Le ferrocyanure thalleux provient d'une collection. Celui de calcium est le ferrocyanure double, associé au potassium, obtenu par précipitation à chaud. Les autres ferrocyanures peuvent être simples ou doubles, avec du potassium, cela semble sans importance, aucune variation appréciable de la position de la bande caractéristique n'ayant pu être décelée quand on modifie les conditions de précipitation.

et de vert de Berlin, obtenu par coprécipitation d'une solution de sel ferrique en excès par un mélange de ferrocyanure et de ferricyanure de potassium (70 moles pour 100 du dernier), a présenté, en plus de la forte bande des ferrocyanures, la bande plus fine des ferricyanures, avec des maxima correspondant respectivement à 2 075 et 2166 cm^{-1}.

Ainsi les bleus de Prusse possèdent la bande des ferrocyanures, sans que rien d'autre se manifeste. Sans doute pourrait-on se demander pourquoi le fer ferrique ne se place pas encore plus en tête dans le classement suivant les fréquences, étant donnée la petitesse des dimensions attribuées à l'ion ferrique, mais la différence entre les fréquences du ferrocyanure et du ferricyanure est bien pour lui de l'ordre de 80 à 90 cm^{-1}, à peu près comme pour les autres métaux (75 à 92 cm^{-1}). Les bleus de Prusse se comportent donc, tout au moins dans leur état électronique normal, comme des ferrocyanures, sans se distinguer de ferrocyanures comme ceux de cuivre, de zinc, de nickel, de cobalt ou de manganèse, pour lesquels les études de diffraction des rayons X ont révélé une grande analogie de structure et conduit à admettre la généralité de motifs du type $Fe(CN)_6Me$.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une méthode nouvelle de formation de figures d'attaque à la surface du fer.* Note (*) de MM. **Jean Bardolle** et **Jean Moreau**, présentée par M. Albert Portevin.

L'étude de la formation de figures d'attaque à la surface du fer et les possibilités d'emploi de ces dernières en vue de la détermination des orientations cristallines ont déjà fait l'objet de nombreux travaux. Il convient de citer entre autres ceux de Heyn (1), Stead (2), F. Osmond et G. Cartaud (3) A. Portevin (4), Mc Keehan (5), H. H. Potter et W. Sucksmith (6), G. Tammann (7), D. W. Smith et R. F. Mehl (8), Ch. S. Barret et L. H. Levenson (9). La plupart de ces auteurs ont préconisé une attaque par réactifs chimiques en solution aqueuse ou alcoolique : chlorure double de cuivre et d'ammonium, persulfate d'ammonium en solution aqueuse, acide nitrique dans l'eau ou dans l'alcool. D. W. Smith et R. F. Mehl (8) ont été

(*) Séance du 22 mars 1954.

(1) *Z. Ver. Deuts. Ing.*, 44, 1900, p. 433.

(2) *Iron and Steel Inst.*, 1, 1898, p. 145 et 2, 1898, p. 137.

(3) *Rev. Métall.*, 3, 1906, p. 669.

(4) *Rev. Métall.*, 20, 1923, p. 381.

(5) *Nature*, 119, 1927, p. 705.

(6) *Nature*, 119, 1927, p. 924.

(7) *J. Inst. Métals*, 44, 1930, p. 29.

(8) *Métals and Alloys*, 4, 1933, p. 31.

(9) *Trans. A. I. M. E.*, 137, 1940, p. 76.

les premiers semble-t-il à proposer une méthode d'attaque électrolytique qui donne des résultats assez satisfaisants; ils utilisaient comme bain le chlorure double de cuivre et d'ammonium en solution aqueuse à 0,5 %. Toutefois cette méthode permet difficilement d'obtenir des figures nettes sur tous les grains et il se produit en même temps un gravage prononcé de la surface. Plus récemment A. Antonioli et A. Ferri [10] ont étudié la formation de figures d'attaque sur les ferrosilicium et préconisé une attaque électrolytique au persulfate d'ammonium. L'application de leur méthode au fer nous a donné jusqu'ici des résultats très irréguliers.

Pour faciliter les recherches poursuivies par l'un de nous [11] sur l'anisotropie cristalline du fer à l'égard de l'oxydation, nous avions tenté il y a quelques années de mettre au point une méthode électrolytique de formation des figures d'attaque. Des résultats très encourageants avaient déjà été obtenus à cette époque mais ce n'est que tout récemment qu'il nous a été possible de préciser exactement les conditions dans lesquelles il convient de se placer.

Les essais ont été effectués, soit sur du fer Armco soigneusement purifié dans l'hydrogène, soit sur du fer pur électrolytique préparé au laboratoire de Vitry [12]. Les échantillons sont découpés sous forme de plaquettes de 1×1 à 2×2 cm et placés verticalement, après polissage électrolytique (5 mn à 40 V dans le bain de Jacquet), à l'anode d'une cellule d'électrolyse. La cathode est constituée par une lame de fer et la distance anode-cathode est d'environ 3 cm. Le bain d'attaque utilisé est une solution aqueuse de sulfocyanure d'ammonium à 2,5 g/l. La tension continue entre anode et cathode fournie par un redresseur est réglée au moyen d'un montage en potentiomètre. Les conditions les plus favorables de densité de courant et de temps d'attaque varient légèrement selon la pureté du métal et son état de cristallisation. Toutefois la densité de courant doit être maintenue voisine de 1,5 mA/cm^2, valeur qui est atteinte pour une tension de 0,9 V environ si la surface totale en contact avec la solution est égale à 3 cm^2. Pour un grand nombre d'échantillons, en particulier dans le cas du fer pur, une seule attaque de 4 mn donne très souvent d'excellents résultats. Cependant, il est quelquefois préférable de faire subir à l'échantillon après lavage à l'eau distillée et à l'alcool, une seconde attaque de 5 à 10 mn dans le même bain (à rejeter après cette deuxième attaque) et dans les mêmes conditions de tension. L'échantillon est finalement lavé à l'eau et à l'alcool. Au cas où il se serait produit un

(10) *Rev. Metall.*, 46, 1949, p. 627.

(11) J. Bardolle et J. Benard, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 231; J. Benard et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2317.

(12) Ces échantillons ont été mis à notre disposition par MM. Chaudron et Talbot.

léger dépôt sur la surface, celui-ci peut être éliminé en agitant l'échantillon pendant 30 s dans une solution de pyrogallol dans la potasse diluée (10 g KOH/l).

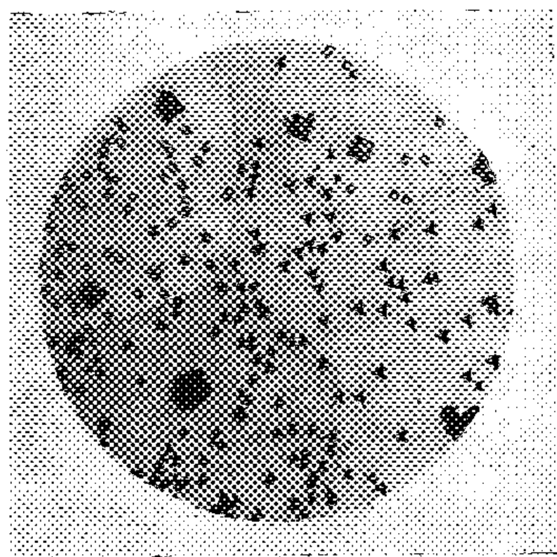


Fig. 1. — Gr. = 400.

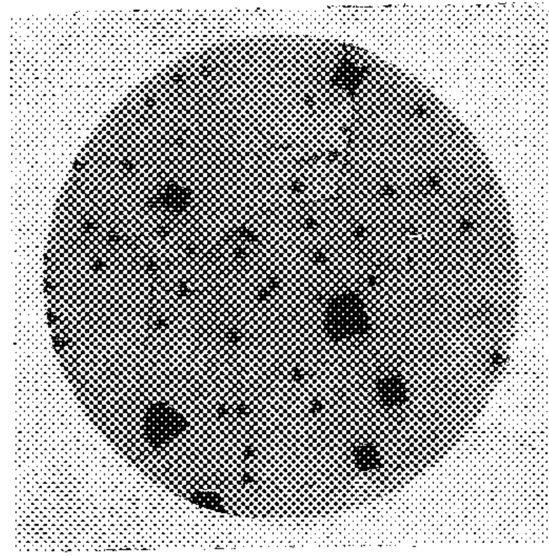


Fig. 2. — Gr. = 400.

Les résultats obtenus à la suite de deux attaques successives sont illustrées par les figures 1 et 2. La première attaque a fait apparaître sur la plupart des grains un nombre limité de grandes figures d'attaque à bords très nets. Ces figures présentent le plus souvent des troncatures. La deuxième attaque a donné au contraire des figures plus petites et beaucoup plus nombreuses, dont les formes sont en général plus simples; elle a mis également en évidence les joints intercristallins. On peut remarquer sur la figure 2 plusieurs grandes figures d'attaque qui se sont développées à cheval sur un joint et possèdent de ce fait une forme dépendant des orientations respectives des deux cristaux adjacents.

Une étude d'orientation aux rayons X nous a montré que les facettes développées dans ces conditions étaient des plans (100), ce qui permet une interprétation simple des formes observées. On peut réaliser une détermination rapide de l'orientation du réseau métallique à l'aide d'un report stéréographique selon un procédé déjà décrit ([8]), ([13]).

Nous pensons que cette méthode est susceptible de rendre des services dans toutes les recherches qui nécessitent la connaissance de l'orientation cristalline du fer. Elle peut compléter à cet égard utilement la méthode de Laue en retour en permettant des déterminations plus rapides d'orientation et en mettant en évidence certains détails de structure. Son domaine d'emploi ne se limite pas au fer pur et nous avons vérifié qu'elle s'applique également aux aciers doux.

([13]) P. Lacombe, *Métaux et corrosion*, 1951, p. 314; L. Beaujard, *Thèse*, Paris, 1949.

CHIMIE MINÉRALE. — *Purification de quelques substances réfractaires par traitement au four solaire.* Note de MM. **Félix Trombe** et **Marc Foëx**, présentée par M. Paul Lebeau.

On sait que le traitement des substances à haute température est souvent accompagné d'effets de purification. Par exemple la fusion de la magnésie à l'aide d'un arc électrique provoque une migration de certaines de ses impuretés vers les zones froides. De même des corps conducteurs de l'électricité comme le graphite (¹) ou le tantale, portés à haute température par effet Joule, sont remarquablement purifiés.

L'utilisation d'un rayonnement à haut éclairement énergétique, comme celui que l'on obtient au foyer d'un miroir parabolique très ouvert orienté vers le soleil, permet des effets du même genre sur des corps solides ou fondus, conducteurs ou non conducteurs de l'électricité.

Les conditions de chauffage par rayonnement présentent différents avantages : les substances sont traitées sur elles-mêmes en l'absence de creuset et il est possible, en cours d'essai, de faire varier la nature de l'atmosphère qui est à leur contact, ainsi que la rapidité de son renouvellement (²).

Dans le cas particulier des oxydes réfractaires, il peut être utile de créer, soit par action de l'atmosphère, soit par mélange de substances appropriées une première phase réductrice et de terminer le chauffage en atmosphère oxydante afin d'éliminer les excès d'éléments réducteurs et de restituer l'oxygène éventuellement enlevé au produit à purifier.

Nous donnons dans ce travail les résultats de purification de quatre oxydes réfractaires : la thorine ThO_2, la zircone ZrO_2, l'alumine Al_2O_3 et l'oxyde de lanthane La_2O_3.

La thorine (point de fusion supérieur à 3 000° C) a été portée, comme l'indique la figure 1, par action directe du rayonnement solaire à une température voisine de 3 000° C. Cet oxyde perd rapidement ses impuretés qui migrent dans les zones à températures moyennes (*fig.* 1) ou se volatilisent. L'examen spectrographique montre que toutes les impuretés présentes initialement : silice, magnésie, alumine, oxyde de fer, chaux, terres rares sont éliminées. La coloration rose faible des cristaux de thorine pure après fusion pourrait être attribuée à une légère dissociation de cet oxyde, à moins qu'il n'ait conservé de très faibles traces de terres rares non décelées au spectrographe.

(¹) F. Trombe, M. Foëx et J. Bardet, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 691.
(²) F. Trombe et M. Foëx, *IIIe Congrès d'Électrothermie*, 1954, p. 1203.

Un échantillon de zircone [3] (point de fusion 2 700° C) traité comme la thorine suivant le schéma de la figure 1, perd une grande partie de ses impuretés par simple fusion à l'air; la silice passe de 0,6 % à moins de 0,1 %. L'oxyde de titane de 0,2 % à moins de 0,1 %.

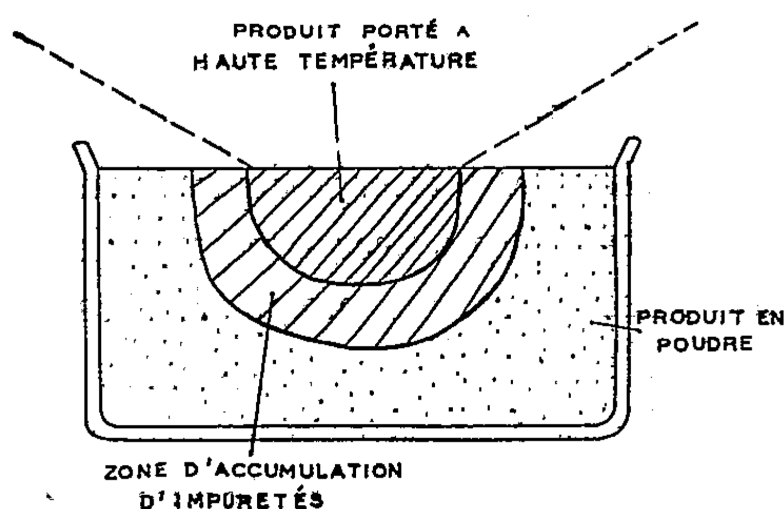


Fig. 1.

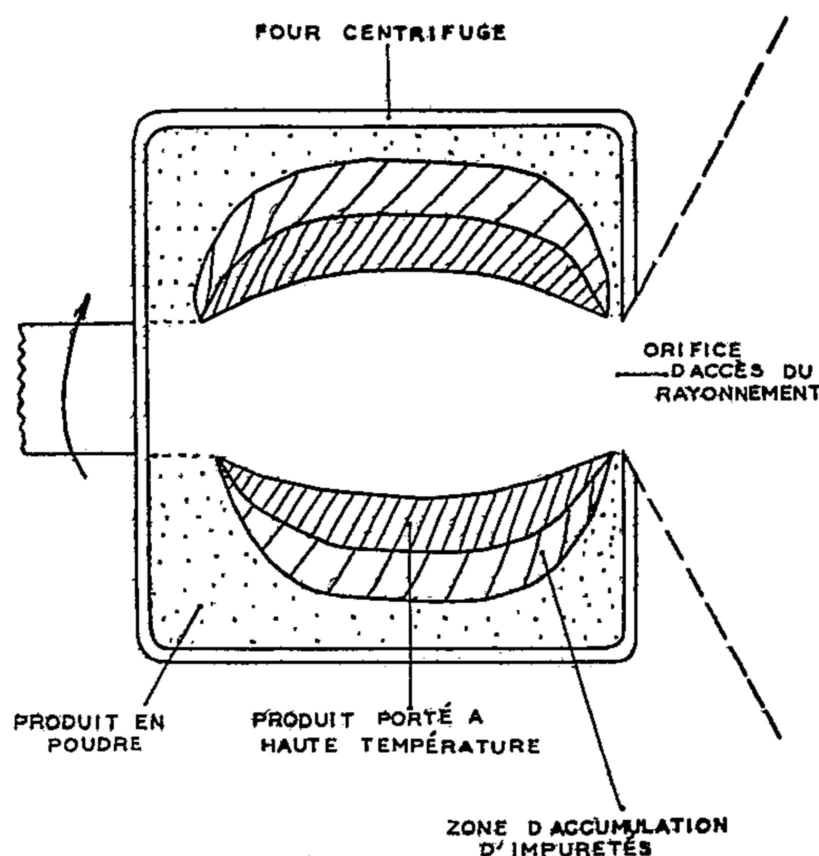


Fig. 2.

Un chauffage prolongé dans l'air de l'ordre d'une demi-heure a permis d'abaisser le titre de ces deux derniers oxydes, à moins de 0,02 % [4].

L'alumine (point de fusion 2 050° C) n'est pas assez réfractaire pour que ses impuretés se volatilisent lorsque sa fusion est effectuée rapidement. Un traitement prolongé au four centrifuge (*fig.* 2) permet de faire migrer une partie des impuretés dans la zone à température moyenne. En particulier la teneur de l'alumine en oxyde de fer, initialement de près de 0,1 %, peut être abaissée en dessous de 0,01 à 0,005 %. La fusion sous vide est plus efficace et permet d'éliminer complètement de l'alumine la chaux, la soude, l'oxyde de gallium. La silice l'oxyde de fer et la magnésie n'existent plus que sous forme de traces.

Un autre procédé de purification de l'alumine consiste à ajouter à celle-ci une faible proportion d'aluminium métallique qui réduit à l'état de métaux plus volatils les impuretés primitivement sous forme d'oxydes. On termine l'opération en atmosphère oxydante.

L'oxyde de lanthane par fusion oxydante prolongée est pratiquement débarrassé des oxydes de néodyme et de praséodyme.

---

(3) Il s'agit de Zircone contenant la quantité classique d'oxyde de Hafnium, soit 1 à 2 %.

(4) M. Chaigneau et M. Perez ont effectué différentes analyses sur les produits traités.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un acétate basique de magnésium.* Note de M[mes] **Léone Walter-Lévy** et **Irène Soleilhavoup**, présentée par M. Paul Pascal.

L'existence des acétates basiques de glucinium (¹) et de zinc (²) et de nombreux sels basiques de magnésium relatifs à des acides forts ou faibles, pouvait laisser prévoir celle d'acétates basiques de magnésium, en dépit de l'opinion contraire généralement admise.

Nous avons effectivement réussi à mettre en évidence un acétate basique présentant un spectre de rayons X nettement caractéristique. Celui-ci apparaît en examinant les résidus de décomposition par voie sèche ou d'hydrolyse et d'alcoolyse de l'acétate neutre $(CH_3COO)_2Mg, 4H_2O$.

L'hydrolyse a été effectuée en portant à 150°, en vase clos, pendant 6 h, des mélanges d'acétate de magnésium, d'eau et éventuellement d'acide acétique ou de magnésie. Le verre obtenu après refroidissement, a été traité par de l'alcool éthylique qui précipite le sel basique. Celui-ci se forme si le pourcentage en acétate du mélange initial est compris entre 100 et 33 %. Pour 1 mol d'acétate neutre, l'addition de magnésie peut aller jusqu'à 0,25 mol, et celle d'acide acétique jusqu'à 0,5.

Les préparations les mieux cristallisées ont été obtenues par alcoolyse. A cet effet, des solutions alcooliques méthylique, éthylique ou isobuthylique, contenant 0,5 mol d'acétate neutre par litre ont été portées pendant 8 h à l'ébullition. Les solutions deviennent acides et précipitent. Après filtration, les sels formés ont été lavés à l'alcool correspondant, avec contrôle à l'aide de jaune de thiazol.

La dessiccation du précipité lavé a été conduite à poids constant dans des étuves réglées à des températures allant de 25 à 300°, de 25 en 25°.

Les analyses chimiques ont porté sur la détermination de l'alcalinité et du magnésium, l'acide acétique et l'eau étant évalués par différences.

Les résultats obtenus montrent l'existence de paliers de composition fixe pour diverses préparations séchées aux températures comprises entre 50 et 200°.

Au delà, le sel se décompose, très lentement à 225°, en 4 jours à 300°, en donnant de la magnésie MgO.

Les rapports stœchiométriques, relatifs au palier de composition fixe pour une dizaine de préparations, sont les suivants :

$$\frac{(CH_3COO)_2}{Mg} = 0,800 \pm 0,003, \qquad \frac{H_2O}{Mg} = 0,20 \pm 0,06.$$

La formule du sel desséché est donc $4(CH_3COO)_2Mg, Mg(OH)_2$.

(¹) $3(CH_3COO)_2Gl, GlO$. G. Urbain et H. Lacombe, *Compte rendus*, 133, 1901, p. 874.

(²) $3(CH_3COO)_2Zn, ZnO$. M. Auger et M[lle] Robin, *Compte rendus*, 178, 1924, p. 1546.

Les courbes de pesées en fonction du temps à 25°, sur des préparations effectuées dans l'alcool éthylique, présentent une chute rapide correspondant au départ de l'alcool de lavage, puis une descente très lente. Il semble qu'au point anguleux, le composé retienne une molécule d'eau d'hydratation.

Par ailleurs, le sel desséché est stable sous tension de vapeur d'eau très faible; il fixe une molécule d'eau d'environ 4 à 13 mm. Il s'hydrolyse sous tensions supérieures avec liquéfaction et formation d'un précipité basique mal défini, ce qui explique son hygroscopicité et sa décomposition très lente à l'air libre.

L'analyse thermogravimétrique, à température ascendante, confirme, dans l'ensemble, les résultats obtenus à température constante.

Les distances réticulaires de l'acétate basique, quelque soit sa teneur en eau et en alcool, ont pu être identifiées à celles que donnerait un système quadratique centré ([3]) de paramètres :

$$a = 23,15\ \text{Å}, \qquad c = 12,38\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 0,535.$$

Les trente premières distances réticulaires D et les intensités I des raies correspondantes ([4]), sont les suivantes :

h k l.	D.	I.	h k l.	D.	I.	h k l.	D.	I.	h k l.	D.	I.
200....	11,6	FF	222....	4,94	f	323...	3,48	m	712....	2,89	m
101....	11,0	F	431....	4,33	m	532....	3,34	fff	800....		
211....	7,95	F	501....			413....	3,32	f	651....	2,88	fff
301....	6,54	fff	402....	4,23	fff	701....	3,20	ff	642....	2,85	ff
400....	5,80	m	103....	4,06	f	640....			820....	2,80	fff
321....	5,70	m	521....			622....	3,15	f	613....	2,79	fff
202....	5,47	f	422....	3,97	fff	721....	3,08	f	660....	2,73	ff
420....	5,18	ff	213....	3,84	m	503....			334....	2,68	ff
411....	5,12	ff	512....	3,66	m	523....	2,97	ff	–	–	–
–	–	–	620....			–	–	–	–	–	–

La densité du composé desséché, mesurée suivant la méthode du flacon, après dégazéification dans le xylène, donne 1,253, en bon accord avec la densité calculée 1,257, si l'on admet huit molécules par maille centrée.

Nous avons donc pu mettre en évidence un acétate basique de magnésium $4(CH_3COO)_2Mg$, $Mg(OH)_2$, dont le rapport de la base à l'acide est égal à celui de l'hydromagnésite $4CO_3Mg$, $Mg(OH)_2$, $4H_2O$ ([5]), plus riche en acide que les acétates basiques de zinc et de glucinium, contenant une molécule

([3]) Déterminé en liaison avec P. M. Wolff.

([4]) Les abréviations FF, F, m, f, ff, fff, signifient respectivement : très forte, forte, moyenne, faible, très faible, encore plus faible.

([5]) *Ann. de Chimie*, 7-8, 1937, 169.

d'eau de constitution alors que ceux-ci sont anhydres, et de système cristallin différent, quadratique et non cubique ([6]).

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système titane-hydrogène; préparation d'un hydrure de titane*, TiH_2. Note (*) de MM. **André Chrétien**, **William Freundlich** et **Michel Bichara**, présenté par M. Louis Hackspill.

L'absorption d'hydrogène par le titane est suivie par étude chimique et radiocristallographique. Nous avons préparé un hydrure stœchiométrique TiH_2 et élucidé l'influence de différents facteurs sur sa formation, qui dépend de trois facteurs essentiels : température, pureté des produits de la réaction et traitement préalable du titane. La phase β (TiH_2) est homogène entre 50 et 66,4 at. hydrogène %.

La divergence des résultats antérieurs, concernant la nature et la composition de l'hydrure de titane, nous a incités à étudier le système titane-hydrogène en conjugant les méthodes chimiques et physiques. Une technique radiocristallographique sensible qui permet de déceler de faibles concentrations d'une phase étrangère et de mesurer des paramètres, ainsi qu'un dispositif d'analyse très précise de la teneur en hydrogène, nous ont permis d'apporter la solution du problème resté posé.

D'après notre étude chimique, l'absorption d'hydrogène par le titane dépend essentiellement :

— de la température; elle est lente entre 1 000 et 700°, devient importante au-dessous, jusqu'à 500°, puis se ralentit;

— des impuretés contenues dans le titane et dans l'hydrogène, et du traitement antérieur subi par le métal.

Ainsi l'absorption d'hydrogène, libéré par dissociation de l'hydrure de calcium, par le titane fraîchement réduit, donne une valeur maximum, correspondant à TiH_2. Tous les essais conduits dans des conditions moins rigoureuses n'ont pas permis d'atteindre cette limite.

L'hydrure de titane TiH_2 est le seul composé formé et identifié. Les divers hydrures antérieurement signalés nous semblent donc inexistants.

Étude radiocristallographique : Les échantillons sont préparés par réduction du bioxyde de titane par l'hydrure de calcium et refroidis sous différentes quantités d'hydrogène. Après épuisement à l'acide acétique dilué et séchage sous vide, la teneur en hydrogène est déterminée, après un dégazage à 1 100°, par mesure du volume.

([6]) La structure de l'acétate basique de glucinium a été établie par W. H. Bragg et G. T. Morgan, *Proc. Roy. Soc.*, A, 104, 1923, p. 437; celle de l'acétate basique de zinc par J. Wyart, *Bull. Soc. Franc. min.*, 49, 1926, p. 148.

(*) Séance du 22 mars 1954.

Les diagrammes de rayons X sont réalisés avec le montage Seeman-Bohlin par transmission, en utilisant une chambre de diffraction à focalisation avec une lame plane courbée comme monochromateur.

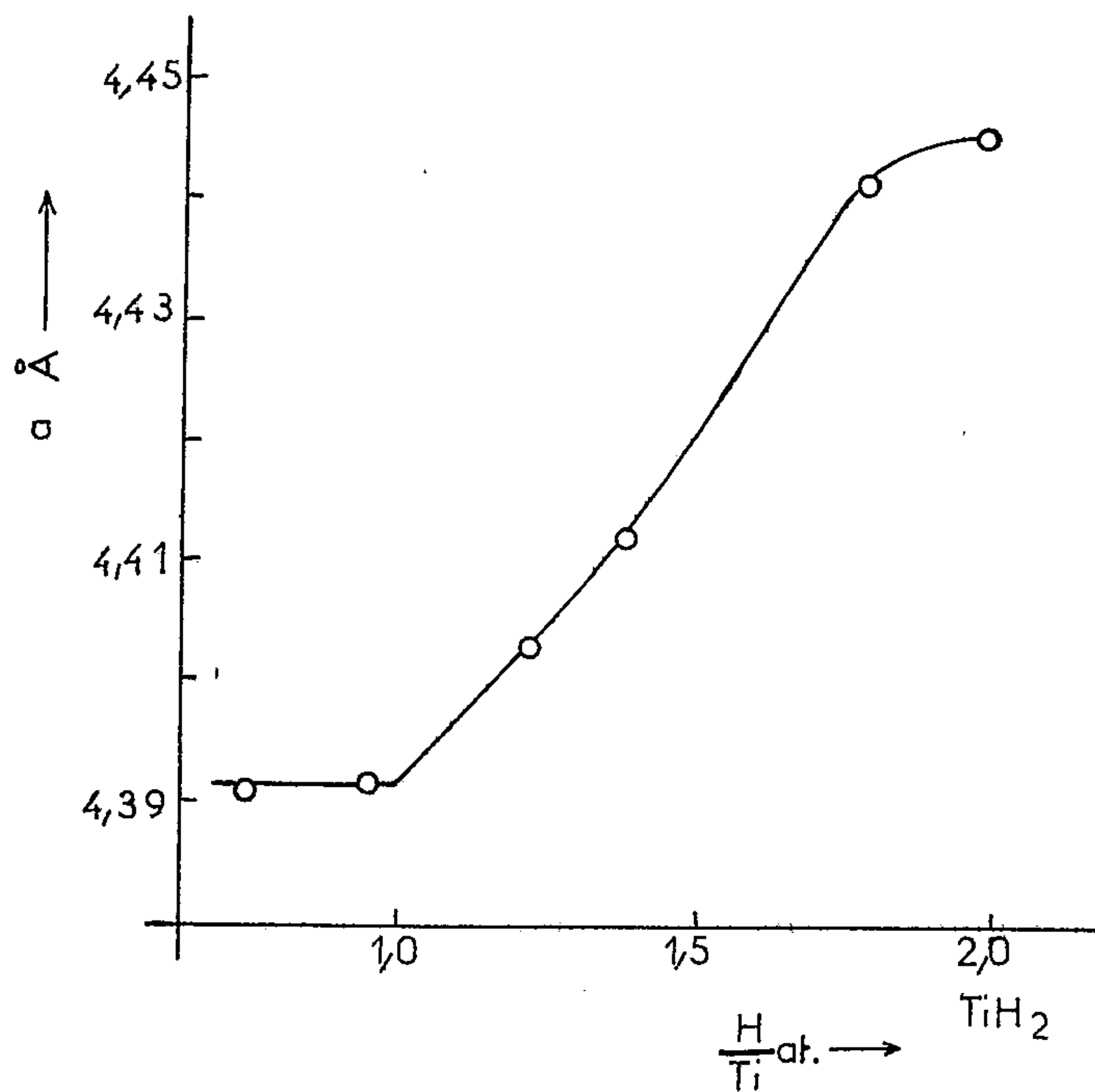
L'analyse radiocristallographique donne les conclusions suivantes :

At. H_2 %....	5	20,6	31,4	42,5	48,7	50,9	55,0	58,2	64,0	66,4
Phase......	α(Ti)		α + β				β(TiH_2)			

— jusqu'à 31 at. H_2 % s'étend un domaine de solutions solides; le paramètre de la maille, hexagonale, de la phase α (titane) change peu : par exemple $a = 2{,}951$ Å, $c = 4{,}740$ Å pour $TiH_{0,46}$ au lieu de 2,940 et 4,680 pour le titane pur.

— à partir de 31 at. H_2 %, apparaît une nouvelle phase, β, dont la maille est cubique à faces centrées, qui coexiste avec la phase α jusqu'à 50 at. H_2 %.

— au-dessus de 50 at. H_2 %, la maille de la phase homogène β (hydrure de titane), croît régulièrement avec l'augmentation de la teneur en hydrogène (*fig.*). Son paramètre passe de $a = 4{,}403$ Å à $a = 4{,}445$ Å quand l'hydrogène s'élève de 55 à 66,4 at. %.

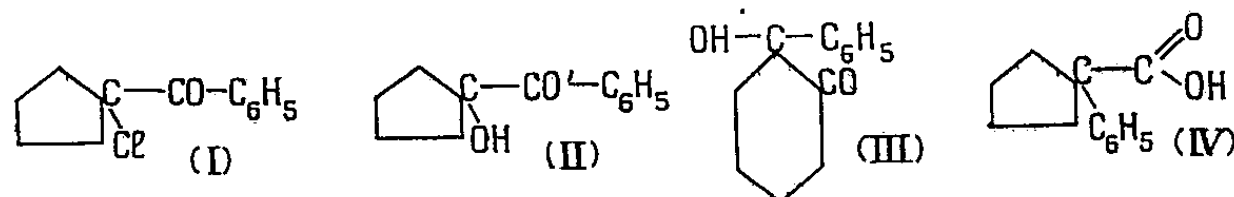


Deux anomalies relatives à la phase α se manifestent dans le domaine biphasé : la dimension de sa maille ne reste pas constante, et le même échantillon révèle la même phase avec deux paramètres différents ($a = 2{,}943$, $c = 4{,}680$ et $a = 3{,}03$, $c = 5{,}07$).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Extension de cycle carboné par isomérisation de cétols juxtanucléaires. II. Comportement différent de l'hydroxy-1 cyclopentyl phényl cétone vis-à-vis de* KOH *solide et de* KOH *alcoolique*. Note (*) de Mme **Irène Elphimoff-Felkin** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le cétol (II) se transpose en cétol (III) sous l'action de KOH ou de NaOH solide à froid. La potasse alcoolique par contre, ne donne lieu à cette transposition qu'à chaud. C'est ce phénomène qui est responsable du fait que la déshalogénation de la cétone chlorée (I) par KOH solide donne le cétol (III), tandis que la déshalogénation de la même cétone par KOH alcoolique à froid donne le cétol (II).

En poursuivant l'étude de la déshalogénation alcaline des cétones α-halogénées, nous avons constaté que la (chloro-1 cyclopentyl) phényl cétone I [1] sous l'action de KOH ou de NaOH solide en suspension dans l'éther ou dans le cyclohexane, ne donne que 3 % d'acide phényl-1 cyclopentane carboxylique (IV), le reste du produit réactionnel étant constitué par un cétol. Celui-ci cependant ne présente pas la même structure carbonée que la cétone chlorée initiale (I), mais résulte d'une transposition. En effet, le cétol formé n'est pas l'(hydroxy-1 cyclopentyl) phényl cétone (II) [2] à laquelle on pouvait s'attendre [3], mais la phényl-2 hydroxy-2 cyclohexanone (III) [2]. Il n'en est pas de même lorsque l'on effectue la déshalogénation de la cétone (I) par KOH alcoolique à froid. Dans ces conditions, l'unique produit de la réaction est le cétol (II) de même structure carbonée que la cétone de départ (I) [4].



En d'autres termes, la déshalogénation de (I) par les alcalis solides à température ambiante est accompagnée d'une extension de cycle carboné, alors que la déshalogénation par KOH alcoolique à la même température s'effectue sans changement de structure. Ce résultat apparemment surprenant nous a amenées à admettre que l'action des alcalis tant en solution qu'à l'état solide

(*) Séance du 22 mars 1954.

(1) G. Cauquil et J. Rouzaud, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1720.

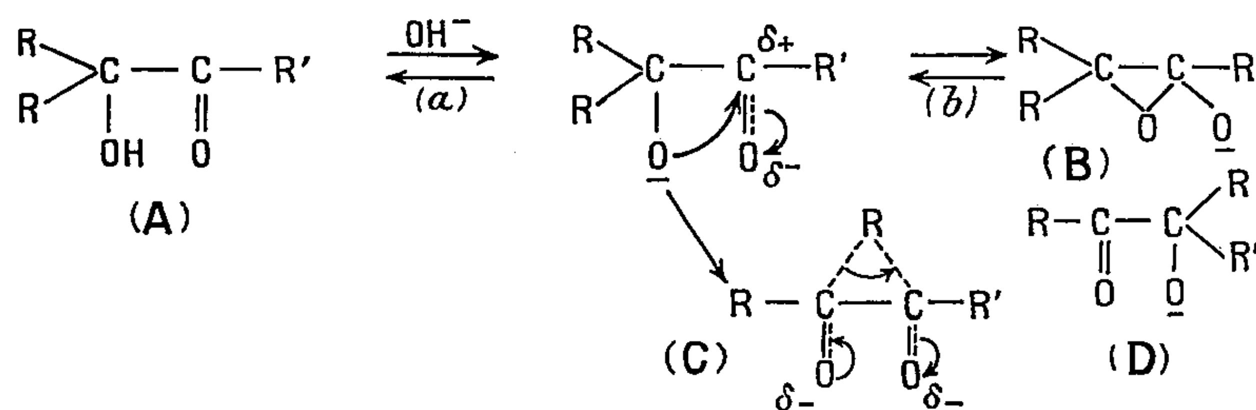
(2) I. Elphimoff-Felkin et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1978.

(3) B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2544.

(4) Rappelons que les cétols résultant de l'action tant de KOH solide que de KOH alcoolique sur les (chloro-1 cyclohexyl) aryl cétones, présentent la même structure que ces dernières (3).

sur (I) conduit en premier lieu par une réaction de substitution normale au cétol (II) et que celui-ci se transpose par la suite sous l'action des alcalis solides en cétol (III). Pour vérifier le bien-fondé de cette explication, nous avons étudié l'action des alcalis sur le cétol (II). Nous avons pu montrer ainsi que ce cétol se comporte différemment vis-à-vis des alcalis suivant les conditions expérimentales. Sous l'action de KOH ou de NaOH en suspension dans l'éther, il se transpose intégralement en cétol (III). Par contre, mis en contact avec KOH méthanolique pendant plusieurs jours à la température ambiante, il reste inchangé; c'est seulement à la température d'ébullition du mélange réactionnel que la transposition a lieu et elle n'est complète qu'après plusieurs heures de chauffage.

Si l'on replace les faits observés dans le cadre des idées actuelles sur l'interaction des groupes polaires voisins, ainsi que sur le mécanisme de certains processus catalytiques hétérogènes, on peut les interpréter de la manière suivante :



Étant donné que le carbonyle est un puissant attracteur d'électrons, les cétols (A) se comportent en milieu alcalin comme des acides et sont ionisés suivant l'équilibre (*a*). On sait par ailleurs que la rupture d'une covalence entre le carbone et un atome électronégatif s'effectue avec une grande facilité par l'intervention du groupe voisin C—O⁻ ([7]). Dans ces conditions, il y a lieu de supposer que les cétols (A) en milieu alcalin, se trouvent en équilibre avec la forme (B) (équilibre *b*) ([5]), ([6]). Il est probable que c'est l'équilibre (*b*) qui est responsable du fait que le cétol (II) ne subit pas de transposition sous l'action de KOH alcoolique à froid. Pour qu'il y ait transposition d'un cétol (A) en son isomère (D), le cétol (A) doit passer par un état de transition différent de celui de la transformation de (A) en (B) et qui présente vraisemblablement la structure (C). L'énergie d'activation d'une telle transposition est certainement

([5]) S. Winstein, E. Grunwald, *Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 828.

([6]) J. F. Lane et D. R. Walters, *Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4235.

([7]) Ceci explique pourquoi les cétols, contrairement aux cétones α-halogénées correspondantes, ne fixent généralement pas d'ions OH⁻ sur le carbone du carbonyle et de ce fait, ne conduisent pas en milieu alcalin aux acides transposés ([3]).

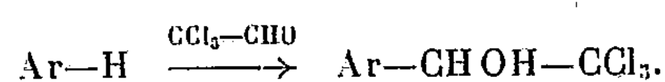
plus grande que celle du passage de (A) en (B) ([6]). Ceci explique pourquoi l'isomérisation du cétol (II) en cétol (III) par KOH alcoolique ne s'effectue qu'à chaud. En ce qui concerne l'isomérisation de (II) en (III) par l'action de KOH ou de NaOH solide à froid, elle peut être expliquée par un simple effet de surface. On peut en effet admettre que celle-ci est suceptible d'orienter la molécule du cétol par l'intervention des ions K^+ ou Na^+ qui attirent les deux oxygènes négatifs, de sorte que la configuration spatiale de la molécule cesse d'être favorable pour l'établissement de l'équilibre (*b*) et devient par contre favorable pour l'état intermédiaire (C) ([6]) et par conséquent pour la transformation de (A) en (D), d'où transposition rapide dans ces conditions, du cétol (II) en cétol (III).

Tous les composés dont il est question dans le présent travail sont déjà connus. Signalons toutefois que le cétol (III) est cristallisé (F 67°) et que son oxime est fusible à 178°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de l'hydroxy-alcoylation du noyau benzénique; condensation du chloral sur le vératrole en présence de chlorure d'aluminium.* Note de MM. **Raymond Quelet**, † **Jean Gavarret** et **Robert Pineau**, transmise par M. Marcel Delépine.

Effectuée à froid, dans l'éther de pétrole et en présence de chlorure d'aluminium, la condensation du chloral sur le vératrole fournit principalement le diméthoxy-3.4 α-hydroxy β-β-β-trichloro éthylbenzène.

Dinesmann ([1]), puis Chattaway et Muir ([2]), le premier en opérant en présence de chlorure d'aluminium, les seconds avec l'acide sulfurique, ont réussi à limiter pratiquement à son premier stade la condensation du chloral avec les carbures benzéniques, de façon à obtenir les carbinols trichlorés :



$$\mathrm{Ar{-}H} \xrightarrow{\mathrm{CCl_3{-}CHO}} \mathrm{Ar{-}CHOH{-}CCl_3}.$$

Dans le cas de la condensation avec le vératrole, dont le noyau est très activé, nous avons eu quelques difficultés pour obtenir le carbinol trichloré correspondant avec un rendement acceptable. Les meilleures conditions, qui nous ont permis de préparer le diméthoxy-3.4 α-hydroxy β.β.β-trichloro éthylbenzène (I) avec un rendement de 60 %, ont été réalisées en opérant entre 10 et 15°, au sein de l'éther de pétrole, le catalyseur étant le chlorure d'aluminium ([3]).

([1]) *Comptes rendus*, 141, 1905, p. 201; *Thèse de doctorat*, Paris, 1909.

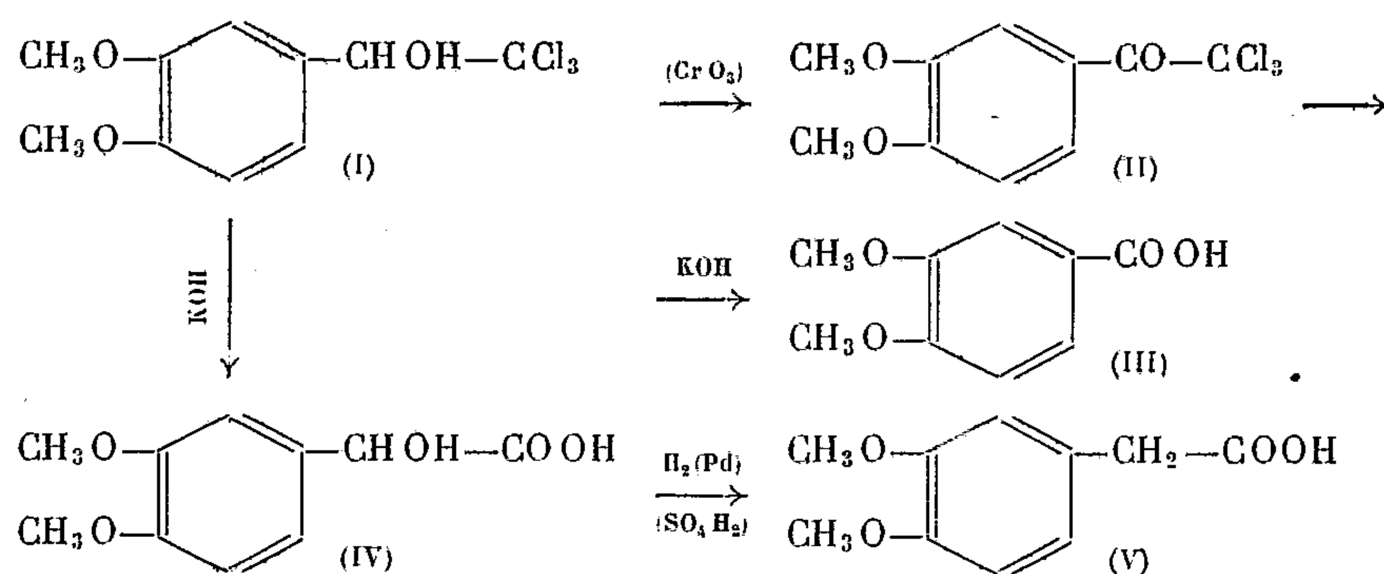
([2]) *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 701.

([3]) Les modes opératoires détaillés seront publiés dans un autre périodique.

Effectuée sans précautions spéciales, dans les conditions habituelles de la réaction de Friedel et Crafts, la condensation fournit un mélange complexe dans lequel prédomine le *bis* (diméthoxy-3'.4' phényl)-1.1 trichloro-2.2.2 éthane (VII).

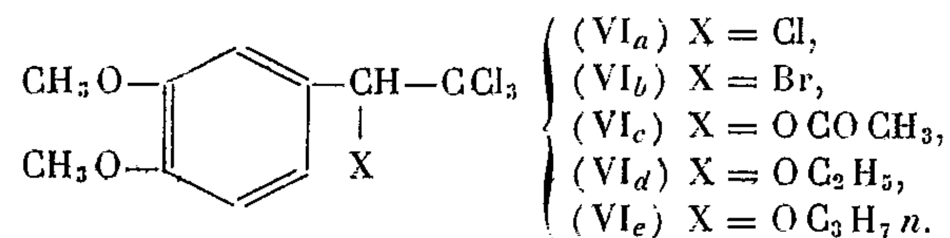
Si l'on opère en présence d'acide sulfurique, avec un excès de chloral, comme l'indiquent Chattaway et Muir dans le cas du benzène, le carbinol formé tout d'abord se condense sur lui-même pour donner des dérivés du dihydroanthracène dont l'étude est en cours. En versant l'acide sulfurique dans un mélange renfermant deux molécules de vératrole pour une de chloral, la réaction de Baeyer ([1]) se produit seule et on obtient le gem-tétraméthoxy diphényl trichloroéthane (VII) avec un rendement de 85 %.

Le carbinol (I), oxydé par l'acide chromique donne la diméthoxy-3.4 ω-trichloro acétophénone (II) qui, par ébullition avec la potasse hydro-alcoolique, se transforme quantitativement en acide diméthoxy-3.4 benzoïque (acide vératrique) (III), fondant, comme l'indique la littérature à 181°.



Partant de (I), il est possible de passer à l'acide diméthoxy-3.4 phényl-acétique (acide homovératrique) (V), en effectuant, d'abord, une saponification à froid par la potasse en solution hydroalcoolique qui fournit l'acide α-hydroxy homovératrique (IV) (Rdt 60 %), puis en réduisant ce dernier par l'hydrogène sur palladium, en milieu sulfurique, à la température ordinaire (Rdt 90 %).

Divers autres dérivés, esters et éthers-oxydes, du carbinol (I) ont été également préparés; ils répondent aux formules (VI) :

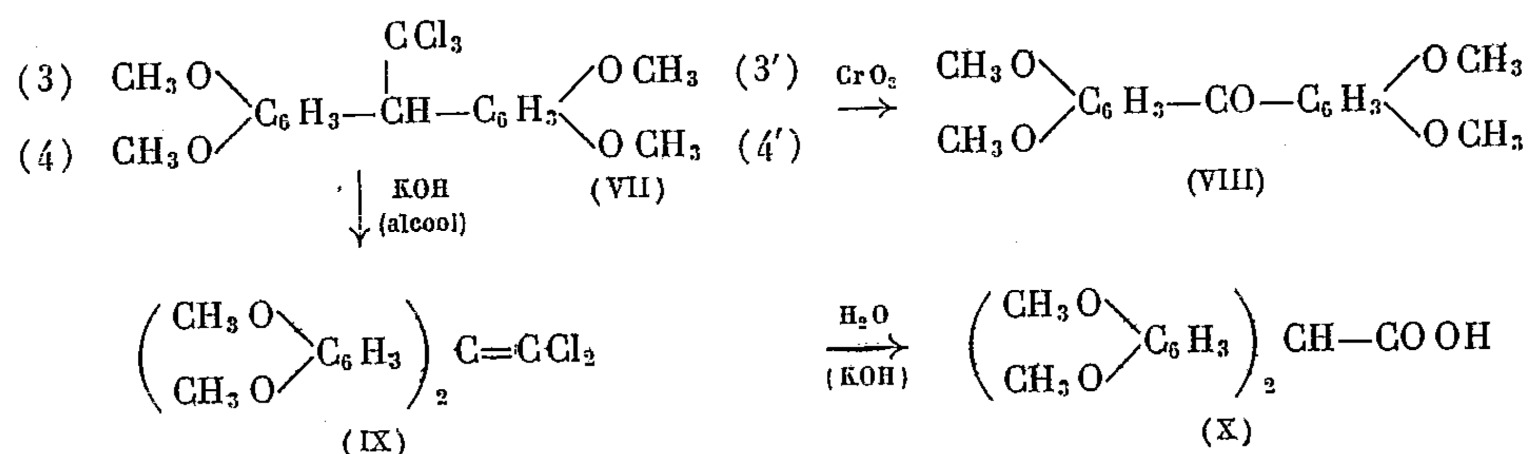


Pour confirmer la structure du gem-tétraméthoxydiphényl trichloro éthane

---

([1]) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 5, 1872, p. 1089; FOREST, STEPHEN et WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 333.

(VII), nous mentionnerons les transformations suivantes : par oxydation chromique, on passe à la tétraméthoxy-3.4.3'.4' benzophénone [vératrone (VIII), F 145° (5)]; la potasse alcoolique provoque une déchlorhydratation qui fournit le *bis*-(diméthoxy-3'.4' phényl)-1.1 dichloro-2.2 éthylène (IX) dont l'hydrolyse conduit à l'acide tétraméthoxy-3.4.3'.4' diphénylacétique, F 114° (6).



Produits obtenus.	F (°C).	Cl % calculé.	Cl % trouvé.
(I) $C_{10}H_{11}O_3Cl_3$	144	37,3	37,1
(II) $C_{10}H_9O_3Cl_3$	135	37,6	37,3
(IV) $C_{10}H_{12}O_5$	105	(indice d'acide calculé 264,8	trouvé 265,5)
(VI$_a$) $C_{10}H_{10}O_2Cl_4$	100	46,71	46,8
(VI$_b$) $C_{10}H_{10}O_2Cl_3Br$	130	Cl 30,5 / Br 22,95	30,1 / 22,6
(VI$_c$) $C_{12}H_{13}O_4Cl_3$	134	32,51	32,47
(VI$_d$) $C_{12}H_{15}O_3Cl_3$	43	33,97	33,98
(VI$_e$) $C_{13}H_{17}O_3Cl_3$	(liquide $É_{0,5}$: 155°)	32,51	32,37
(VII) $C_{18}H_{19}O_4Cl_3$	118	26,26	26,10
(IX) $C_{18}H_{18}O_4Cl_2$	120	19,24	19,15

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la production d'eau oxygénée et de peroxyde de sodium à partir de corps organiques autoxydables.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **Yves Fellion**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Comparaison entre l'autoxydation de l'anthrahydroquinone, de l'oxanthrone, du mésodiphényldihydroanthranol, du fluorénol et du benzhydrol à l'état neutre ou sous forme de sels sodiques.

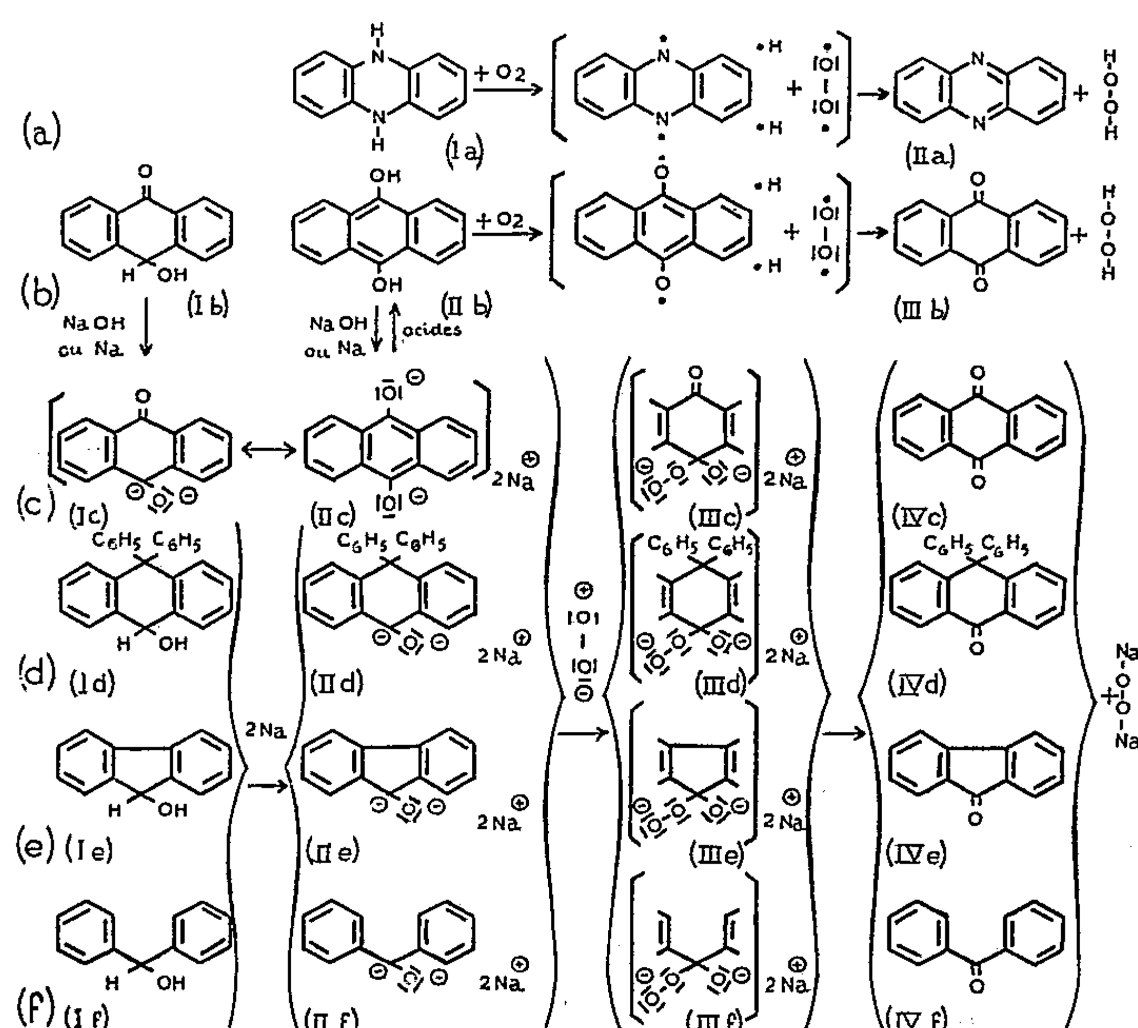
(5) Kostanecki et Tambor, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 39, 1906, p. 4027.

(6) R. Quelet et J. Gavarret, *Bull. Soc. chim.*, (5) 17, 1950, p. 1078.

(*) Séance du 22 mars 1954.

On sait que l'eau oxygénée peut se former par action de l'air sur de nombreux corps organiques autoxydables possédant des hydrogènes suffisamment mobiles [*voir* (¹)]; les anthrahydroquinones (spécialement les dérivés alcoylés en 2), ont, jusqu'alors, été retenues pour la préparation industrielle utilisant cette réaction.

Il nous a paru utile de faire un rapprochement entre l'autoxydation des hydroquinones et celle de la dihydrophénazine, I*a*, en phénazine et eau oxygénée, trouvée récemment (²).



Pour cela, nous avons repris l'étude de l'autoxydation de l'anthrahydroquinone II*b*, et de son tautomère l'oxanthrone, I*b*. Nous avons constaté que cette dernière, I*b*, en solution benzénique est inerte, à la lumière diffuse et à froid, vis-à-vis de l'oxygène. Il n'en est pas de même, comme on le sait, de l'anthrahydroquinone, II*b*. Celle-ci, obtenue par isomérisation de l'oxanthrone (au moyen des alcalis puis acidification) a été cristallisée sous vide (alcool), F_{inst} 190°. Nous avons remarqué qu'elle s'autoxyde très rapidement, dans les conditions indiquées ci-dessus, pour donner de l'anthraquinone et de l'eau oxygénée avec production d'une luminescence caractéristique. Cette émission de lumière indiquerait que l'autoxydation se ferait suivant un mécanisme radicalique (réaction *b*) du même type

(¹) W. Machu, *Das Wasserstoff peroxyd und die Perverbindungen*, Springer Verlag, 1951, p. 96.

(²) Ch. Dufraisse, A. Étienne et E. Toromanoff, *Recherches brevetées.*

que celui qui se rapporte à l'autoxydation de la dihydrophénazine (réaction *a*).

L'autoxydation des sels de l'anthrahydroquinone a lieu, au contraire, suivant un mécanisme ionique ([3]). Ainsi, l'ion disodique rouge en résonance, I*c*↔II*c*, obtenu habituellement par action des alcalis aqueux (cuve) ou encore, comme nous l'avons fait par action du sodium en milieu neutre (benzène) sur l'anthrahydroquinone donne, sans émission de lumière, de l'anthraquinone et du peroxyde de sodium avec vraisemblablement production intermédiaire de l'ion peroxyde, III*c* (réaction *c*). Il y aurait donc deux mécanismes différents d'autoxydation suivant que l'on s'adresse à la molécule neutre ou aux sels.

Ces résultats nous ont incité à étudier l'autoxydation de corps à structures voisines. Notre choix s'est porté tout d'abord sur le diphényl-9, 9-dihydro-9.10 anthranol-10, I*d* (le cas du dihydro-9.10 anthranol-10 a été provisoirement laissé de côté), le fluorénol, I*e*, et le benzhydrol, I*f*, corps dont les analogies et les différences structurales avec l'oxanthrone se remarquent facilement. Tout comme cette dernière, les alcools précités ne s'autoxydent pas en solution benzénique à froid. Par contre, si l'on ajoute dans les solutions de la soude caustique sèche (ou de la potasse) on constate que, après une période assez brève pendant laquelle rien ne semble se produire, il y a absorption de 1 mol d'oxygène par molécule avec formation de peroxyde de sodium et respectivement de diphénylanthrone, de fluorénone et de benzophénone. Nous avons tout de suite pensé que, dans ces réactions, il y avait eu production des dérivés sodés intermédiaires, II*d*, II*e*, II*f*, très rapidement autoxydables. Ceux-ci ont été effectivement isolés sous forme de corps cristallisés rouges, instables à l'air, après réaction du sodium en excès sur les alcools I*d*, I*e*, I*f*, en solution dans l'éther, et libération d'une molécule d'hydrogène. Ces produits sont d'ailleurs les mêmes que ceux que l'on obtient par action du sodium en excès sur les cétones correspondantes, IV*d*, IV*e*, IV*f*, après passage par les métaux cétyles bleus. Ils fixent rapidement une mol. d'oxygène avec passage à des peroxydes instables III*d*, III*e*, III*f*, qui se décomposent en les cétones suivantes : diphénylanthrone, IV*d*, fluorénone, IV*e*, et benzophénone, IV*f*, et en libérant du peroxyde de sodium, d'après les réactions *d*, *e*, *f*.

Bien qu'il ait été déjà obtenu un dérivé dipotassé du benzhydrol, I*f*, par le potassium dans NH_3 liquide ([4]), la formation de ces dérivés disodés II*d*, II*e*, II*f*, par action du sodium sur les alcools est néanmoins surprenante d'autant plus que R. F. Bacon ([5]) avait signalé que le benzhydrol

([3]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Rigaudy, *Bull. Soc. Chim.*, 1948 M, p. 804.
([4]) C. B. Wooster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 1390.
([5]) *Amer. Chem. J.*, 33, 1905, p. 73.

donnait, dans ces conditions, le dérivé monosodé sur l'hydroxyle alcoolique.

Ces derniers résultats indiquent que le sodium peut fournir avec les alcools phénylés secondaires, non seulement les alcoolates monosodés habituels, mais également des dérivés disodés très sensibles à l'autoxydation.

Il semble d'ailleurs que des dérivés disodés du même genre puissent s'obtenir également avec un alcool primaire comme l'alcool benzylique.

Ces constations incitent à étudier à nouveau l'action des métaux alcalins et des alcalis sur les alcools en milieu non hydrophile ainsi que leur comportement à l'air.

GÉOLOGIE. — *Les circulations des eaux dans les argiles.*

Note de M. **Jean Pimenta**, présentée par M. Paul Fallot.

L'eau incluse dans les séries argileuses peut être drainée par une couche sableuse. Observations dans la nature et expériences. Il en résulte que l'alimentation d'une couche aquifère n'est pas limitée à l'infiltration dans la zone d'affleurement ou aux déversements directs.

Depuis 1923, avec O. E. Meinzer, qui définit une *zone de saturation*, dont la surface est la *water-table*, surmontée d'une *zone d'aération*, on reconnaît que les eaux souterraines s'enfoncent dans le sol jusqu'à saturer tous les vides (1); entre autres les pores des roches argileuses ou marneuses dont le volume total représente un pourcentage important du volume de la roche. Mais on considère que l'eau incluse dans les argiles se déplace si lentement qu'elle n'a guère d'intérêt pratique en ce qui concerne l'alimentation des captages. En Tunisie, les observations suivantes m'ont conduit à supposer le contraire :

Des sondages crépinés sous la *water-table*, à travers des lentilles sableuses paraissant isolées dans une masse argileuse, fournissent jusqu'à 60 l/s; un pompage prolongé fait apparaître des eaux ayant subi des échanges ioniques avec les argiles encaissantes. Si plusieurs lentilles sont superposés, les caractères chimiques de leurs eaux varient progressivement de l'une à l'autre comme s'il n'y avait pas de séparation. Quand la lentille elle-même est argilo-sableuse le « développement » (2) augmente plus le débit que lorsqu'elle est formée de sables grossiers.

Si les pressions hydrostatiques favorisent le drainage, les forces capillaires, auxquelles s'ajoutent les forces de rétention physicochimiques, tendent à retenir l'eau dans l'argile. J'ai pensé que l'effet de ces forces de rétention devait diminuer, quand le passage d'un milieu à l'autre était progressif, autrement dit, quand il s'effectuait par l'intermédiaire de sables très fins au contact

(1) O. E. Meinzer, *U. S. Geol. Survey*, Water-supply Paper 489, 1923.

(2) Introduction artificielle par le forage d'une masse filtrante de sables ou de graviers.

de l'argile. En fait, des stratifications sableuses incluses dans une masse argileuse saturée d'eau sont toujours exploitables, dans les conditions même où des calcaires fissurés en grand peuvent ne pas l'être. Pour confirmer ces observations et leur interprétation, M. A. Rivière m'a engagé à procéder à des expériences, dont il m'a suggéré le dispositif.

Deux récipients identiques *a* et *b*, à fond de verre fritté de 64,4 cm² de surface, contiennent la même épaisseur de marne bleue de Cormeilles-en-Parisis. Dans le récipient *b* on a disposé en outre sous la marne et en couches superposées deux variétés de sables isométriques de cordons littoraux, de manière à réaliser un drainage progressif. 90 % des grains du sable fin au contact de la marne ont leurs diamètres compris entre 0,18 et 0,20 mm; pour les sables grossiers du dessous, les diamètres varient entre 0,25 et 0,7 mm. On recouvre d'eau et l'on établit un vide partiel sous les filtres en verre fritté, ce qui revient à soumettre les marnes à une pression hydrostatique correspondant à une colonne d'environ 7 m d'eau; on reproduit ainsi les conditions régnant à la profondeur modeste de 7 m sous la *water-table*. On mesure le débit filtrant à travers ces marnes. Avec des températures de 17 à 18° les résultats exprimés en cm³/sec et ramenés au mètre carré de surface de la couche marneuse sont les suivants :

	Eau de la distribution municipale (Ca^{++} en solution : 100 mg/l).		Eau distillée.	
	h 20 = mm.	$h = 40$ mm.	$h = 20$ mm	$h = 40$ mm.
a. Argile	6,7	1,4	2,7	1,35
b. Drain sableux...........	25,1	27,9	24,4	22,3

h représente l'épaisseur de la marne.

Si dans le cas de *a* où n'interviennent que deux milieux (marne et eau), les pertes de charges varient avec l'épaisseur traversée et avec l'état interne (l'eau distillée a tendance à défloculer l'argile et réduit la percolation), dans le cas de *b* le débit paraît constant. Il ne dépendrait plus que de phénomènes de surface à la limite entre l'argile ou la marne et le sable. Il semble seulement augmenter en cours de fonctionnement, le courant d'eau entraînant les colloïdes argileux dans les sables et rendant le contact de plus en plus progressif; la valeur 27,9 a été mesurée après une semaine de circulation.

Le débit trouvé *indépendant de l'épaisseur*, 20 à 30 cm³/s/m², est considérable; il correspond à un débit possible de 200 *ou* 300 *l/s par hectare de contact entre deux stratifications*, doublé si le *drain* sableux est limité par des argiles sur ses deux faces.

L'eau ayant traversé la marne est modifiée dans ses caractères chimiques :

	pH (eau distillée).	Teneur en Ca^{++} (eau de la distribution municipale).	Teneur en K^{+} (eau de la distribution municipale).
Entrée	6,5	100 mg/l	2 mg/l
Après traversée du récipient *b*	7,5	500 »	9,2 »
Après traversée du récipient *a*	8,05	1200 »	26 »

Les marnes de Cormeille-en-Parisis contiennent 40,2 % de $CaCO_3$, leur pH est 7,95. Les eaux échangent donc des ions avec les argiles en quantité d'autant plus importante que leur passage y est plus prolongé, celles ayant passé lentement sans drain étant deux à trois fois plus salées.

Conclusions. — Quoique à un stade encore préliminaire, ces observations laissent prévoir la nécessité d'un remaniement des principes les plus classiques de l'hydrogéologie. On aperçoit déjà qu'il est arbitraire de considérer comme entités isolées les « nappes » contenues dans des couches sableuses limitées par des niveaux argileux. Par l'intermédiaire de sables intercalés, l'eau des argiles peut donc contribuer pour une assez large part à l'alimentation des niveaux aquifères classiques, aussi bien que les fissures à grande circulation des formations calcaires karstiques. On doit considérer que sous la *water-table* se trouve une unité aquifère non compartimentée en « nappes », exploitable partout où il y a des drains naturels. Les conséquences en sont particulièrement importantes en climat désertique.

GÉOLOGIE. — *Note préliminaire sur la structure géologique du Gabon sud-occidental.* Note de M. **Jean-Pierre Dévigne**, présentée par M. Paul Fallot.

La région étudiée est limitée, au Nord, par le parallèle 2° Sud; par le Kouilou au Sud; à l'Ouest par la côte atlantique; à l'Est par la N'Gounié. Entre deux chaînes précambriennes, sensiblement parallèles, le Mayombe à l'Ouest et le Chaillu à l'Est, se situe un synclinorium de terrains non métamorphiques, de tectonique calédonienne ou hercynienne.

En dehors de quelques renseignements très anciens, les premières données géologiques furent apportées par V. Babet, B. Brajnikov, B. Choubert, R. Furon, V. Pérébaskine, auxquelles s'ajoutent les investigations locales de D. Reyre. Chargé par le Gouvernement Général de l'A. É. F. du lever de cette zone, j'en poursuis l'étude depuis 1945.

1. Le Mayombe. — Le matériel visible de cette chaîne très plissée, surtout cristalline et cristallophyllienne, provient en grande partie du métamorphisme régional d'un ensemble de dépôts sédimentaires, parfois cristallisés ou recristallisés dans la zone des micaschistes supérieurs. J'ai pu analyser ces formations précambriennes et y reconnaître cinq séries à

métamorphisme décroissant. Il y a un socle composé de trois séries (de bas en haut : 1, *Kouboula*, 2, *Gongo*, 3, *Mombi-Dola*), sur lequel reposent en discordance deux autres séries, peu ou pas métamorphiques (4, *Ouégui*, 5, *Bouenzien*).

1° *Série des monts Kouboula.* — Cette série débute par des quartzites purs, saccharoïdes ou non, et se continue par des quartzites à muscovite, à oligiste et magnétite et des itabirites. On y rapportera les micaschistes calcarifères de la Benza.

La première granitisation de cette série est marquée par les *orthogneiss microgranitiques des Likassa.*

2° *Série de la Gongo.* — Cette série repose en discordance sur la précédente par l'intermédiaire d'un niveau de conglomérats à galets de quartzites. Elle est entièrement composée de micaschistes à chlorite, au milieu desquels sont interstratifiées les *coulées rhyolitiques de Kakamoëka.*

Une importante granitisation a atteint ces deux premières séries : celle des *granites métasomatiques à biotite des coupoles gabonaises* (γ^1). Ces granites présentent une structure à cloisons ou en amas de quartz en mosaïque et un métamorphisme décelé par la présence de muscovite, d'épidote et de zoïsite, recristallisées dans des plagioclases à 26-28 % d'an., associés à du microcline. Ces granites γ^1 sont parfois recouverts par des conglomérats (Douigni, Douengui) à pâte arkosique et galets de ces granites. Les conglomérats doivent marquer une coupure importante.

Cette granitisation a été suivie d'une autre plus récente, celle de la série *charnockite-norite*, dont les relations avec la troisième série (Nombi-Dola) sont encore inconnues.

3° *Série de Mombi-Dola.* — Elle est représentée par des phyllades chloriteuses, parfois graphiteuses (*Mombi*), et des schistes à séricite au sommet (*Dola*). Je n'ai pas observé de discordance à la base, mais la coupure postérieure aux granites et l'absence locale de la deuxième série impliquent une discordance nécessaire.

4° *Série de la Ouégui.* — D'origine continentale, elle repose sur ce socle en discordance majeure. Elle est composée de grès grossiers blancs, parfois conglomératiques, de grès fins gris et d'arkoses, très légèrement métamorphiques. Elle a été traversée par des venues doléritiques et des gabbros ophitiques.

5° *Bouenzien.* — Vient ensuite une dernière série précambrienne, discordante elle aussi, représentée par des grès et des schistes argileux. J'assimile cette série par analogie stratigraphique au Bouenzien du Chaillu. Au Mayombe elle est fortement plissée, comme les séries inférieures.

2. Les Tillites. — La période continentale, instaurée à la suite des grands mouvements d'orogénie précambrienne a été soulignée par un grand

épisode glaciaire, maintenant classique. On y distingue deux phases, représentées par deux tillites. La première, bouenzienne, a été définie tout d'abord au Congo Belge, puis dans le Sud du Congo français par J. Cosson et je l'ai retrouvée plus au Nord sur les confins Congo-Gabon. La seconde phase se place à la base du Schisto-calcaire : c'est la *Tillite du Niari*.

3. Synclinorium de terrains de couverture. — Allongé du Sud-Est au Nord-Ouest, entre les deux massifs précambriens, il se subdivise de la base au sommet en deux systèmes : *Schisto-calcaire*, *Schisto-gréseux*.

Le Schisto-calcaire se décompose de bas en haut en dolomies et calcaires, calcaires, calcaires magnésiens.

Les dolomies et les calcaires de base de la plaine de Tchibanga sont marmorisés. Le Schisto-gréseux *pro parte* est constitué d'arkoses fines et d'argiles de teintes variées. Un conglomérat à pâte arkosique ou le dépôt direct des argiles sur le système sous-jacent déjà érodé marquent une discordance. Le Schisto-gréseux supérieur, qui semble discordant sur la partie inférieure, a à peu près disparu par érosion.

L'extension ancienne du Schisto-calcaire n'était pas limitée au synclinorium. Il s'étendait loin vers l'Ouest, ainsi que le démontre le lambeau dolomitique de la Dissembi, que j'ai découvert sur la bordure occidentale du Mayombe.

4. Bordure occidentale du Chaillu. — Du point de vue pétrographique les granites du Chaillu sont comparables aux granites de Capo Coast en Gold Coast. Ils diffèrent de ceux des coupoles gabonaises par l'absence de recristallisation à l'intérieur des plagioclases. Sur ces granites reposent en discordance du Bouenzien arkosique, la Tillite du Niari et le Schisto-calcaire, subhorizontaux.

5. Tectonique. — La plus ancienne direction tectonique reconnaissable est subméridienne. Elle est visible dans les séries granitisées. Postérieurement à ces séries et successivement, le Précambrien moyen et supérieur, puis le Schisto-calcaire et le Schisto-gréseux *pro parte* ont été plissés suivant une direction sensiblement différente Sud-Est-Nord-Ouest, appelée localement « mayombienne ».

GÉOLOGIE. — *Sur l'application de la méthode des indices granulométriques de A. Rivière aux sédiments grossiers. Interprétation des courbes expérimentales mises sous forme canonique.* Note de M. **Jean-Joseph Blanc**, présentée par M. Louis Fage.

La mise en place initiale des sédiments sableux grossiers se fait au niveau du talus détritique littoral. Les courbes granulométriques (formes canoniques) permettent d'envisager une évolution à partir des formes paraboliques, marquée par la translation de la partie rectiligne de la courbe.

Les courbes cumulatives à ordonnées semi-logarithmiques montrent une granulométrie parabolique au niveau du talus détritique littoral. Ce faciès correspond à un stade *non évolué* du sédiment [A. Rivière (1)].

Les recherches effectuées sur le littoral rocheux de la Provence montrent l'existence d'un faciès hyperbolique *particulier aux sédiments sableux évolués* des talus détritiques : criques, passes, îles, caps et calanques. Il en est de même pour certains sables fins bien classés, au large des plages [A. Rivière (2), S. Vernhet (3), A. Fée (3), J.-J. Blanc (3)].

Ayant mis de nombreuses courbes expérimentales sous la forme canonique, nous avons observé des variations granulométriques *continues* des stocks ébouleux grossiers du talus détritique sous-marin. A partir des formes paraboliques initiales, l'évolution peut se poursuivre, dans un talus détritique donné, jusqu'au faciès hyperbolique des sédiments grossiers.

Sachant que les abaques de la forme canonique sont obtenues par modification de l'échelle des abscisses, l'expression

$$g = \log \frac{d_M}{d_m} = \log d_M + \operatorname{colog} d_m$$

est représentée par 100 divisions de l'ordonnée y.

Introduisons une valeur σ, telle que $d_m < \sigma < d_M$ et correspondant à 50 divisions de l'ordonnée (*médiane de la courbe cumulative mise sous forme canonique*) (cf. *fig.* : $\sigma = MM'$ mesurée dans les mêmes unités que d_m et d_M).

Dans les trois cas théoriques possibles l'on aura :

$Ng < 0$ (faciès hyperbolique) : $\sigma < \frac{1}{2} \log \frac{d_M}{d_m}$ ou $\sigma < \frac{1}{2} \log G$;

$Ng = 0$ (faciès logarithmique) : $\sigma = \frac{1}{2} \log G$;

$Ng > 0$ (faciès parabolique) : $\sigma > \frac{1}{2} \log G$.

La construction des courbes canoniques relatives aux divers échantillons montre que l'évolution des stocks ébouleux du talus détritique se traduit essentiellement par des variations des valeurs de σ. La pente de la *partie rectiligne* de la courbe cumulative se modifie peu.

Les éboulis grossiers se rattachent très souvent au faciès hyperbolique, de la forme

$$y = A \frac{1}{x^{|N|}} + B$$

(1) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 2, 1-3, 1952, p. 155.

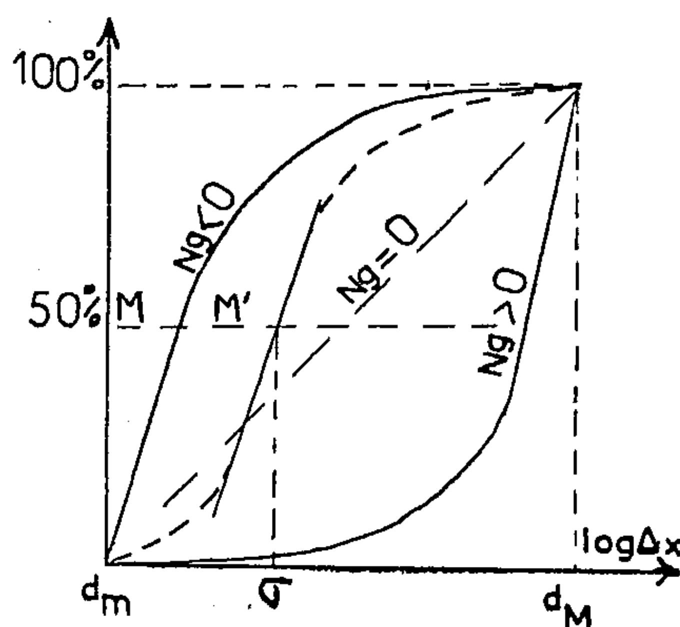
(2) *Rev. Inst. Fr. Pétroles et Ann. Comb. liq.*, 8, 1953, p. 106.

(3) Observations inédites.

ou au faciès parabolique de la forme

$$y = A x^{N} + B.$$

La pente des courbes expérimentales au voisinage de M′ reste caractérisée par la valeur sensiblement constante A. La région des courbes voisine de M peut être considérée comme affectée d'une translation variable B sur l'axe



des y. L'on démontre, par un calcul simple, que cette translation de la partie rectiligne des courbes cumulatives, ramenées à leur forme canonique, est égale au produit de la pente de la partie droite par la différence des valeurs de σ correspondant à $B = 0$ et à une valeur finie de B.

Les variations de l'indice σ deviennent plus complexes dans le cas où la pente A change de manière appréciable. En utilisant la médiane pour déterminer σ par simple lecture sur la courbe canonique, l'on a le maximum de chances pour recouper le milieu de la partie rectiligne de la courbe.

D'intéressantes fluctuations sont ainsi mises en évidence *dans le domaine particulier des sédiments grossiers*. A titre d'exemple, nous donnons les valeurs suivantes :

Stations.	Valeurs de σ. (g).	Nature lithologique des falaises.	Faciès.
Porquerolles........	17.10^{-2}	Phyllades et quartzophyllades	Hyperbolique
Cap Sicié...........	42 »	Phyllades magnétitifères	»
Ile verte............	43 »	Poudingues turoniens	»
En-Vau.............	44 »	Calcaires urgoniens	Hyp. ou log.
Port d'Alon.........	92 »	Dolomie jurassique	Parabolique

MÉTALLOGÉNIE. — *Nouvelles observations sur le gîte de Boukdema (Algérie).* Note de M. **Jules Glaçon**, présentée par M. Paul Fallot.

Découverte de mispickel et de minéraux de la série de l'énargite. Signification métallogénique et comparaison avec d'autres gîtes d'Algérie du Nord.

La concession minière de Boukdema, du groupe des mines du Guergour, près de Lafayette (Ouest Constantinois, Algérie), contient un gîte plombo-

zincifère dans des dolomies jurassiques et un gîte cuivreux en filons et filonnets. Le gîte plombo-zincifère a déjà fait l'objet d'une Note [1] dans laquelle nous décrivions la géologie du gisement en général, le gîte cuivreux n'ayant été mentionné qu'incidemment. Des études ultérieures ont été poursuivies sur les filonnets à minéralisation cuivreuse recoupant la dolomie minéralisée en blende et galène. Les échantillons intéressants proviennent surtout de la bordure ouest et sud-ouest du petit plateau dit « El Maden ». L'altitude des affleurements, au-dessus de la nappe phréatique actuelle, est assez élevée; d'autre part, les travaux souterrains ne sont pas descendu très bas (une trentaine de mètres), aussi les filonnets observés ont-ils subi de profonds phénomènes d'altération (surtout oxydation, peu de cémentation). Nous avons pu néanmoins déceler nombre de minéraux réunis en une paragenèse méritant d'être signalée.

L'examen de quelques surfaces polies a permis de reconnaître les minéraux suivants, cités dans leur ordre de formation *probable* (de nombreux remplacements interviennent) : *quartz*, *pyrite*, *mispickel*, *hématite*, *chalcopyrite*, *galène*, *stéphanite*, *cuivre gris*, *famatinite-luzonite*, *argent*, *bornite*, et phase supergène (*chalcocite*, *covellite*, *gœthite*, *limonite*, *malachite*, *azurite* et produits d'oxydation du mispickel non identifiés). Le *mispickel* se présente en beaux cristaux automorphes parfois d'assez grande taille, souvent aussi en petits cristaux dans le quartz, la chalcopyrite, le cuivre gris. Il en subsiste quelquefois des quantités relativement importantes, mais dans beaucoup de cas il a été totalement oxydé et il ne reste que des « squelettes » de cristaux soulignés par les produits d'oxydation. Ceci permet cependant de se rendre compte que certaines parties du minerai non oxydé devaient être riches en mispickel. La *galène* n'est visible qu'en « larmes » résiduelles dans la bornite (elle forme avec cette dernière des associations à structure graphique), plus rarement dans le cuivre gris. Les minéraux de la série de l'énargite, bien reconnaissables grâce à leurs propriétés optiques (teinte rose orangé, effets d'anisotropie très nets, agrégat de petits cristaux, macles polysynthétiques) forment des plages de faible étendue mais fréquentes, au point que l'on peut dire que ces minéraux ne constituent pas des raretés; l'exiguïté des plages nous oblige malheureusement à adopter une dénomination globale : *famatinite-luzonite*. Ces minéraux ne subsistent qu'en résidus dans les produits de cémentation et d'oxydation; dans le minerai intact ils devaient exister en quantités importantes. L'*argent* et la *stéphanite* sont peu abondants, l'*hématite* encore plus rare.

La paragenèse citée plus haut possède des caractères de formation mésothermale, à la limite de l'épithermal aussi. La formation des filons a d'ail-

---

[1] J. Glaçon, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2471.

leurs pu se produire en plusieurs phases. La première correspondant au quartz-pyrite-mispickel-hématite, la seconde, de température plus basse, au cuivre gris-famatinite-luzonite.

Quoi qu'il en soit, la présence de mispickel d'une part, de famatinite-luzonite d'autre part, dans le gîte de Boukdema, est intéressante. Les gîtes cuivreux de même type et de même âge (tertiaire) que Boukdema sont assez répandus en Algérie tellienne; leur étude détaillée commence seulement. Le cas de Boukdema montre que leurs paragenèses ne sont pas tout à fait aussi simples qu'on le pensait. J. Orcel avait déjà signalé la paragenèse à mispickel d'Azouar (2) et la paragenèse de Boudjoudoun (3) avec énargite. Le gîte de Cavallo présente, lui aussi, une paragenèse complexe, avec pyrite au départ, mais avec minéraux de la série de l'énargite très abondants (4); notons en passant que, contrairement à l'affirmation de H. Vincienne et V. Kovenko, Cavallo n'est pas le premier gîte d'énargite connu en Afrique du Nord puisque J. Orcel avait déjà signalé ce minéral à Boudjoudoun. L'auteur de cette Note a eu, enfin, l'occasion d'étudier des échantillons de la mine de Ghar-Rouban (Oranie) communiqués par G. Lucas, il y a observé la paragenèse suivante : quartz, mispickel, pyrrhotite, cubanite, chalcopyrite, cuivre gris, blende, galène. Mais là le mispickel est très abondant; ceci peut s'expliquer par le fait que son remplacement par les minéraux postérieurs a été beaucoup moins poussé qu'à Boukdema; de plus, la présence de pyrrhotite rapproche la paragenèse de celle de gîtes tels qu'Aïn-Barbar.

Toutes ces observations, jointes à d'autres qui ne peuvent être décrites ici, montrent qu'il existe une unité métallogénique d'Algérie du Nord, d'âge alpin, avec deux phases dont l'une est de température relativement plus élevée que l'autre, ou bien de profondeur plus grande, l'importance de chacune d'elles variant suivant les points. L'unité métallogénique ainsi définie s'intègre dans l'unité métallogénique du système alpin méditerranéen (gîtes cuprifères à paragenèses semblables de Hongrie, Yougoslavie, etc.), l'ensemble pouvant être la répétition, à une échelle bien plus réduite, de la zone minéralisée des cordillères américaines.

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Mesure directe du gradient de l'indice de réfraction de l'air dans la basse atmosphère.* Note (*) de M. **Mustapha Elnesr**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans la propagation des hyperfréquences, le facteur important est le gradient

(2) J. Orcel, *C. R. Cong. Soc. Sav.*, Paris, 1933, p. 178-183.
(3) J. Orcel, *C. R. Cong. Soc. Sav.*, Alger, 1930, p. 61-67.
(4) H. Vincienne et V. Kovenko, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 94.

(*) Séance du 15 mars 1954.

vertical de l'indice de réfraction Δn. L'équation donnant n en fonction de la pression P(*mb*), de la température T(°K) et de la pression de vapeur d'eau *e*(*mb*) s'écrit :

$$N = (n - 1).10^6 = 80/T.(P + 4\,800\,e/T) \quad (1)$$

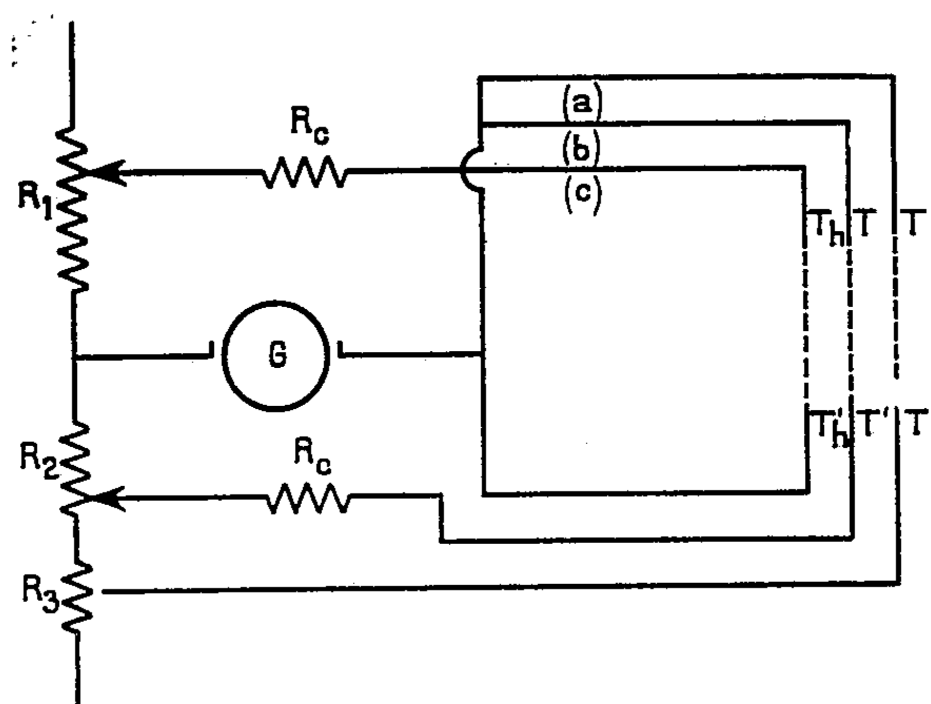
En prenant la différentielle, on obtient la relation suffisamment précise,

$$\Delta N = A - 1{,}45\,\Delta T + C\,\Delta e. \quad (2)$$

où A est une constante dépendant surtout de ΔP; $C = 384/T^2.10^3$ unités N/mb.

1,45 est la valeur moyenne de $80/T^2.(P + 9\,600\,e/T)$ pour différentes valeurs de P, T et e ordinairement observées dans nos régions (erreur inférieure à 1,5 % de ΔN).

Nous avons réalisé un appareil pour la mesure directe de ΔN dont le schéma électrique correspondant à la relation (2) est représenté sur la figure.



(*a*), (*b*), (*c*) : 3 couples thermoélectriques. ——— Cuivre .... Constantan.
R_c = Résistance fixe (résistance du couple comprise). = Résistance critique du galvanomètre G.

Les deux couples (*b*) et (*c*) mesurent Δe. Par analogie avec l'appareil pour déterminer le gradient de l'humidité qui a fait l'objet d'une précédente Note (1), l'équation de Regnault $[e = e_h - S(T - T_h)]$ peut prendre la forme différenciée :

$$\Delta e = (M + S)\,\Delta T_h - S\,\Delta T \quad (3)$$

et les résistances R_1 et R_2 du circuit sont réglées de façon que

$$\frac{R_1 + R_c}{R_2 + R_c} = \frac{M + S}{S}, \quad (4)$$

où M, donné par $\Delta e_h = M\,\Delta T_h$ (pour $\Delta T_h < 2°$ C autour de T_h) est fonction de T_h. D'autre part le courant donné par l'ensemble du schéma électrique

$$i_n = \frac{\alpha R_n}{R_n + G}\left[\frac{\Delta T_h}{R_1 + R_c} - \frac{\Delta T}{R_2 + R_c} - \frac{\Delta T}{R_3}\right] \quad (5)$$

(1) Elnesr M., *Comptes rendus*, 273, 1953, p. 1270.

peut, en tenant compte des équations (3) et (4), prendre la forme

$$(6) \qquad i_n = \frac{\alpha R_n}{R_n + G}\left[\frac{\Delta e}{S(R_1 + R_e)} - \frac{\Delta T}{R_3}\right]$$

où R_n est la résistance extérieure totale de l'appareil, G celle du galvanomètre et α est la f. é. m. par degré centigrade pour les métaux des thermocouples. i_n sera proportionnel à $\Delta N - A$ donné par (2) si

$$(7) \qquad \frac{R_3}{S(R_1 + R_e)} = \frac{C}{1,45}$$

En réglant R_1, R_2 et R_3 en fonction de $\overline{T}$ et $\overline{T}_h$, observées avant chaque mesure, de telle manière que les équations (4) et (7) soient satisfaites, ΔN prend la forme

$$(8) \qquad \Delta N - A = \frac{R_n + G}{R_n} 1,45 R_3 i_n$$

Une erreur de $\pm 1°C$ sur $\overline{T}_h$, ordre de grandeur des variations de $\overline{T}_h$ pendant une mesure (5 mn par exemple) entraîne une erreur de 4 % environ sur ΔN, pour $5 < \overline{T}_h < 20°C$, tandis qu'une erreur de $\pm 2°C$ sur $\overline{T}$ entraîne une erreur de 1 % environ pour $5 < \overline{T} < 30°C$.

Afin d'éviter le réglage de l'appareil en cours d'opération qui rendait difficile son fonctionnement, un facteur de correction a été établi; lequel peut être calculé à l'aide d'observations galvanométriques données par l'appareil.

Les détails concernant la construction de l'appareil sont les mêmes que dans le cas du gradient de l'humidité [1].

L'appareil à été étalonné en plein air à la Station Scientifique du Val-Joyeux. On a mesuré simultanément ΔN, Δe et ΔT entre deux points sur une même verticale à 140 cm l'un de l'autre, le plus bas étant à 10 cm du sol.

Les résultats de neuf expériences effectuées dans des conditions atmosphériques assez favorables (nuages 5/10, vent frais) pour comparer ΔN indiqué par l'appareil et ΔN donné par le calcul à partir de Δe et ΔT sont les suivants :

	Appareil.	Calcul.
($\Delta N - A$) moyen (unités N)..........	1,64 ± 0,06	1,62 ± 0,06

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution histologique de l'apex d'*Aster sinensis *L.* Note de Mme **Arlette Lance**, présentée par M. Raoul Combes.

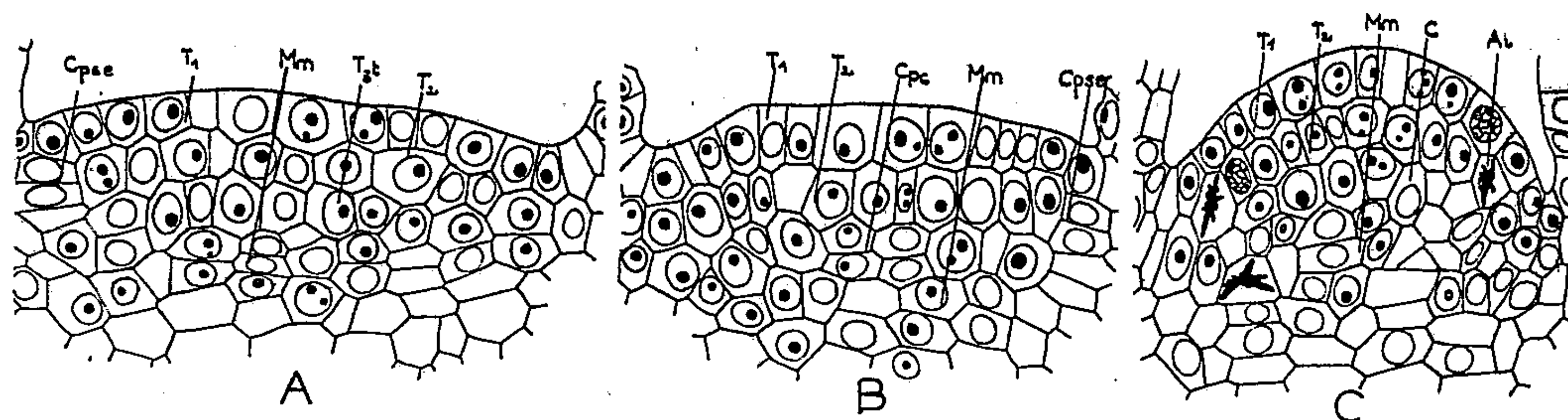
Dans la graine, le méristème apical de l'*Aster sinensis* présente un aspect rudimentaire. Il est en particulier dépourvu de corpus. Celui-ci apparaît au cours de la germination, à partir d'un groupe de cellules transitoires formant une troisième assise entre la tunica bisériée et le méristème médullaire.

Ces recherches furent réalisées sur des plantes de tous âges, depuis la

graine jusqu'au stade sept-huit feuilles, cultivées l'hiver en serre, en lumière naturelle.

La graine de l'*Aster sinensis* présente un embryon droit avec deux cotylédons volumineux. L'apex, plan, assez rudimentaire, est situé dans un sillon entre ces cotylédons et encadré par deux primordiums foliaires inégalement développés. Largement entamé par la surrection de ces deux premiers primordiums, il revêt, en coupe transversale, la forme d'une ellipse de 40 sur 110 μ dont le grand axe est perpendiculaire au plan des cotylédons. Une section longitudinale dans le plan de ce grand axe, montre trois assises cellulaires coiffant une ébauche, de méristème médullaire réduite à deux ou trois files de quelques cellules. Une telle coupe ne possède pas de corpus.

Des germinations vieilles de trois jours (*fig.* 1 A) présentent sur les flancs de l'apex des cloisonnements périclines très fréquents de l'assise sous-épidermique initiant les feuilles. Le méristème médullaire s'accroît également par des mitoses périclines. Ces premières manifestations de la reprise d'activité au niveau du méristème apical ne modifient en rien sa structure qui reste identique à celle observée dans la graine dont le caractère le plus marquant est l'absence de corpus.



Coupes longitudinales axiales de l'apex d'*Aster sinensis*. (Navachine-Hématoxyline). — A : Apex de 3 jours, sans corpus; B : Apex de 5 jours, formation du corpus; C : Apex de 9-12 jours, forme en dôme caractéristique. T_1, T_2 : assises tunicales; T_3t : 3ᵉ assise, transitoire; Cpse : cloisonnement péricline sous épidermique; Cpc : cloisonnement péricline à l'origine du corpus; Mm : méristème médullaire; Ai : Anneau initial.

Lorsque, vers le cinquième jour, les cotylédons s'épanouissent, dans la partie axiale de la troisième assise de l'apex, apparaissent de fréquentes divisions périclines (*fig.* 1 B). Les cellules issues de ces cloisonnements vont en grande partie s'intégrer au méristème médullaire; mais, quelques-unes d'entre elles, abandonnées près du sommet, prennent l'aspect caractéristique du corpus, se divisant en particulier dans des plans non définis. Ainsi, le corpus se forme *à partir de la troisième assise*, transitoire, comprise entre le méristème médullaire et les deux assises superficielles. Ces dernières, seules, constituent donc la tunica qui est bisériée. Le corpus demeure d'ailleurs très modeste, n'excédant guère cinq à six cellules.

Deux territoires distincts se séparent, alors, dans l'apex. L'un, apical axial, formé de la tunica et du corpus sous-jacent, présente des cellules- à noyaux peu volumineux avec deux ou trois nucléoles, et se divise très rarement. L'autre, périphérique, est plus sidérophile, avec des noyaux uninucléolés; les mitoses y sont fréquentes, il est le siège de l'édification des primordiums et de leurs soubassements. Les divisions, périclines dans la partie superficielle sont, au-dessous, à la fois anticlines et périclines. Ce territoire latéral, qui édifie l'essentiel de la tige feuillée représente « l'*anneau initial* » des auteurs, il renferme notamment les centres générateurs des feuilles. Ainsi se trouve une fois de plus constatée l'inertie de la partie apicale axiale du point végétatif.

En même temps que le méristème médullaire s'allonge par des mitoses périclines, l'anneau initial, largement entamé par les deux premiers primordiums, se régénère grâce à des divisions anticlines à la périphérie de l'aire apicale. La conjugaison de ces deux processus, fait que l'apex se soulève tout en s'élargissant dans le sens de son petit axe, prenant la forme d'un dôme arrondi (*fig.* 1 C). Il atteint alors l'aire maximale.

Ainsi restauré, le méristème apical va donner naissance à un troisième primordium qui se forme dans l'espace laissé libre par les deux premiers, c'est-à-dire sur le grand axe de l'apex. Ce dernier s'en trouve considérablement réduit. Il apparaît comme un dôme occupé sur l'un de ses flancs par la troisième ébauche foliaire. Son aire est alors minimale.

Le point végétatif parcourt ainsi ses plastochrones successifs, en oscillant régulièrement entre une aire minimale après chaque érection foliaire et une aire maximale, lorsqu'il a été régénéré par des mitoses anticlines situées à la base du dernier primordium formé.

A la fin de la période de croissance végétative, l'apex ayant donné huit ou neuf feuilles a légèrement accru ses dimensions maximales, sans que son aspect général en soit modifié. Les deux assises tunicales sont toujours nettes dans la partie axiale. Sur les flancs, la deuxième est très tôt le siège de divisions qui l'ont dédoublée, aux lieux des prochaines initiations foliaires, dès l'extrême début de croissance horizontale qui produira les soubassements. Le corpus un peu plus abondant possède une dizaine de cellules.

De cette étude nous retenons trois faits : 1° L'apex établit *peu à peu* ses structures accessoires, pendant son fonctionnement même. 2° L'*absence primordiale de corpus,* comme chez *Myosurus,* où d'ailleurs il provient de la seconde assise [1], montre son inutilité pendant la croissance végétative; 3° au contraire, le fonctionnement latéral qui matérialise l'anneau initial se manifeste *dès la germination.*

---

(1) *Comptes rendus,* **232**, 1951 p. 1011.

MYCOLOGIE. — *Sur les asques des Érysiphacées.*
Note de M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Roger Heim.

Dès 1942 [1], j'ai fait connaître que les asques des Ascomycètes ne sont pas toujours pourvus d'un appareil apical nettement différencié, et que dans certains groupes un semblable appareil fait défaut. Comme exemple, et entre autres, j'ai alors donné celui des Érysiphacées.

Mais que l'appareil apical ne soit pas nettement différencié ne signifie pas forcément qu'il fasse totalement défaut, ni que ce qui en existe soit dépourvu d'intérêt. Le but de la présente Note est de montrer que, chez les Érysiphacées, il est seulement d'un type *fruste*, c'est-à-dire réduit à ses éléments essentiels, ce qui lui confère le très grand intérêt de nous renseigner précisément sur la nature de ces éléments.

Mes observations ont porté principalement sur les asques de l'*Uncinula aceris*, mais d'autres espèces ont été aussi examinées, notamment le *Phyllactinia corylea* : à des détails près, les résultats obtenus avec l'*Uncinula* sont valables pour toutes.

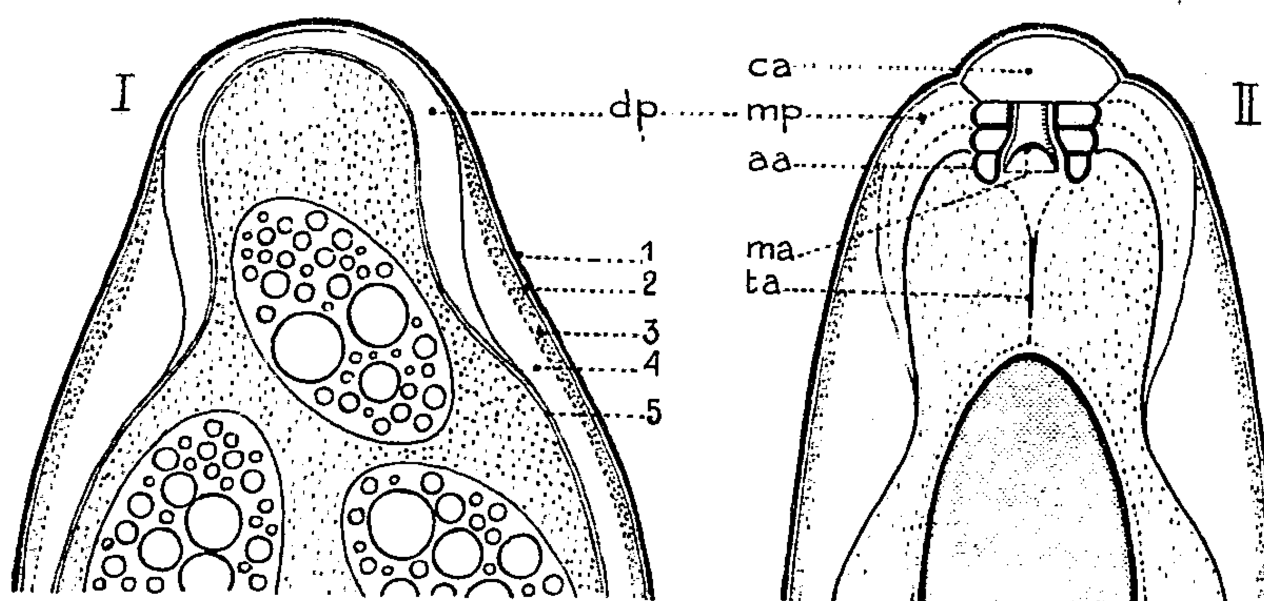
Ces observations n'ont été possibles que par l'emploi des colorants usuels des parois cellulaires : réactifs dits « de la cellulose », comme le rouge Congo aqueux (ammoniacal ou non), la benzopurpurine ammoniacale, la benzoazurine brillante ammoniacale, le chloro-iodure de zinc et l'acide iodhydrique fumant iodé, et réactifs dits « de la callose », comme le bleu C4B ou la rosazurine, en solution acétique. On remarquera que la réussite de colorations avec de tels réactifs ne suffit pas pour permettre d'affirmer que tel ou tel élément de paroi contient réellement de la cellulose ou de la callose, *stricto sensu* : elle ne crée que des présomptions; l'emploi d'autres techniques serait indispensable pour les muer en certitudes. La rouge de ruthenium, réactif classique des composés pectiques, n'a donné aucun résultat.

J'ai ainsi pu constater, chez *U. aceris*, que la *paroi des fulcres* se compose de *deux tuniques*, formées l'une et l'autre de deux couches. La *tunique externe* est mince, réfringente, inapte à se gonfler par absorption d'eau, mais par contre très apte, de par sa structure infravisible, à se rompre circulairement. Sa couche externe est « callosique »; sa couche interne n'a pu être colorée par aucun réactif. La *tunique interne*, bien plus épaisse et mate, est au contraire apte au gonflement, mais non à la rupture circulaire. Ses deux couches, peu distinctes, sont l'une et l'autre « cellulosiques », l'externe plus intensément que l'interne vis-à-vis de HI iodé.

---

(1) *Revue de Mycologie*. 7, 1942, p. 57 à 88.

On retrouve dans la *paroi des asques* (*fig.* I) les deux mêmes tuniques, avec les mêmes caractères, sauf que : 1. je n'ai jamais vu la *tunique externe* se rompre circulairement; 2. les deux couches de la *tunique interne* sont bien plus distinctes, l'externe plus fortement « cellulosique » vis-à-vis de tous les réactifs; 3. ces deux couches, et surtout l'externe, sont en outre quelques peu « callosiques »; 4. la tunique externe possède, au contact de l'épiplasme, une mince *doublure* à réaction « callosique », qui se colore en orangé et parfois s'épaissit par gonflement dans le rouge Congo ammoniacal.



Jeune asque d'*Uncinula aceris* (I) et schéma d'asque d'*Hypocopra* (II). (*ca*, coussinet apical; *dp*, dôme apical; *mp*, manchon périapical; *aa*, anneaux apicaux; *ma*, manubrium; *ta*, tractus apical, évasé en entonnoir vers le haut; 1 et 2, couches externe et interne de la tunique externe; 3 et 4, couches externe et interne de la tunique interne; 5, doublure de la tunique interne).

Au sommet de l'asque, on observe une belle et ample *chambre sous-apicale* délimitée, comme toujours, par un *bourrelet sous-apical* de la tunique interne. La paroi de cette chambre est constituée par un *dôme apical*, que ne colore aucun des réactifs employés. Sur le toit de la chambre, il remplace totalement la tunique interne; sur ses flancs, ses bords amincis en biseau s'insinuent longuement entre cette tunique et sa doublure, jusque dans le bourrelet sous-apical. *Ce dôme représente à lui seul tout l'appareil apical.*

Si maintenant on compare l'appareil apical fruste ainsi constitué à celui, au contraire très hautement différencié, de l'*Hypocopra amphisphærioides* (*fig.* II), dont j'ai donné l'an passé ([2]) une description détaillée, on retrouve dans ce dernier le même *dôme*, qui fait ainsi figure d'*élément apical essentiel.* Seulement, il y a cette fois au centre du dôme un large *oculus*, dans l'intérieur duquel sa substance, profondément modifiée, se continue sous la forme d'un système d'*anneaux apicaux*, entourant

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 513.

une *ponctuation apicale*, au-dessous d'un *coussinet apical*. En raison de l'existence de cet oculus, le dôme est réduit à ce que j'ai appelé, en 1942, un *manchon périapical*. Dans la ponctuation apicale, un *manubrium*, suspendu au coussinet, représente peut-être (?) une portion différenciée de la doublure de la tunique interne observée chez l'*Uncinula*.

Ainsi, l'asque fruste des Érysiphacées nous révèle bien ce qui doit être le constituant essentiel de l'appareil apical des asques : le dôme apical, réduit ou non à un manchon péri apical. Les autres constituants ne sont, pour la plupart, que des différenciations de la partie centrale de ce dôme, enchassées dans son oculus (anneaux apicaux) ou coiffant celui-ci (coussinet apical).

ANTHROPOLOGIE. — *Stabilité relative de la capacité crânienne, caractère de premier ordre dans l'évolution du genre* Homo. Note de M[me] **Jeanne Leschi**, transmise par M. Léon Binet.

Le développement de la capacité crânienne et par suite du cerveau est un caractère de première importance dans l'évolution du genre Homo. Depuis les Néandertaliens (*Homo Neandertalensis*) dolichocéphales, la capacité crânienne de l'homme n'a pas augmenté alors que sont apparus successivement les groupes mésocéphales puis brachycéphales ([1]), ([2]), ([3]), ([4]). Nous avons démontré ([5]), ([6]) l'existence d'un système de compensation entre les différents diamètres crâniens chez les races actuelles, tel que le volume crânien garde une certaine constante, quelles que soient les classes d'indices

$$\frac{\text{largeur } (l) \times 100}{\text{longueur (L)}}, \quad \frac{\text{hauteur (H)} \times 100}{\text{largeur } (l)}, \quad \frac{\text{hauteur (H)} \times 100}{\text{longueur}},$$

quelle que soit la forme du crâne. Le caractère capacité est indépendant de la forme. L'évolution humaine a donc continué à se manifester en ce qui concerne la forme du crâne mais non en ce qui concerne la capacité, caractère plus stable, indépendant de la forme ([5]), ([6]).

Nous avons pour préciser ce fait, étudié la variabilité de chaque diamètre cranien : l, L et H, par rapport à la variabilité de leur somme chez divers groupes raciaux, à l'aide du coefficient de variation $CV = \sigma \times 100/M$.

Les groupes étudiés sont ceux de P. Broca ([7]) (Hollandais, Parisiens,

([1]) G. Von Bonin, *J. of Comparative Neurology*, 59, 1934, p. 1-29.

([2]) F. Weidenreich, *Southwestern J. of Anthrop.*, 1, n° 1, 1945, p. 45-98.

([3]) F. Weidenreich, *Apes, Giants and Man. Chicago*, 1948.

([4]) J. M. Herskovits, *Man and his works*. A. Knopf, New-York, 1948.

([5]) J. Leschi, *L'anthropologie*, 55, n[os] 5-6, 1951, p. 445-462.

([6]) J. Leschi, *L'anthropologie*, 58, n[os] 1-2, 1954, (sous-presse).

([7]) *Registres du laboratoire Broca*.

Auvergnats, Bas-Bretons, Basques, Noirs d'Afrique, Chinois, Javanais), de A. Hrdlicka [Mongols (8), Eskimos (9), Noirs américains (10)], de Genet Varcin (11) (Negritos), de F. Sarasin (12) (Insulaires de l'Ile Loyalty), et une série de noirs Dognons du Soudan étudiés par nous-mêmes, crânes de la Mission Griaule Dieterlen.

		L (mm).			l (mm).			H (mm).			« L + l + H » (mm).		
	N.	M.	σ.	CV.	M.	σ.	CV.	M.	σ.	CV.	M.	σ.	CV.
Hollandais..........	22	184,7	5,75	3,10	145,8	5,79	3,97	129,9	4,41	3.39	460,0	10,09	2,19
Parisiens (Cité).....	67	182,4	6,83	3,74	144,2	5,73	3,99	132,2	5,59	4,23	458,2	10,87	2,37
Auvergnats..........	42	178,1	7,01	3,94	150,4	4,90	3,25	131,1	5,98	4,56	459,5	11,27	2,45
Bas-Bretons.........	31	180,5	7,16	3,96	147,4	6,71	4,56	129,4	4,98	3,85	456,4	12,35	2,70
Basques............	29	185,8	5,00	2,69	142,3	4,50	3,16	131,6	4,03	3,06	458,7	9,76	2,13
Noirs d'Afrique......	54	185,0	6,12	3,31	135,2	4,67	3,45	135,0	5,96	4,41	455,2	11,34	2,49
Chinois.............	16	180,1	6,03	3,34	140,3	6,32	4,50	138,8	4,96	3,57	459,3	8,66	1,88
Javanais............	18	174,1	5,24	3,01	141,8	4,08	2,87	138,1	3,69	2,67	454,6	10,17	2,23
Mongols............	104	184,4	5,83	3,16	151,1	5,56	3,68	131,9	5,66	4,29	467,5	10,92	2,34
Eskimos (Behring)...	46	188,0	5,26	2,79	141,1	3,98	2,82	136,9	4,16	3,04	466,2	9,72	2,08
Noirs Américains....	33	186,4	5,43	2,92	137,4	4,25	3,09	133,5	5,87	4,39	457,2	8,59	1,87
Negritos.............	15	168,1	6,83	4,11	137,2	4,90	3,59	128,4	4,41	3,43	433,6	10,81	2,49
Loyalty (Insulaires)..	34	191,1	5,25	2,74	130,2	3,47	2,66	140,1	5,31	3,79	461,6	9,29	2,01
Dogons.............	65	176,6	5,68	3,21	136,6	4,75	3,46	132,2	5,09	3,85	446,4	11,13	2,49

La variabilité de la somme des trois diamètres est moins grande que la variabilité de chaque diamètre. Une corrélation positive unit la valeur absolue des diamètres à la capacité crânienne (5), (6). La variabilité de chaque diamètre plus grande que celle de leur somme montre que, quand un diamètre augmente, la somme des deux autres diminue de façon à garder à « $L + l + H''$ » une certaine constante et une certaine stabilité à la capacité crânienne. CV est de 3 à 4 pour les diamètres, de 2 environ pour « $L + l + H$ ».

Étant donnée la stabilité relative du caractère humain qu'est le développement de la boîte crânienne, stabilité qui s'observe, dans le temps, depuis les Néandertaliens du paléolithique moyen à nos jours, et, dans l'espace, sur des groupes raciaux actuels divers, nous pensons que ce caractère est un caractère de premier ordre, arrivé à son apogée de développement et à l'intérieur duquel la forme du crâne s'est diversifiée et se diversifie.

---

(8) *Proc. United States Nat. Museum Washington*, 94, 1944, p. 1-172.

(9) *Proc. United States Nat. Museum Washington*, 91, 1942, p. 169-429.

(10) *Proc. United States Nat. Museum Washington*, 71, 1928, p. 1-140.

(11) *Les négritos de l'Ile de Luçon; étude ostéométrique et comparaison avec les différentes races pygmées*. Masson, Paris 1948.

(12) *Anthropologie der Neu-Kaledonier und Loyalty-Insulaner*. CW. Kreidel, Berlin, 1916-1922.

GÉNÉTIQUE. — *Étude comparée des dermatoglyphes de la partie distale de la paume de la main, chez l'Homme normal, les enfants mongoliens, et les Simiens inférieurs.* Note (*) de MM. **Raymond Turpin** et **Jérôme Lejeune**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des formations concentriques des crêtes papillaires, analogues aux pelotes des Simiens inférieurs, se voient chez l'Homme. Elles sont, au total, plus communes chez les Mongoliens, la pelote médiane étant deux fois plus fréquente chez eux que dans la population témoin. Elle accentue l'analogie palmaire déjà mise en évidence entre Mongoliens et Simiens inférieurs.

Les caractères de quatre stigmates dermatoglyphiques palmaires rapprochent de manière surprenante les enfants atteints de mongolisme, des Simiens inférieurs (1). Ces quatre stigmates sont : le triradius axial, les formations hypothénariennes, l'orientation des crêtes médio-palmaires, et le pli palmaire transverse. Or, il existe parfois chez l'Homme normal des formations dermatoglyphiques, concentriques, analogues aux trois pelotes que portent constamment au niveau de la région distale de la paume (chacune à la base d'un espace interdigital) les Simiens inférieurs. Avec l'intention de compléter notre analyse des structures épidermiques palmaires des Mongoliens, nous avons étudié chez ces malades ces formations distales de crêtes concentriques. Pour les désigner nous avons employé, en fonction de leur emplacement, la nomenclature suivante : P 7, pelote située entre l'annulaire et l'auriculaire, P 9 entre le médius et l'annulaire et P 11 entre l'index et le médius. Or, la répartition de ces trois types possibles est apparue très particulière chez les Mongoliens.

	Normaux.		Mongoliens		Simiens inf.
	Nombre de pelotes.	Fréquences.	Nombre de pelotes	Fréquence.	Fréquence.
		Main gauche.			
P 7	223	0,553 ± 0,026	41	0,398 ± 0,050	1 ± 0,00
P 9	136	0,338 ± 0,025	64	0,622 ± 0,049	1 ± 0,00
P 11	4	0,010 ± 0,005	2	0,019 ± 0,014	1 ± 0,00
Mains sans aucune pelote : 82 mains.		0,203 ± 0,021	5	0,048 ± 0,023	0,0 ± 0,00
		Main droite.			
P 7	158	0,392 ± 0,026	27	0,262 ± 0,045	1 ± 0,00
P 9	196	0,486 ± 0,027	84	0,815 ± 0,040	1 ± 0,00
P 11	19	0,047 ± 0,012	3	0,029 ± 0,017	1 ± 0,00
Mains sans aucune pelote : 78 mains.		0,194 ± 0,020	6	0,058 ± 0,022	0,000 ± 0,00

(*) Séance du 22 mars 1954.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 395.

L'analyse de ces données, recueillies sur 103 mongoliens, 403 individus normaux (hommes et femmes) et une cinquantaine de singes inférieurs, apporte les précisions suivantes :

1° La pelote P 9 est 1,84 fois plus fréquente chez les sujets mongoliens que chez les sujets normaux, aussi bien à gauche qu'à droite :

$\chi^2 = 35,9$ pour $\nu = 1$ pour les mains gauches;

$\chi^2 = 27,6$ pour $\nu = 1$ pour les mains droites.

2° La pelote P 7 est par contre, 1,4 fois plus fréquente chez les normaux que chez les Mongoliens, et, ceci aussi bien à droite qu'à gauche.

$\chi^2 = 5,9$ pour $\nu = 1$ pour les mains droites;

$\chi^2 = 7,9$ pour $\nu = 1$ pour les mains gauches.

3° L'étude de la répartition selon la droite ou la gauche montre que la pelote P 9 est plus fréquente à droite qu'à gauche chez les Mongoliens ($\chi^2 = 9,6$ pour $\nu = 1$) aussi bien que chez les normaux ($\chi^2 = 18,5$ pour $\nu = 1$).

4° Inversement la formation P 7 est plus fréquente à gauche qu'à droite chez les Mongoliens ($\chi^2 = 4,30$ pour $\nu = 1$) et chez les normaux ($\chi^2 = 19,6$ pour $\nu = 1$).

5° Le simple recensement de tous les individus porteurs de P 9 au moins à une main, conduit aux fréquences suivantes :

232/403 chez les normaux, soit $0,576 + 0,025$;

88/103 chez les Mongoliens, soit $0,855 \pm 0,036$.

6° Le nombre moyen de pelotes est plus élevé chez les Mongoliens que chez les normaux : 1,04 contre 0,90, mais surtout, la fréquence des mains sans aucune pelote est beaucoup plus élevée chez les normaux, ($0,203 \pm 0,021$) que chez les Mongoliens ($0,053 \pm 0,023$).

Conclusions. — La pelote P 9 est beaucoup plus fréquente chez les Mongoliens (70 %) que chez les sujets normaux (47 %), ce qui rapproche les Mongoliens des Simiens inférieurs (100 %). Cependant, un phénomène strictement inverse est observé par la pelote P 7; ce qui n'empêche pas le nombre moyen total de pelotes d'être plus élevé chez les Mongoliens que chez les sujets normaux. La répartition très particulière des pelotes dermatoglyphiques chez les Mongoliens révèle donc quelques analogies avec le type simien qui pour être discrètes n'en sont pas moins réelles. Elles accentuent le rapprochement que nous avons établi dans une Note antérieure [1].

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Propriétés enzymatiques des méromyosines.* Note de MM. **Jean Nekhorocheff, Jacques Dondon** et Mme **Zoïa Goussef**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La myosine peut être coupée par digestion trypsique en deux tronçons, dont l'un est l'adénosine-triphosphatase, l'autre la désaminase 5-adénylique.

V. A. Engelhardt a préparé à partir de la myosine deux enzymes, l'adénosine-triphosphatase et la désaminase 5-adénylique, et posé le problème de savoir si la myosine native est à la fois adénosine-triphosphatase et désaminase ou bien si la désaminase constitue une impureté de la myosine (¹).

Il nous semble qu'un travail récent de A. Szent-Gyorgyi (²) permet de donner une réponse à cette question que Engelhardt n'avait pas tranchée. Szent-Gyorgyi soumet la macromolécule de myosine à une digestion trypsique ménagée qui fournit deux fragments, ou « méromyosines », dont un seul, la méromyosine H (lourde) est douée de la propriété d'adénosine-triphosphatase et peut se combiner à l'actine. L'autre fragment, la méromyosine L (légère) est dépourvue de ces propriétés. Sur plus d'un point, et en particulier en ce qui concerne la réaction avec l'actine, l'adénosine-triphosphatase d'Engelhardt ressemble à la méromyosine H de Szent-Gyorgyi.

Nous nous sommes demandés si la méromyosine L ne pouvait pas être la désaminase. La séparation qu'en fait Szent-Gyorgyi ne permet pas de mettre en évidence cette propriété, puisque nous avons constaté que les dialyses prolongées qu'il utilise inactivent la désaminase. Pour éviter cette inactivation, nous avons modifié légèrement la séparation de la méromyosine L.

La myosine, préparée d'après Ljubimova et Pevsner (³) et reprécipitée trois fois par dilution, a été digérée par la trypsine cristallisée (produit Armour) dans les conditions indiquées par Szent-Gyorgyi. La digestion a été arrêtée par l'addition de l'inhibiteur de la trypsine (produit Worthington). Nous avons ensuite fractionné le mélange à l'aide de sulfate d'ammonium : la fraction 0 — 0,4 saturation nous fournit la méromyosine L, la fraction 0,4 — 0,55, la méromyosine H.

Nous avons mesuré l'activité désaminante des fractions et de la myosine intacte par la méthode de Kalckar (⁴) qui consiste à suivre au spectrophotomètre la diminution de l'absorption ultraviolette de l'acide adénylique. La complexité des transformations spectrales qui accompagnent cette réaction nous a amenés à doser à la fin de la première incubation l'acide inosique formé (⁵). Nous observons ainsi dans une série de mesures qu'une désamination de l'acide adénylique (exprimé en adénine) de 6,3, 7 et 8,6 μg correspond à une formation de 7,0, 7,5 et 7,6 μg d'hypoxanthine.

La mesure de l'activité de l'adénosine-triphosphatase a été effectuée à 37° sur une solution en tampon borate pH 8,7 de 3 μM d'adénosine-triphosphate de calcium. En comparant les courbes de libération de P, on peut apprécier l'activité relative des préparations.

La teneur en protéine de chaque fraction a été estimée par la méthode spectrophotométrique, en faisant usage de l'équation de Kalckar (⁴). Cette équation, appliquée à une solution connue de myosine (teneur en protéine 10 mg/cm³, déterminée par minéralisation et nesslérisation) donne une valeur de 9,35 mg/cm³.

(¹) *Communication au IIᵉ Congrès Internal de Biochimie*, Paris 1952.
(²) *Arch. Biochemistry*, 42, 1953, p. 305.
(³) *Biochimia*, 6, 1941, p. 178.
(⁴) *J. Biol. Chem.*, 167, 1947, p. 461.
(⁵) Wajzer et Nekhorocheff, *Arch. Sc. physiol.*, 6, 1952, 233.

Les résultats obtenus dans deux essais sont résumés dans le tableau suivant :

Microgrammes de P libéré et microgrammes d'adénine désaminée par milligramme de protéine et par minute.

	Myosine initiale.		Méromyosine L.		Méromyosine H.	
	P.	adénine.	P.	adénine.	P.	adénine.
Préparation I.....	3,3	0,56	1,7	0,74	6,3	0,28
Préparation II.....	2,6	0,31	1,1	0,42	5,0	0,35

Il apparaît que la séparation des deux activités enzymatiques n'est que partielle. Nous avons cherché à la rendre plus complète en refractionnant par le sulfate d'ammonium les deux premières fractions. Mais là encore, comme dans la méthode originale de Szent-Gyorgyi, on constate une inactivation, portant sur les deux propriétés enzymatiques. L'activité d'anédosine-triphosphatase de la fraction 0,4 — 0,55 sat., qui était de 5 μgP/mg/mn, se trouve être, après refractionnement à 0,4 — 0,55 sat., de 1,9 μgP/mg/mn. L'activité désaminante de la fraction 0 — 0,4 sat., qui était de 1,1 μg d'adénine/mg/mn ; passe après refractionnement à 0,33 — 0,40 sat., à 0,23 μg/mg/mn.

Les résultats du premier fractionnement nous semblent suffisamment nets pour dire que la molécule entière de myosine possède les activités adénosine-triphosphatasique et désaminasique; qu'on peut commencer à les séparer quand on brise la macromolécule en deux fragments protéiques distincts; qu'elles ont donc pour support deux régions distinctes de la macromolécule.

CHIMIE MICROBIENNE. — *Spécificité bactérienne et mode d'action de la substance lytique non reproductible en série (lysine) accompagnant la reproduction d'un bactériophage.* Note (*) de MM. **Jacques Panijel** et **Joseph Huppert**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons montré que la substance lytique non reproductible (lysine) accompagnant la reproduction du phage Fcz est active non seulement sur *Escherichia coli* Fb vivant mais aussi sur *E. coli* Fb tué ([1]) et peut faire l'objet d'un dosage extrêmement fin en utilisant comme substrat la poudre acétonique de *E. coli* Fb en suspension dans l'eau pure ([2]). Or les conditions d'adsorption jouent un rôle essentiel dans l'action lytique de la substance et peuvent présenter une signification spécifique ou non-spécifique.

(*) Séance du 15 mars 1954.

([1]) J. Panijel et J. Huppert, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 745.

([2]) J. Huppert et J. Panijel, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1168.

1. *Adsorption non-spécifique.* — Lorsqu'on compare les activités de solutions stockées et titrées, toutes choses égales d'ailleurs, en utilisant pour les unes une verrerie ordinaire, pour les autres une verrerie préalablement traitée par une solution de bouillon Difco, on constate que les premières subissent une baisse d'activité d'autant plus importante que les concentrations sont plus faibles et les dilutions préparées à des dates plus anciennes. Or, il suffit d'un séjour de la verrerie de 2 à 3 h dans le bouillon 0,8 % pour que l'adsorption du verre soit réduite dans des proportions telles qu'elles permettent de conserver inchangée l'activité lytique après 24 h de stockage des solutions en chambre froide. Cependant, cette « saturation » de la verrerie par un milieu riche en protéines n'annulle pas la capacité d'adsorption des parois; celle-ci dépend encore de la nature du milieu de dilution, notamment de sa concentration ionique : en effet si l'on effectue, même à froid, des préparations de même dilution (par exemple : 1/5500) dans des milieux de même pH (7,2) et de concentrations ioniques différentes, tout se passe comme si la présence de sel « protégeait » la substance et ralentissait sa vitesse d'adsorption sur le verre : celle-ci, maxima dans l'eau pure, reste sensiblement constante dès que le milieu contient une concentration de sel suffisante. Or, inversement, si la suspension bactérienne servant de substrat est effectuée dans un milieu salin, la lyse pour une même concentration de substance active sera d'autant plus forte que la concentration de sel sera plus faible : elle sera semblable à molarité égale.

Ainsi les conditions mêmes qui diminuent les pourcentages de lyse lorsqu'elles concernent le milieu de suspension des bactéries, l'augmentent quand elles intéressent le milieu de dilution de la substance active.

Cette discordance ne peut s'expliquer qu'en admettant que les phénomènes d'adsorption sont analogues, que le substrat d'adsorption soit le verre, ou la poudre acétonique de bactéries. Il convient, d'une part, d'éviter l'adsorption sur le verre pour conserver la substance et par conséquent d'effectuer les dilutions en milieux salins concentrés, d'autre part, d'accélérer l'adsorption sur le substrat bactérien lors de la lyse et par conséquent d'abaisser au maximum la concentration ionique du milieu de dosage. Il s'agit donc ici de procès d'adsorption non-spécifiques, c'est-à-dire ne faisant pas intervenir des « récepteurs » spécifiques mais exclusivement les conditions ioniques à la surface bactérienne.

2. *Adsorption spécifique.* — Nous avons étudié, en utilisant de fortes concentrations de Ly A, diverses souches bactériennes à l'état vivant : *E. coli* B., *E. coli* Fb/Fcz (mutant de Fb résistant au phage Fcz) ainsi que *Micrococcus Lysodeikticus*, soit par la méthode des gouttes sur boites gélosées soit par la méthode en milieu liquide. Dans tous les cas les résultats ont été négatifs.

Seule la souche Fb vivante est sensible à l'action lytique de la substance et il semble donc que pour les bactéries vivantes, la sensibilité à la substance aille de pair avec la sensibilité au phage.

Il en va de même pour les préparations acétoniques de ces diverses souches suspendues dans le milieu 70 : seule la souche Fb est sensible.

Or, si les suspensions bactériennes sont effectuées non plus en milieu 70 mais dans l'eau, les résultats sont différents : aussi bien les poudres de *Micrococcus Lysodeikticus* que de *E. coli* B. et de *E. coli* Fb/Fcz montrent des lyses très notables, d'une importance et d'une régularité telles dans le cas de *E. coli* B. et *E. coli* Fb/Fcz, qu'on peut substituer ces souches à *E. coli* Fb comme substrats de dosage.

Avec les poudres acétoniques en suspension dans l'eau, le facteur de spécificité a donc disparu : tout porte à croire que les récepteurs spécifiques qui conditionnent l'adsorption de la substance sont disposés au niveau de l'ectoplasme bactérien et qu'ils sont éliminés lors du traitement par l'acétone et l'éther indispensable à la préparation de la poudre.

On peut donc conclure de ces divers résultats que la substance dont l'action est liée vraisemblablement au déclenchement des processus autolytiques propres de la bactérie, se fixe sur son substrat par une double série de mécanismes : les uns spécifiques, de fixation par les récepteurs appropriés, les autres non-spécifiques lorsque, par un moyen ou un autre, la « barrière » spécifique est franchie.

Si cette hypothèse a quelque fondement, on doit prévoir que les suspensions de bactéries autres que *E. coli* Fb, tuées par des procédés préservant l'intégrité de la membrane cellulaire, par exemple des irradiations ultraviolettes prolongées ne seront plus susceptibles à l'action de la substance : or, précisément, tandis qu'avec *E. coli* Fb, une concentration de Ly A au 1/100e permet en 35 mn une lyse de l'ordre de 10 % d'une suspension à 8.10^8 bact/cm, les bactéries de la souche *E. coli* B. tuées à l'ultraviolet et remises en suspension dans l'eau, ne présentent pas de lyse notable avec une concentration de substance active cent fois plus forte, même après 3 h d'incubation.

On voit donc d'après ce qui précède que l'action de la substance lysante est conditionnée par trois facteurs au moins :

1° l'intégrité des mécanismes autolytiques propres des bactéries, par rapport auxquels la substance joue un rôle non-spécifique;

2° les circonstances de milieu dont la composition ionique détermine l'aptitude à l'adsorption non-spécifique;

3° la présence de récepteurs spécifiques au niveau de l'ectoplasme bactérien.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National français de Mathématiques, la délégation française à l'Assemblée générale de l'UNION MATHÉMATIQUE INTERNATIONALE qui doit se tenir à La Haye, les 31 août et 1er septembre 1954, est ainsi composée :

MM. **PAUL MONTEL**, **ARNAUD DENJOY**, **JOSEPH PÉRÈS**, **JEAN LERAY**, Membres de l'Académie. Sont désignés comme délégués suppléants : MM. **ALBERT CHÂTELET**, **MARCEL BRELOT**, **CHARLES PISOT**, **CHARLES EHRESMANN**.

La séance est levée à 15 h 55 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 23 novembre 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Matthias Matschinski*, Statistique de polygones et de polyèdres :

Page 1312, 6e ligne, *au lieu de* $2K = \mu E$, *lire* $2K = \mu_1 E$.

(*Comptes rendus* du 15 mars 1954.)

Note présentée le 8 mars 1954, de M. *Roger Raveux*, Influence des concentrations relatives en phosphore et en magnésium du milieu sur le métabolisme d'*Aspergillus niger* :

Page 1255, 5e ligne, *au lieu de* Milligrammes % du mycélium sec, *lire* Mg % du mycélium sec.

Page 1255, 1re colonne du tableau, *au lieu de* 280, *lire* 220.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 AVRIL 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **ARNAUD DENJOY** signale à l'Académie la présence de M. **MAURICE STEVENSON BARTLETT**, Professeur de Statistique mathématique à l'Université de Manchester. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

CHALEUR. — *Sur la transmission de chaleur dans un écoulement avec réaction chimique.* Note de M. **GUSTAVE RIBAUD**.

Dans un certain nombre de cas de la pratique on est amené à étudier l'échange de chaleur entre une surface et le fluide environnant dans lequel s'effectue une réaction chimique susceptible de dégager de la chaleur.

Le chalumeau à hydrogène atomique en est certainement l'exemple le plus caractéristique. Si l'on fait passer un courant d'hydrogène moléculaire au sein d'un arc électrique éclatant entre électrodes de tungstène, l'hydrogène est partiellement dissocié et, dans la partie aval, les atomes d'hydrogène formés dans l'arc se recombinent lentement pour disparaître totalement après un parcours de quelques centimètres. Il s'agit ici, on le voit, d'une réaction en phase gazeuse; des mesures optiques au sein de la masse gazeuse en écoulement ont montré que la température y est relativement peu élevée, de l'ordre de 2 000° C.

Un morceau de tungstène plongé dans cette masse gazeuse est aisément porté à la fusion (3 400° C). Cette énorme élévation de température est due à la recombinaison des atomes d'hydrogène à la surface du métal et l'on assiste en fait ici à une réaction chimique de surface qui, non seulement fournit de la chaleur au métal mais compense également la chaleur perdue par convection par le métal.

Dans l'exemple ci-dessus, que l'on retrouve d'ailleurs dans de nombreux autres cas, la réaction de surface joue en fait le rôle essentiel, la combinaison en phase gazeuse gardant un rôle de second plan. Aussi paraît-il intéressant d'étudier d'abord ce problème qui présente d'ailleurs des aspect variés.

Cas d'une réaction chimique s'effectuant uniquement sur la surface léchée par le fluide en réaction. — Nous n'envisagerons ici que le cas le plus simple d'un écoulement laminaire le long d'un plan. Nous désignerons par N_0 le nombre de molécule « actives » par unité de volume et par δ le coefficient de diffusion de ces molécules au sein du gaz « support ».

Si l'on suppose que le fluide et la paroi sont à une même température que nous prendrons pour origine, et si l'on désigne par N la concentration en un point de la couche limite, la répartition des molécules est fixée par l'équation

$$u\frac{\partial N}{\partial x} = \delta\frac{\partial^2 N}{\partial y^2} \tag{1}$$

alors que l'écoulement est régi par la relation

$$u\frac{\partial u}{\partial x} = \nu\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}. \tag{2}$$

Dans l'hypothèse où $\delta = \nu$, cas assez fréquent, et si *l'on suppose en outre que toutes les molécules actives arrivant sur la paroi s'y combinent*, les profils des concentrations et des vitesses sont identiques et fixés en première approximation par la relation

$$\frac{N}{N_0} = \frac{u}{u_0} = \frac{2y}{\Delta} - \frac{y^2}{\Delta^2}, \tag{3}$$

avec, pour expression de l'épaisseur Δ de la couche limite :

$$\Delta = 6\sqrt{\frac{\delta x}{u_0}}. \tag{4}$$

Le nombre n de molécules qui atteint la paroi, par seconde et par centimètre carré, est donné par

$$n = \delta\left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{2\,\delta N_0}{\Delta}$$

et la quantité de chaleur cédée à la paroi dans la tranche dx peut s'écrire (q, chaleur de réaction d'une molécule active) :

$$dQ = \frac{2\,\delta N_0 q}{\Delta}dx = \frac{1}{9}u_0 Q_f\,d\Delta. \tag{5}$$

Q_f désignant la chaleur de réaction emmagasinée dans le gaz initial par unité de volume.

Le problème précédent est à rapprocher de celui de l'action chimique d'un gaz sur une paroi; dans l'un et l'autre cas la diffusion joue un rôle essentiel dans la quantité de chaleur mise en jeu.

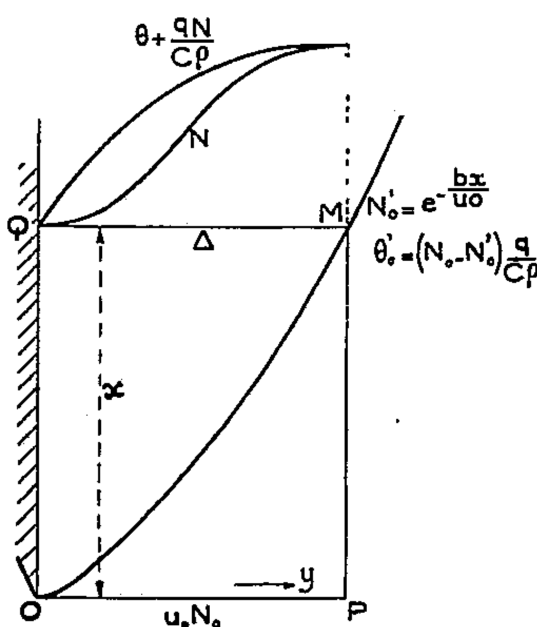
Cas où la réaction s'effectue uniquement en phase gazeuse. — De façon générale on est amené à écrire les équations suivantes :

$$u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}=\nu\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \tag{6}$$

$$u\frac{\partial \theta}{\partial x}+v\frac{\partial \theta}{\partial y}=a\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}+\frac{q}{C\rho}f(N,\theta), \tag{7}$$

$$u\frac{\partial N}{\partial x}+v\frac{\partial N}{\partial y}=\delta\frac{\partial^2 N}{\partial y^2}-f(N,\theta). \tag{8}$$

Pour un gaz les grandeurs ν, a et δ sont sensiblement égales et varient toutes trois sensiblement proportionnellement à la puissance 1,5 de la température absolue. La fonction $f(N,\theta)$ représente la quantité de molécules se combinant, par unité de temps et de volume, en un point où la concentration est N et la température θ.



Si l'on multiplie tous les termes de l'équation (8) par $q/C\rho$ et si on lui ajoute l'équation (7) il vient

$$u\frac{\partial\left(\theta+\frac{qN}{C\rho}\right)}{\partial x}+v\frac{\partial\left(\theta+\frac{qN}{C\rho}\right)}{\partial y}=\nu\frac{\partial^2\left(\theta+\frac{qN}{C\rho}\right)}{\partial y^2}. \tag{9}$$

L'identité de (9) et de (6) montre qu'en tout point de la couche limite la quantité $\theta+qN/C\rho$ a même profil que la courbe des vitesses et l'on peut écrire pour la tranche QM (*fig.* 1) :

$$\theta+\frac{qN}{C\rho}=\left(\theta'_0+\frac{qN'_0}{C\rho}\right)\frac{u}{u_0}=\frac{qN_0}{C\rho}\cdot\frac{u}{u_0}. \tag{10}$$

Dès lors la quantité de chaleur cédée à la paroi s'écrit :

$$\lambda\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{y=0}=\frac{2\lambda qN_0}{C\rho\Delta}-\frac{\lambda q}{C\rho}\left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_{y=0}.$$

Or il est assez aisé de montrer que $\partial N/\partial y$ est nulle à la paroi et dès lors l'expression précédente peut s'écrire de façon générale :

$$\lambda\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{y=0}=\frac{2\lambda}{\Delta}\frac{Q_f}{C\rho}. \tag{11}$$

On peut comme plus haut se limiter au cas où le gaz est initialement à la même température que la paroi, température que nous prendrons pour origine. On peut supposer également que les concentrations sont suffisamment faibles pour ne pas modifier sensiblement cette température, de façon que, dans l'équation (8), la fonction $f(N, \theta)$ puisse être représentée par bN. La figure 1 donne les valeurs de N et de θ au point M; quant à la valeur de N au voisinage de l'origine Q, on peut l'écrire en première approximation $N = N_0\, e^{-(bx/u)}$; si l'on dérive par rapport à y il vient

$$\frac{\partial N}{\partial y}=\frac{N_0}{bx}\frac{\partial u}{\partial y}\frac{b^2x^2}{u^2}e^{-\frac{bx}{u}}.$$

Quand u tend vers zéro le produit des deux derniers termes tend bien vers zéro, les autres ont une valeur finie. La figure 1 donne l'allure de la courbe qui fixe N dans la couche limite.

La formule (11) ne coïncide pas avec celle obtenue par Rocard et Véron [1] qui ajoutent un second terme dont la valeur s'écrit ici $(2\lambda/\Delta)\,\theta'_0$. Il semble bien que cette divergence tient au fait que ces auteurs ont négligé l'effet de la diffusion et admis une valeur moyenne dans le calcul de l'intégrale de la température à travers l'épaisseur de la couche limite.

Il va de soi que, dans le cas où le gaz aborde la plaque avec un excès de température θ_0, il faut ajouter à l'expression (11) la quantité $(2\lambda/\Delta)\,\theta_0$.

M. **Henri Besairie** adresse en hommage à l'Académie la *Carte géologique de Madagascar*, qu'il a mise à jour en 1951.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Gabriel Bertrand**, **Maurice Javillier** et **Maurice Lemoigne** sont désignés pour représenter l'Académie au **X[e] Congrès international des Industries agricoles et alimentaires** qui se tiendra à Madrid, du 30 mai au 6 juin 1954.

MM. **Louis de Broglie**, **Camille Gutton**, **Georges Darrieus**, **Hippolyte Parodi**, **Gaston Dupouy** sont désignés pour représenter l'Académie aux mani-

(1) *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 402; *J. Phys. Rad.*, 4, 1943, p. 81.

festations qui auront lieu au Palais de Chaillot, du 10 au 14 mai 1954, à l'occasion du soixantième anniversaire de la fondation de l'**École Supérieure d'Électricité.**

CORRESPONDANCE.

M. **Lucien d'Azambuja** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Astronomie, par le décès de M. *Ernest Esclangon.*

L'Académie est informée de la seconde **Assemblée générale** que tiendra à Gênes la **Société italienne de géophysique et météorologie**, du 23 au 25 avril 1954.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Unions Astronomique et Géodésique-Géophysique internationales : Bureau international de l'heure. *La deuxième opération internationale des Longitudes. Octobre-novembre* 1933, par Armand Lambert, Mme Pierre Dubois et Nicolas Stoyko.

2° Bernard Primault. *Contribution à l'étude de l'influence des éléments météorologiques sur l'accroissement des forêts* (Thèse, Zurich). — *Leçon à tirer d'une nuit de gel.*

3° Station centrale suisse de météorologie. *L'Anémomètre anti-givre de l'Observatoire du Saentis à* 2 500 *m,* par Jean Lugeon.

4° J. C. Thams. *Erfahrungen mit einem neuen Ueberzug der Lamellen des Bimetallaktinographen Fuess-Robitzsch.*

5° Fl. Ambrosetti et J. C. Thams. *Die Grösse der Globalstrahlung verschieden orientierter Flächen.*

6° Georges Welter, André Choquet, Fernand Claisse. *Arc Melts of Titanium-Rich Alloys.*

7° J. P. Girault. *Sur un spinelle titanifère, de formule* $TiFe_2O_4$, *provenant du lac de la Blache, Comté du Saguenay.*

8° *Flore générale de Belgique*, publiée sous la direction de Walter Robyns. *Spermatophytes.* Vol. I. Fasc. 3, par André Lawalree.

9° Nicolas Taptas. *Nutrition tissulaire, respiration diaphragmatique et circulation.*

10° J. Peive. *Techniskas Kulturas* (Riga).

11° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. *Piatoe dopolnenie k pervomou izdaniou obchego kataloga peremennik zvezd*, par B. V. Koukarkin, P. P. Parenago, Y. I. Efremov et P. N. Kolopov.

Il signale également les ouvrages polycopiés suivants :

Province de Québec. Ministère des Mines. Service des Laboratoires. *Étude chimique des tourbes du Québec*. II, III, IV et V, par Joseph Risi, C. E. Brunette, D. Spence et H. Girard.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions définissables dans une logique à un nombre infini de valeurs.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous démontrerons que le théorème principal de Mc Naughton ([1]) pour le calcul propositionnel demeure vrai après l'adjonction aux fonctions primitives du quantificateur universel ([2]) si, dans l'énoncé de ce théorème, on substitue « nombres rationnels » à « nombres entiers ». Nous omettrons la démonstration de nécessité.

Nous définissons ainsi qu'il suit les constantes 1, $\mathfrak{c}$ et les fonctions v, $\Rightarrow_i$, $\dagger_n$, $\star_{mn}$ (où $c = m/n$, $(m, n) = 1$ et p ne se rencontre pas dans P) :

$$1 =_{\mathrm{df.}} \overline{(p)\,p}, \qquad \mathrm{P} \vee \mathrm{Q} =_{\mathrm{df.}} (\mathrm{P} \rightarrow \mathrm{Q}) \rightarrow \mathrm{Q},$$

$$\mathrm{P} \Rightarrow_0 \mathrm{Q} =_{\mathrm{df.}} \mathrm{Q}, \qquad \mathrm{P} \Rightarrow_1 \mathrm{Q} =_{\mathrm{df.}} \mathrm{P} \rightarrow \mathrm{Q}, \qquad \mathrm{P} \Rightarrow_{i+1} \mathrm{Q} =_{\mathrm{df.}} \mathrm{P} \rightarrow (\mathrm{P} \Rightarrow_i \mathrm{Q}),$$

$$\mathrm{P}^{\dagger_n} =_{\mathrm{df.}} (p)\,(p \vee \overline{\mathrm{P} \rightarrow (p \Rightarrow_{n-2} p)}), \qquad \mathrm{P}^{\star_{mn}} =_{\mathrm{df.}} \overline{\mathrm{P}^{\dagger_n}} \Rightarrow_{m-1} \mathrm{P}, \qquad \mathfrak{c} =_{\mathrm{df.}} 1^{\star_{mn}}.$$

Lemme 1. — *Si les termes constants de $\lambda_1, \ldots, \lambda_\mu$ sont tous des nombres entiers et si toutes les conditions du théorème sont remplies, alors* S *est définissable dans le système en question.*

Soit D_i le domaine où $f = \lambda_i$ et soit

$$\lambda_i = a_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir} x_r / c_{ir} \qquad (i = 1, \ldots, \mu),$$

où $(b_{ir}, c_{ir}) = 1$. Soit $\chi_i = a_i + d \sum_{r=1}^{n} b_{ir} x_r / c_{ir}$ où $d = \{c_{11}, \ldots, c_{\mu n}\}$. Soit D'_i l'image de D_i donnée par la transformation $x_r = d\mathrm{X}_r$ $(r = 1, \ldots, n)$. Nous pouvons donc, par le théorème de McNaughton, définir une fonc-

(*) Séance du 1er mars 1954.

([1]) *J. Symbol. Log.*, 16, 1951, p. 1, théorème 2.

([2]) Ce quantificateur est semblable à ceux de Lukasiewicz, *Comptes rendus* (*Varsovie*), Classe III, 21, 1930, p. 30.

tion $\Psi(p_1, \ldots, p_n)$ telle, que dans D'_i, Ψ prenne la valeur $\chi_i (i = 1, \ldots, \mu)$. On a donc

$$S(p_1, \ldots, p_n) =_{\text{df.}} \Psi(p_1^{+d}, \ldots, p_n^{+d}).$$

Lemme 2. — *Si* S *satisfait aux conditions du théorème, il existe des formules définissables* $\Xi_{ij}(p_1, \ldots, p_n)$ *et des domaines* D_{i1}, D_{i2} *tels que* $D_{i1} + D_{i2} = D_i$ *et que dans* D_{ij} *les valeurs de* S *et de* Ξ_{ij} *sont égales* $(i = 1, \ldots, \mu; j = 1, 2)$.

Soient ξ_{ij} les valeurs des Ξ_{ij} et soient $a_i = \alpha_i + \beta_i$, où $0 \leqq \beta_i < 1$ et α_i est un nombre entier. On a donc, dans D_{ij}, $0 \leqq a_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir} x_r / c_{ir} \leqq 1$. Donc $-1 < -\beta_i \leqq \alpha_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir} x_r / c_{ir} \leqq 1 - \beta_i \leqq 1$. On a donc soit

$$(1) \qquad 0 < 1 + \alpha_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir} x_r / c_{ir} \leqq 1$$

soit

$$(2) \qquad 0 < \alpha_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir} x_r / c_{ir} \leqq 1.$$

Soient D_{i1}, D_{i2} les domaines où (1) et (2) respectivement sont vraies. Nous pouvons donc, par le lemme 1, définir les fonctions ζ_{ij} telles que, dans D_{i1}, ζ_{i1} prenne la valeur $1 + \alpha_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir} x_r / c_{ir}$ et que, dans D_{i2}, ζ_{i2} prenne la valeur $\alpha_i + \sum_{r=1}^{n} b_{ir} x_r / c_{ir}$ $(i = 1, \ldots, \mu)$. Soit c_i la constante logique dont la valeur est $1 - \beta_i$. On a donc

$$\Xi_{i1} =_{\text{df.}} \overline{\zeta_{i1} \to c_i}, \qquad \Xi_{i2} =_{\text{df.}} c_i \to \zeta_{i2}.$$

Lemme 3. — *Si* S *satisfait aux conditions du théorème alors il existe des formules définissables* Ω_{ij} *telles que si* Ω_{ij} *prend la valeur* ω_{ij}, *alors, dans* D_{ij}, $\omega_{ij} = f$ *et, dans n'importe quel domaine,* $\omega_{ij} \leqq f$.

Soient $\eta_{ij} = \xi_{ij} - f$ si $\xi_{ij} \geqq f$, $\eta_{ij} = 0$ si $\xi_{ij} < f$. Soient $\nu_1, \ldots, \nu_N$ la totalité des polynomes linéaires qui correspondent à toutes les η_{ij}. Soit h_τ / k_τ le terme constant de $\nu_\tau (\tau = 1, \ldots, N)$. Soit $\{k_1, \ldots, k_N\} = l$ et soit $\gamma_{ij} = \min(1, l\eta_{ij})$. Il s'ensuit que nous pouvons définir des formules Γ_{ij} qui prennent les valeurs γ_{ij}. Mais, dans D_{ij}, $\xi_{ij} - \gamma_{ij} = f$ et, dans n'importe quel domaine,

$$\xi_{ij} - \gamma_{ij} \leqq \xi_{ij} - \eta_{ij} \leqq f.$$

On a donc $\Omega_{ij} =_{\text{df.}} \overline{\Xi_{ij} \to \Gamma_{ij}}$.

Démonstration du théorème principal. — Il s'ensuit par le lemme 3 que

$$f = \max(\omega_{11}, \omega_{12}, \ldots, \omega_{n1}, \omega_{n2}).$$

On a donc

$$S =_{\text{df.}} \Omega_{11} \vee \Omega_{12} \vee \ldots \vee \Omega_{n1} \vee \Omega_{n2}.$$

ALGÈBRE. — *Sur l'algèbre de la topologie.*

Note de M. **Léonce Lesieur**, présentée par M. Henri Villat.

Définition algébrique d'une topologie dans un treillis de Boole complet T par une application de T dans le treillis $\mathfrak{F}$ des filtres de T. Notion algébrique de filtre de voisinages fermés dans un treillis distributif quelconque Φ avec o et u; interprétation topologique. Notion algébrique d'éléments séparés dans Φ; interprétation topologique.

1. Une topologie dans un ensemble E peut être définie et développée au moyen de calculs dans le treillis $\mathfrak{P}(E)$. Ce point de vue algébrique a d'ailleurs l'avantage de s'appliquer au cas où T est seulement un treillis de Boole complet et il atteint ainsi les « topologies sans points ». Les grands modes de définition d'une topologie dans T par éléments ouverts, par éléments fermés, par la notion de fermeture algébrique, ont été donnés [1] et même généralisés [2]. Je donne ici une définition par voisinages, utilisant la notion de filtre dans T.

Les filtres ont été surtout étudiés dans un treillis $\mathfrak{P}(E)$ [3], mais leur étude dans le cas d'un treillis distributif ne présente aucune difficulté quand on les considère comme d-idéaux dans T, ces derniers étant bien connus [4].

Rappelons qu'un filtre F dans un treillis distributif quelconque T avec o et u est un ensemble non vide d'éléments de T, tels que :

1° $a \in F \;\&\; b \in F$ entraînent $a \cap b \in F$,

2° $a \in F \;\&\; x \geqq a$ entraînent $x \in F$.

Si $o \in F$, on a $F = T$ qui est dit le filtre impropre. Si $o \notin F$, on a un filtre propre.

L'ensemble des filtres, ordonné par la relation d'inclusion des ensembles, forme un treillis complet $\mathfrak{F}$ vérifiant la loi de $\cap$-distributivité générale. L'ensemble des filtres principaux $)a($ est un sous-treillis $\cap$-complet de $\mathfrak{F}$, dual de T par l'application $a \to)a($.

T étant un treillis de Boole complet, une topologie dans T peut alors être définie par les axiomes suivants :

---

(1) J. Mac-Kinsey et A. Tarski, *Ann. of Math.*, 45, 1944, p. 141-191 et *Ann. of Math.*, 47, 1946, p. 122-162.

(2) O. Ore, *Ann. of Math.*, 47, 1946, p. 56-72.

(3) H. Cartan, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 598 et 777; *Mat. Nachr.*, 7, 1952, p. 360-378 et **10**, 1 53, p. 1 7-232.

(4) H. Wallmann, *Ann. of Math.*, 39, 1938, p. 112-139; G. Birkhoff, *Lattice theory*, 1948, p. 141; M. L. Dubreil-Jacotin, L. Lesieur, R. Croisot, *Leçons sur les treillis*, Paris, 1953, p. 204; P. Samuel, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 64, 1948, p. 100-132.

Il existe une application $a \to V(a)$ de T dans le treillis $\mathcal{F}$ des filtres de T, vérifiant :

1° $V(a) \subseteq)a($; $V(o) =)o($.

2° $V(\cup a_\alpha) = \cap V(a_\alpha)$, $\alpha \in A$.

3° *Si* $v \in V(a)$, *il existe* $b \in V(a)$ *tel que* $v \in V(b)$.

On montre en effet, en définissant un voisinage v de a par $a \leqq \omega \leqq v$, où ω est ouvert, que v décrit un filtre $V(a)$ vérifiant ces propriétés. Inversement, si une application $a \to V(a)$ de T dans $\mathcal{F}$ vérifie les axiomes précédents, elle définit une topologie dans laquelle les ouverts satisfont à $V(\omega) =)\omega($ et telle que les voisinages de a soient les éléments du filtre $V(a)$.

2. Soit Φ un treillis distributif quelconque avec o et u.

Théorème 1. — *L'ensemble des éléments v pour lesquels existe x tel que*

$$a \cap x = o, \qquad x \cup v \doteq u$$

forme un filtre $V(a)$ qu'on appelle filtre des voisinages fermés de a. L'application $a \to V(a)$ vérifie :

$$V(a) \subseteq)a(; \qquad V(a \cup b) = V(a) \cap V(b); \qquad V(o) =)o($$

Lorsque Φ est le treillis des éléments fermés d'une topologie dans un treillis de Boole complet T, on démontre que cette notion algébrique coïncide avec la notion topologique de voisinage fermé de a au sens défini dans 1.

3. Φ étant un treillis distributif quelconque avec o et u, on dit que deux éléments a et b sont *séparés dans* Φ s'il existe deux éléments a' et b' vérifiant :

$$a \cap a' = o, \qquad b \cap b' = o, \qquad a' \cup b' = u.$$

Théorème 2. — *Pour que a et b soient séparés dans Φ, il faut et il suffit que l'un soit disjoint d'un voisinage fermé de l'autre* (1).

Lorsque Φ est le treillis des éléments fermés d'une topologie dans un treillis de Boole complet T, la notion algébrique d'éléments séparés dans Φ revient à la notion topologique d'éléments fermés séparés au sens topologique, c'est-à-dire possédant deux voisinages disjoints, au sens défini dans 1.

4. Appelons *treillis de Kuratowski* un treillis distributif complet dans lequel tout élément $\neq o$ est union de points. (C'est en effet le treillis des ensembles fermés d'un espace topologique T_1 de Kuratowski). Les treillis abstraits suivants, où la notion de séparation est la notion algébrique introduite dans 3, caractérisent respectivement les treillis d'ensembles fermés : 1° dans un espace de Hausdorff T_2; 2° dans un espace régulier T_3; 3° dans un espace normal T_4.

1° Treillis de Kuratowski dans lequel 2 points distincts p et q sont toujours séparés.

(1) Deux éléments x et y sont disjoints si l'on a $x \cap y = o$.

2° Treillis de Kuratowski dans lequel un élément a et un point $p \not\leq a$ sont toujours séparés.

3° Treillis de Kuratowski dans lequel deux éléments disjoints a et b sont toujours séparés ([2]).

ALGÈBRE. — *Sur les polynomes d'Hurwitz.*

Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Soit un polynome d'Hurwitz $f(x)$, à coefficients réels, de degré n

$$f(x)=\sum_{k=0}^{n} a_k x^{n-k} \qquad (a_k>0)$$

et un polynome de même degré (ou de degré inférieur), également à coefficients réels, mais non nécessairement du type précédent

$$g(x)=\sum_{k=0}^{n} b_k x^{n-k}.$$

Nous nous proposons de calculer une limite supérieure d de la valeur absolue du paramètre réel λ tel que pour $|\lambda|<d$, le polynome

$$f(x)+\lambda g(x)$$

soit un polynome d'Hurwitz.

Un problème de ce genre se rencontre dans l'étude des machines mathématiques analogiques ([1]).

Nous avons

$$f(x)+\lambda g(x)=\sum_{k=0}^{n}(a_k+\lambda b_k)x^{n-k}$$

et l'on sait que la condition nécessaire et suffisante pour que ce polynome soit du type envisagé est que $a_0+\lambda b_0$ soit positif et que les n premiers termes de la chaîne des mineurs principaux $A_1 A_2 \dots A_n$ du déterminant de forme bien connue,

$$\begin{vmatrix} a_1+\lambda b_1 & a_0+\lambda b_0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ a_3+\lambda b_3 & a_2+\lambda b_2 & a_1+\lambda b_1 & a_0+\lambda b_0 & 0 & \dots \\ \dots\dots & \dots\dots & \dots\dots & \dots\dots & . & \dots \end{vmatrix}$$

soient positifs.

La première condition implique $|\lambda|<a_0/b_0$.

([2]) Les résultats de cette Note ont été exposés dans deux conférences au Séminaire d'Algèbre de la Faculté des Sciences de Paris (1954).

([1]) *Voir* par exemple : Gradstein, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 5, 1947, fasc. 1, p. 29.

D'autre part, si dans les mineurs principaux A_k que nous venons d'envisager nous faisons $\lambda = 0$ nous obtenons des déterminants tous positifs puisque le polynome $f(x)$ est du type d'Hurwitz.

Or on sait, une matrice régulière étant donnée, trouver une limite supérieure de la valeur absolue des accroissements que l'on peut faire subir à ses éléments pour qu'elle demeure régulière : cette limite δ est égale à l'inverse de la somme des valeurs absolues des éléments de la matrice inverse ([2]).

Ainsi, pour trouver la limite cherchée d il suffit de former les matrices inverses M_k^{-1} des matrices M_k qui correspondent à la chaîne des mineurs principaux du déterminant d'Hurwitz relatif au polynome $f(x)$ et de calculer pour chacune d'elles la limite δ_k que nous venons de définir; pour chaque matrice M_k on a ainsi une limite de $|\lambda|$, soit

$$d_k = \frac{\delta_k}{\max|b_k|},$$

$\max|b_k|$ représentant la valeur absolue maxima des éléments de $g(x)$ qui figurent dans la matrice M_k.

La limite cherchée d est alors le plus petit des nombres a_0/b_0 et $d_k (k=1, 2, \ldots, n)$.

CALCUL FONCTIONNEL. — *Sur les opérateurs normaux maximaux dans l'espace hilbertien séparable et complet. Représentation canonique.* II. Note (*) de M. **Otton Martin Nikodym**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

La théorie des lieux, exposée dans la Note précédente est utilisée pour transformer les vecteurs de l'espace hilbertien en des fonctions, à μ-carré sommable, où μ est une mesure convenable, et donner à un opérateur normal N la forme « diagonale ». On donne à N, lorsque son spectre est simple, la forme $N\varphi(z) = z.\varphi(z)$ où z est la variable complexe. Pour N général on opère sur l'union disjointe et au plus dénombrable de copies du plan complexe.

7. Nous reprenons les notions et notations de la Note précédente. Considérons la tribu (s) de 5. Pour que $s(f)$ puisse être étendu sur tous les sous-ensembles boréliens α du plan P de manière qu'on ait $s(\bigcup_{n=1}^{\infty}\alpha_u) = \Sigma_{n=1}^{\infty} s(\alpha_n)$ il faut et il suffit que les conditions 4° et 5° de 2 soient satisfaites. Admettons-les. L'ensemble des espaces $s(\alpha)$ constitue une tribu (s_b) dénombrablement additive; c'est l'extension borélienne de (s). Comme toute tribu d'espaces admet une mesure dénombrablement additive et effective μ et, comme les hypothèses I et II de 5 peuvent être prouvées dans le cas présent, la théorie esquissée dans 6 s'applique. La mesure μ induit une mesure dénombrablement additive dans la tribu (F_b) des ensembles boréliens de P.

([2]) A. Ostrowski, *Bull. Sc. math.*, 61, 1937, p. 19; *voir* aussi M. Parodi, *Mémorial des Sciences mathématiques*, Gauthier-Villars, Paris, fasc. 118, p. 41.

(*) Séance du 29 mars 1954.

8. On voit de 2 qu'à un opérateur normal N les remarques 6 et 7 sont valables. Appelons (s) *tribu spectrale de* N et (s_b) sa *tribu spectrale borélienne*. Admettons que (s_b) est saturée dans $\mathfrak{H}$. Il existe alors un vecteur générateur $\vec{\omega}$ de $\mathfrak{H}$ par rapport à (s_b) et tel que $\vec{\omega} \in \mathbf{C} N$. Posons $\mu(a) = \|\mathbf{P}_a \vec{\omega}\|^2$ pour $a \in s_b$; cette mesure est dénombrablement additive et effective. Soit E un ensemble mesurable de s_0-lieux, $\Omega_E(\sigma)$ sa fonction caractéristique et, $e = [E]$. La correspondance $\mathbf{S}$ qui attache à $\Omega_E(\sigma)$ le vecteur $\mathbf{P}_e \vec{\omega}$ se généralise à toutes les fonctions $X(\sigma)$ au μ-carré sommable (c. somm.) et à tous les vecteurs X de $\mathfrak{H}$; elle est isomorphique et isométrique. De plus $\mathbf{S}^{-1}$ transforme N en l'opérateur

$$\mathfrak{N} X(\sigma) = \lambda(\sigma) . X(\sigma), \tag{1}$$

ou $\lambda(\sigma)$ est égal au nombre complexe qui est le sommet du lieu $\tau = \mathbf{A}^{-1}(\sigma)$, l'égalité dans (1) est vraie à un ensemble nul près, et $X(\sigma)$ est au μ-carré-sommable. (1) est une représentation « diagonale » de N.

9. Nous transformerons (1) en un opérateur opérant sur des fonctions de la variable complexe, que voici. D'une manière générale posons $Y = \mathbf{A} y$, désignons par $\bar{y}$ l'ensemble des F_0-lieux composés de y et de tous les lieux voisins de ceux de y et, par Vert y l'ensemble des sommets des lieux de y. Nous dirons que y est *distingué*, si $y = \bar{y}$, Vert y est μ-mesurable, $\mathbf{A} y$ est mesurable et aucun lieu de y ne se trouve à l'infini.

Lemme. — *Il existe une correspondance* $\mathbf{T}$ *attachant à tout ensemble mesurable* X *un ensemble* y *de manière que* : 1° y *est distingué*; 2° $[X] = [Y]$; 3° Vert y *est* μ*-mesurable*; 4° $\mu\,(\text{Vert}\, y) = \mu X$; 5° *si* $X_1 \cap X_2 = \emptyset$, *on a*

$$\mu(\text{Vert}\, y_1 \cap \text{Vert}\, y_2) = 0$$

et, si de plus, $X_1 \cup X_2 = V$, *on a*

$$\mu(\text{Vert}\, y_1) + \mu(\text{V}\, y_2) = \mu(\text{Vert}) = \mu(P).$$

10. Il en résulte l'existence d'une correspondance $\mathbf{T}^*$, telle que : 1° son domaine est la classe de tous les ensembles mesurables X de s_0-lieux; 2° $\mathbf{T}^* X$ est distingué; 3° le contre domaine de $\mathbf{T}^*$ constitue une tribu dénombrablement additive avec le vide comme zéro et avec l'ensemble w de tous les F_0-lieux, qui ne se trouvent à l'infini, comme l'unité; 4° l'égalité d'éléments du contre domaine est celle modulo la classe des ensembles distingués x avec $\mu \mathbf{A}(x) = \mu$ Vert $x = 0$; 5° $\mathbf{T}^*$ est un isomorphisme. $\mathbf{T}^*$ s'étend aux fonctions $f(\sigma)$ mesurables et, son effet est qu'à $f(\sigma)$ correspond une fonction $F(\tau)$ des F_0-lieux telle que, dans chaque quadruple de lieux voisins, $F(\tau)$ admet la même valeur. Ceci permet de faire correspondre à $f(\sigma)$ au μ-c. somm. une fonction $\varphi(z)$, à μ-c. somm., de la variable complexe z, cette correspondance $\mathfrak{T}$ étant isomorphique et isométrique. $\mathfrak{T}$ transforme la fonction $g(\sigma) = \text{Vert}\, \tau$, où $\mathbf{A}\tau = \sigma$, en $\varphi(z) = z$ presque μ-partout. Par conséquent N obtient la forme *canonique* : $\mathbf{N}(\varphi(z)) = z . \varphi(z)$ presque μ-partout.

Parmi les transformations $\mathfrak{C}\mathbf{S}^{-1}$ qui change les vecteurs de $\mathfrak{H}$ en des fonctions $\varphi(z)$ au μ-c. sommable et donne à N la forme canonique, se trouve une $\mathbf{C}$ appelée *naturelle* qui peut être définie comme engendrée par la relation $s=s(\alpha)$ induite par l'échelle spectrale $s(Q)$ de N.

11. Admettons maintenant que la tribu (s_b) spectrale borélienne de N n'est pas saturée. Il existe alors une suite, au plus dénombrable $\{q_n\}$, d'espaces telle que : 1° les q_n sont compatibles entre eux et compatibles avec tous les espaces de s_b; 2° la plus petite tribu $(s_b)^*$, comprenant s_b et les q_n, est saturée, N se trouve décomposé ainsi en des opérateurs normaux, N_n dans q_n avec les tribus spectrales boréliennes $(s_b).q_n$. Si $\vec{\omega}\in\mathbf{C}N$ est un vecteur générateur de $\mathfrak{H}$ par rapport à $(s_b)^*$, ses projections $\vec{\omega}_n$ sur q_n fournissent des vecteurs générateurs dans les q_n et des mesures μ_n respectives. N_n obtient une représentation canonique sur le plan complexe P. Ceci engendre la représentation *canonique* de N sur l'union disjointe W de plusieurs copies exactes de P, à savoir :

$$N(\varphi(p))=(\mathrm{Nom}\,p,\ \varphi(p))$$

où $\varphi(p)$ sont des fonctions au μ-c. sommable (μ est défini par les μ_n) dans W, $\mathrm{Nom}\,p$ désigne le nombre complexe déterminé par le point p de W, et où l'égalité est celle de μ-partout sur W.

12. La forme canonique se prête à la fondation bien naturelle du calcul opératoire sur les opérateurs normaux et elle fournit une définition visuelle de la multiplicité du spectre continu de N.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Valeur extrémale des distributions de probabilités conditionnelles dans une chaîne de Markoff.* Note (*) de M. **Otto Hittmair**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie en toute généralité les conditions sous lesquelles les intégrales d'une chaîne de Markoff peuvent être remplacées par une valeur extrémale de la fonction à intégrer.

Pour chaque processus de Markoff la probabilité conditionnelle d'une valeur $x(t+\tau)$ à l'instant $t+\tau$ sous condition d'une valeur $x(t)$ à l'instant t précédent est donnée par

$$(1)\quad f[x(t+\tau)\,|\,x(t)]=\int_{-\infty}^{\infty}\ldots p\text{-fois}\int_{-\infty}^{\infty} f(x_{p+1}\,|\,(x_p)\,f(x_p\,,x_{p-1})\ldots,f(x_1\,|\,x_0)\,dx_p\ldots dx_1,$$

où $x_{p+1}=x(t_{p+1})=x(t+\tau)$ et $x_0=x(t)$. Les instants $t_1\ldots t_p$ doivent partager l'intervalle en parties égales Δt aussi nombreuses que la définition d'un processus de Markoff l'exige, c'est-à-dire, que la probabilité d'une valeur x_i ne

(*) Séance du 22 février 1954.

dépend que de x_{i-1} à l'instant précédent, quelle que soit la façon dont cette valeur a été atteinte.

Considérons maintenant le i-ième produit de la chaîne (1).

$$\varphi(x_i) = f(x_{i+1} \mid x_i) f(x_i \mid x_{i-1})$$

pour les valeurs marginales x_{i+1} et x_{i-1} fixées.

On a évidemment

$$f(x_{i+1} \mid x_{i-1}) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x_i)\, dx_i. \tag{2}$$

La valeur moyenne m_i dans la distribution $\varphi(x_i)$ est définie par

$$m_i = \int_{-\infty}^{\infty} x_i\, \varphi(x_i)\, dx_i.$$

Or, sous l'hypothèse que le rapport

$$c = \frac{f(x_{i+1} \mid x_{i-1})}{\varphi(m_i)} \quad \text{soit constant,} \tag{3}$$

c'est-à-dire, indépendant de x_{i+1} et x_{i-1}, (1) peut s'écrire dans la forme suivante :

$$f(x_{p+1} \mid x_0) = c_p f(x_{p+1} \mid m_p) f(m_p \mid m_{p-1}) \ldots f(m_1 \mid x_0). \tag{4}$$

En interprétant $\varphi(x_i)$ comme distribution de masse, cela veut dire qu'on a mis la masse entière au centre de gravité au lieu de faire la somme de toute la distribution. Or, en général ce centre de gravité est aussi un point de poids maximum. Avec l'hypothèse

$$\left.\frac{d\varphi(x_i)}{dx_i}\right|_{x_i = m_i} = 0, \tag{5}$$

on peut alors formuler (4) sous forme extrémale :

$$f(x_{p+1} \mid x) = c_p \operatorname{extr} \{ f(x_{p+1} \mid x_p) \ldots f(x_1 \mid x_0) \} \tag{6}$$

par rapport aux variables $x_1 \ldots x_p$.

Cette relation vaut en particulier pour le cas où $f(x_{i+1} \mid x_i)$ est Gaussien. Alors son application dans le domaine de fluctuations (1) est évidente.

ÉLASTICITÉ. — *Sur l'emploi des réseaux résistifs superposés pour la solution de problèmes à valeur propre de poutres et colonnes.* Note (*) de M. **Robert Scanlan**, présentée par M. Joseph Pérès.

On montre que la méthode analogique des réseaux superposés de Malavard et Boscher (1) peut être avantageusement étendue à l'étude des vibrations de flexion des poutres ainsi qu'au flambage des colonnes.

(1) L. Onsager, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 2265; L. Onsager et S. Machlup, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1505.

(*) Séance du 29 mars 1954.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1130.

Vibration des poutres en flexion. — En représentant une poutre par des masses m concentrées en des points tels que i ou j et en désignant par ω la pulsation, w_i la flèche en i, δ_{ij} la flèche en i due à une charge *unitaire* placée en j (coefficient d'influence), les déplacements sont donnés par les équations :

$$w_i = \omega^2 \sum_j \delta_{ij} m_j w_j. \qquad (1)$$

La détermination des coefficients d'influence δ_{ij} peut s'effectuer au moyen du réseau électrique. La résolution des équations (1) donnera ensuite les modes et les fréquences de vibration.

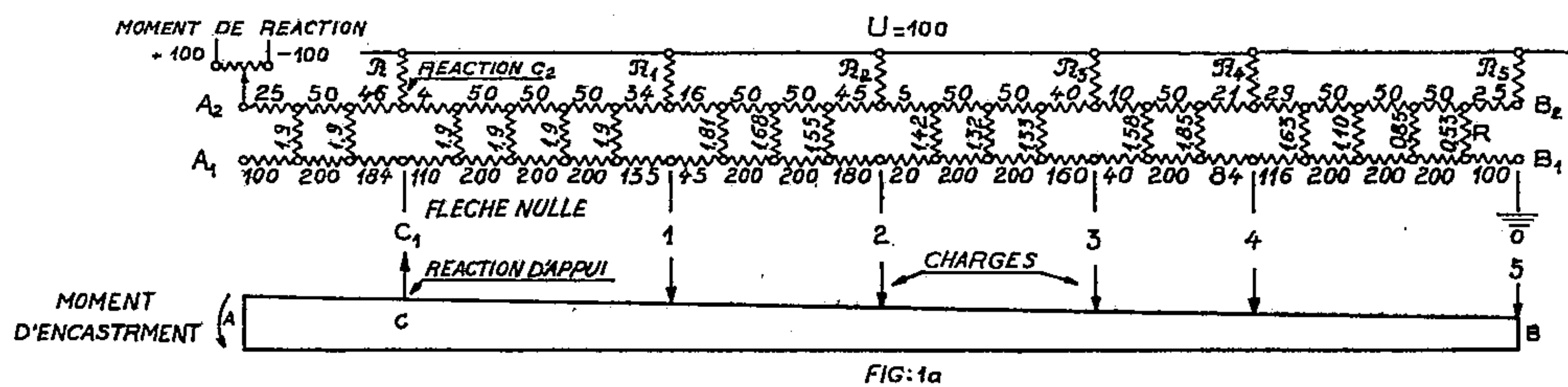


FIG: 1a

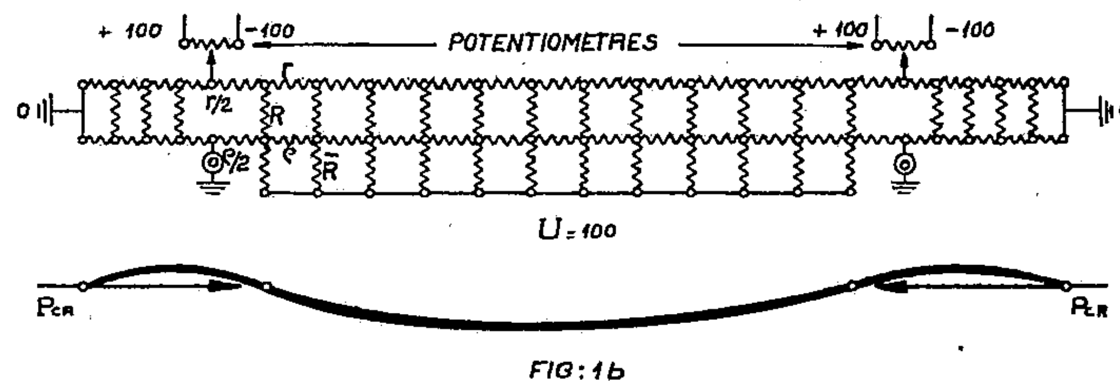


FIG: 1b

J'ai étudié par ce procédé différents cas de poutre cantilever dont la figure 1 *a* donne un exemple du montage électrique correspondant à une poutre de section variable avec encastrement particulier. Je rappelle que les potentiels des lignes A_2B_2 et A_1B_1 correspondent respectivement aux moments de flexion et aux déplacements. Pour obtenir les coefficients d'influence dus à une charge unitaire placée en j, on alimente la ligne A_2B_2 en ce point j en envoyant une intensité unité par l'intermédiaire d'une résistance $\mathcal{R}_j$ et l'on mesure les potentiels des points de la ligne A_1B_1. On tient compte des conditions d'équilibre statique et des conditions aux limites de la façon suivante : on alimente le point C_2 au droit de la réaction d'appui, on règle le potentiel de A_2 (moment d'encastrement) pour obtenir un potentiel nul au point B_2 (moment nul), le point B_1 est porté au potentiel zéro, le point A_1 n'est pas alimenté ($dw/dx = 0$). Le potentiel du point C_1, au droit de l'appui, correspond au déplacement nul.

Il est encore possible d'atteindre directement le *premier mode* sans être astreint à utiliser les coefficients d'influence : on impose dans ce cas des charges $\omega^2 m_i w_i$ que l'on obtient par approximations successives.

Les modes, fréquences et coefficients d'influence sont obtenus avec une précision de l'ordre de 1 % comme l'a montré la comparaison, dans un cas particulier, avec des valeurs calculées ([2]).

Flambage des colonnes. — Une forme assez générale des équations du flambage d'une colonne est la suivante :

$$w_i = P_{cr} \sum_j \delta_{mij} w_j \tag{2}$$

où P_{cr} est la charge critique inconnue et δ_{mij} est le coefficient d'influence qui correspond à la flèche au point i provoquée par un moment unitaire appliqué au point j de la poutre. Le réseau électrique peut être employé pour obtenir les coefficients d'influence δ_{mij} qui servent à la résolution des équations (2); il est encore possible de l'utiliser pour déterminer de façon plus directe le mode et la charge critique en suivant un procédé d'approximations successives analogue à celui indiqué plus haut.

On remarquera que dans ce problème de colonnes, le moment de flambage $P_{cr}w$ ne provient ni d'une charge ni d'une réaction d'appui latérale; pour le représenter dans le montage analogique de la poutre, il est nécessaire d'ajouter une nouvelle alimentation du réseau inférieur au moyen de résistances $\overline{R}_j$ proportionnelles à $(EI/w)j$, où $(EI)j$ représente la rigidité. Les valeurs convenables des $\overline{R}_j$ sont obtenues par approximations successives à partir d'une répartition initiale de la flèche dont le choix peut être assez arbitraire.

La représentation d'un encastrement élastique peut se faire, comme il est indiqué sur la figure 1 *b* en prolongeant la barre au delà des points d'application des charges longitudinales : on réalise de la sorte une poutre à quatre appuis dont l'élasticité des parties extérieures correspond à l'élasticité des encastrements.

Cinq exemples calculables directement ([3]) ont été traités : colonne de rigidité constante avec : *a*. appuis simples, *b*. encastrements rigides, *c*. un encastrement rigide et un appui simple, *d*. encastrements élastiques; enfin *e*. rigidité variable, appuis simples. Les nombres qui suivent donnent, dans chaque cas P_{cr} calculé et P_{cr} obtenu au réseau : 197,4 et 197,5; 790 et 788; 405 et 405; 448 et 453; 239 et 239.

([2]) R. Scanlan et R. Rosenbaum, *Aircraft Vibration and flutter*, Macmillan, New-York, 1951, p. 171.

([3]) S. Timoshenko, *Strength of Materials*, 2e ed., vol. II, Van Nostrand, New-York, p. 208. R. Scanlan, *Journ. Franklin Inst.*, vol. 248, n° 2, août, 1949.

ÉLASTICITÉ. — *Sur le flambement dans les consoles et arcs à plan moyen.* Note de M. **Pierre Blaise**, présentée par M. Maurice Roy.

Les consoles ou arcs à plan moyen soumis à des forces agissant dans ce plan moyen peuvent être considérés comme une chaîne d'éléments élastiques au sens donné à ce terme dans *Formules élémentaires pour le calcul des poutres, arcs et portiques à plan moyen* (1).

Les déformations seront définies par Θ_i, rotation du plan mobile du chaînon de rang i, U_i, V_i, déplacements selon les axes de référence du point de ce plan confondu avant l'application des forces avec l'origine.

Les Θ_i, U_i, V_i, peuvent être exprimés en fonction linéaire et homogène des éléments de réduction des systèmes de forces partiels agissant sur les plans mobiles des divers chaînons.

Si l'influence des déformations sur les efforts est négligeable, ces expressions fournissent explicitement les déformations de la console ou de l'arc.

Si l'influence des déformations sur les efforts est prise en compte au second ordre près, ces expressions, tout en restant homogènes en fonction des forces, deviennent linéaires en fonction des déformations, soit des divers Θ_j, U_j, V_j.

Les Θ_i, U_i, V_i sont alors déterminés par un système d'équations linéaires. L'impossibilité ou l'indétermination de l'équilibre se produit lorsque le déterminant des coefficients de ces équations s'annule. Ce cas ne peut se produire pour des forces petites, car le déterminant en cause tend vers 1 lorsque les forces tendent à s'annuler. L'indétermination se produit si de plus tous les termes indépendants des Θ_i, U_i, V_i sont nuls, mais alors $\Theta_i = U_i = V_i = 0$ pour toute valeur de i est solution du système d'équations. Cette indétermination qui constitue le phénomène du flambement ne se produit donc que pour un système de forces non nul et dont l'application est compatible avec un état non déformé.

Il faut et suffit pour cela que la résultante des efforts totaux appliqués au plan mobile de tout chaînon ait pour support un des axes principaux du chaînon considéré et que, de plus, la compressibilité du chaînon selon la direction de cette résultante soit nulle.

Ces conditions imposent des conditions très restrictives à la console ou l'arc pour que le phénomène de flambement se produise : en l'espèce, l'un des coefficients de compressibilité de chaque chaînon doit être nul. Cette condition étant réalisée, le système de forces causant le flambement est alors déterminé à un arbitraire près dans chaque système partiel, et dans l'ensemble à un facteur près : ce facteur sera déterminé par la condition d'annulation du déterminant des coefficients des inconnues.

(1) *Annales des Ponts et Chaussées*, juillet-août 1952, p. 407.

Il faut toutefois remarquer que, si le système de forces est déterminé à un facteur près dans l'état non déformé par la condition de possibilité d'équilibre dans cet état non déformé et les données complémentaires du cas particulier traité, la forme des équations en Θ_i, U_i, V_i dépend de la façon dont les forces appliquées varient lorsque les déformations interviennent. La condition d'annulation du déterminant fait intervenir ce facteur, auquel est ainsi soumis le phénomène de flambement.

Si l'on considère plus particulièrement le cas où les systèmes partiels appliqués aux plans mobiles des divers chaînons se réduisent à des forces passant par l'origine des axes principaux du chaînon, restant parallèles à elles-mêmes dans les déplacements tout en accompagnant l'origine du plan mobile du chaînon, les termes en U_i et V_i disparaissent des expressions des Θ_i, et les équations en Θ_i peuvent être considérées isolément.

Si Φ_j est la grandeur de la résultante de l'ensemble des efforts appliqués au plan mobile du chaînon de rang j, Δs_j la distance dans l'état non déformé des origines de coordonnées $\xi_j \eta_j$ des axes principaux en chaînon de rang respectifs $j-1$ et j, si $K_{\theta p}$ et $K_{\nu p}$ sont la flexibilité et la compressibilité non nulle du chaînon de rang p, ces expressions sont :

Pour une console encastrée à l'élément $i=1$,

$$\Theta_i = \sum_1^i K_{\theta p} \sum_p^{n-1} \Phi_{j+1} (\Theta_{j+1} K_{\nu(j+1)} \Phi_{j+1} - \Theta_j \Delta s_{j+1}).$$

(On constate que si l'élasticité est répartie et si à la limite $K_{\nu(j+1)} \Phi_{j+1} / \Delta s_{j+1}$ est constant le long de la console, le problème de la console déformable par effort tranchant se réduit à celui de la console uniquement flexible.)

Pour un arc non déformable par effort tranchant rapporté à ses axes principaux, encastré à l'élément 1 et à l'élément n :

$$\Theta_i = \sum_1^{n-1} \Theta_j \Phi_{j+1} \Delta s_{j+1} \times \left(\frac{\sum_1^i K_{\theta p} \sum_1^j K_{\theta p}}{\sum_1^n K_{\theta p}} - \sum_1^{j \leq i} K_{\theta p} + \frac{\sum_1^i \eta_p K_{\theta p} \sum_1^j \eta_p K_{\theta p}}{\sum_1^n \eta_p^2 K_{\theta p}} + \frac{\sum_1^i \xi_p K_{\theta p} \sum_1^j \xi_p K_{\theta p}}{\sum_1^n \xi_p^2 K_{\theta p}} \right).$$

Les termes Φ_j sont facilement déterminés à un facteur près, qui s'obtiendrait en annulant le déterminant des coefficients des équations en Θ_i. Cette résolution étant pratiquement impossible en général, les racines les plus basses du déterminant seront obtenues en cherchant la déformée par itération.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Le diamètre des satellites de Jupiter, de Titan et de Neptune, déterminé par le micromètre biréfringent avec un grand pouvoir séparateur.* Note de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

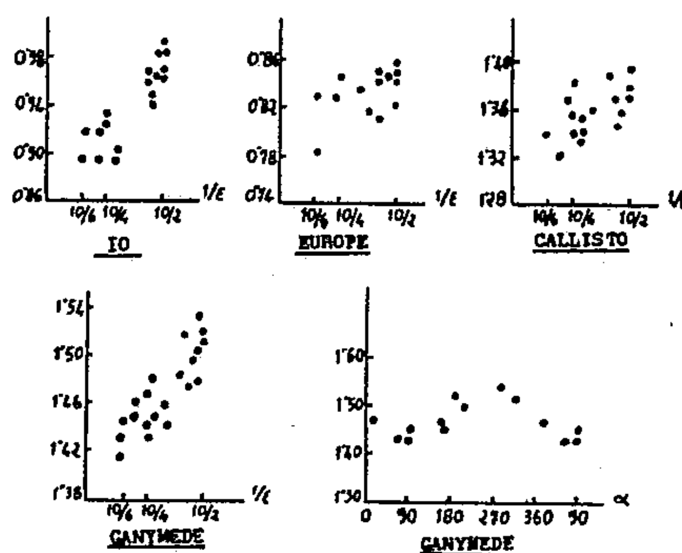
Le micromètre à double image peut définir le diamètre d'un petit astre de brillance uniforme à mieux que 1/5e du pouvoir séparateur. L'erreur d'assombrissement au bord est réduite par l'emploi d'un grand pouvoir séparateur. La précision est encore souvent limitée par la présence de taches sur ces astres. Io mesure 3 550 km, Europe 3 100, Ganymède 5 600, Callisto 5 050, Titan 4 950, Neptune environ 45 000.

Mesure des diamètres planétaires à double image. — Dans une lunette astronomique le contour des astres apparaît flou parce que la lumière est étalée par les aberrations, la turbulence atmosphérique, la diffraction, les phénomènes physiologiques de la vision. Le micromètre à double image permet une définition particulièrement exacte de ce bord; l'astre est dédoublé en deux images que l'on rend tangentes et les deux dégradés opposés se compensent. Les expériences réalisées au laboratoire montrent que les mesures donnent le diamètre exact d'un grand disque à 1/10e de la largeur ε de la région dégradée du bord. Pour les petits disques de diamètre environ $5\,\varepsilon$, la précision diminue, différents observateurs accordent encore leurs mesures à mieux que $\varepsilon/5$ autour du diamètre correct; lorsque la brillance décroît au-dessous de 0,001 stilb, une légère erreur systématique apparaît et diminue la valeur mesurée; elle atteint $\varepsilon/5$ pour les très faibles brillances. Une augmentation du grossissement au-dessus du minimum nécessaire n'intervient que par la modification de brillance qu'elle entraîne. Lorsque l'image est agitée par la turbulence atmosphérique, les grandes ondulations font rapprocher les images, les fins bouillonnements les font éloigner légèrement; *des petits disques de brillance uniforme et de diamètre apparent supérieur à $4\,\varepsilon$ peuvent être mesurés avec une précision généralement supérieure au cinquième du pouvoir séparateur* ε. Cette précision, au moins comparable dans ce cas à celle des dispositifs interférentiels, est obtenue en laissant à l'instrument le pouvoir séparateur maximum.

Erreur systématique d'assombrissement au bord. — Mais les astres ne sont pas uniformément brillants; leurs bords paraissent généralement assombris. L'étalement de lumière produit par l'instrument recouvre en partie la région assombrie; l'observateur mesure par défaut. De plus les taches de la surface, lorsqu'elles se projettent au bord, semblent déformer localement les contours et peuvent diminuer le diamètre apparent. Les déterminations des petits diamètres apparents obtenues avec les interféromètres, discomètres, micromètres biréfringents ou interférentiels avec des pouvoirs séparateurs insuffisants semblent fournir généralement des résultats trop faibles.

Mesures effectuées. — La lunette de 60 cm installée à l'instigation de B. Lyot à l'Observatoire du Pic du Midi montre souvent les planètes avec un pouvoir séparateur qui atteint 0″,2. Cette circonstance avait déjà été exploitée pour la mesure des diamètres (1), (2); elle permet de réduire l'erreur d'assombrissement du bord. J'ai mesuré les astres de petit diamètre apparent avec le micromètre biréfringent imaginé par B. Lyot en 1946. J'ai observé en 1948, 1950, 1952, 1953, pendant environ 30 nuits ; MM. G. Bruch, A. Cachon, H. Camichel, M. Gentili ont apporté d'importantes contributions; l'ensemble représente environ 150 déterminations complètes.

Pour apprécier l'importance de l'erreur d'assombrissement au bord, j'ai mesuré avec différents pouvoirs séparateurs en m'aidant des aberrations occasionnelles, de la turbulence et en diaphragmant jusqu'à 19 cm; les courbes telles que celles de la figure montrent les variations progressives des diamètres mesurés. J'exposerai ultérieurement d'autres mesures sur les planètes principales, obtenues avec mon micromètre à grand dédoublement (3).



Résultats. — *Io* est très sombre aux deux pôles; le diamètre équatorial, moins altéré (*figure*) conduit à la valeur corrigée 0″,97 à 5 U. A., soit 3 550 km (environ 25 déterminations); une mesure médiocre du diamètre de l'ombre sur le disque donne 0″,95. *Europe*, peu assombri au bord, donne 0″,85, soit 3 100 km (environ 25 déterminations); sur *Callisto*, très terne, les mesures moins précises fournissent 1″,38, soit 5 050 km (environ 25 déterminations). Le diamètre équatorial de *Ganymède* donne 1″,50 mais les mesures sont dispersées et affectées par les taches du sol que la rotation amène successivement au bord : les mesures polaires plus précises montrent une variation du diamètre apparent avec la position sur l'orbite (*fig.* $\alpha = 0$ au passage sur le disque), attribuable à l'existence d'une région sombre excentrique

(1) H. Camichel, *Ann. Aph.*, 16, 1953, p. 42.
(2) P. Muller, *J. des Observateurs*, 32, 1949, p. 77.
(3) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1477.

dans les régions polaires. Sans cette tache le diamètre est 1",53, soit 5 600 km (environ 30 déterminations). *Titan*, à 9 U.A., mesure 0",75 soit 4 950 km (15 mesures); les bords sont assombris, les taches variables. *Neptune*, à 30 U. A., fournit 2",04 (10 mesures), mais cette valeur est probablement un peu faible parce que l'astre est à la fois sombre et très estompé au bord. On pourra comparer ces déterminations avec celles des précédents auteurs (1), (2), (4).

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Le rang de l'algèbre de matrices se trouvant dans la méthode de fusion de M. Louis de Broglie*. Note (*) de M. **Friedrich L. Bauer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la théorie des particules à spin, la méthode de fusion de M. Louis de Broglie définit la formation des matrices nouvelles avec les matrices bien connues de Dirac, α_μ, $\mu = 1 \ldots 4$, selon le procédé

$$\beta_\mu = \sum_{k=1}^{N} \alpha_\mu^{(k)},$$

où l'élément $\alpha_\mu^{(k)} = 1 \times 1 \times \ldots \times 1 \times \alpha_\mu \times 1 \times \ldots \times 1 \times 1$ est formé par N matrices, la matrice α_μ se trouvant à la $k^{\text{ième}}$ position; 1 est la matrice unité, $\times$ est le symbole du produit direct.

Pour chaque N, les éléments β_μ forment une (autre) algèbre de matrices. Dans les cas N = 1, 2, 3, on connaît explicitement les représentations irréductibles : elles sont

de degré 4	pour N = 1;
» 1, 5 et 10	» N = 2;
» 4, 16 et 20	» N = 3.

Le rang de l'algèbre est respectivement 16, 126 et 672, égal à la somme aux carrés des degrés. Madhava Rao (1) a donné une énumération pour le cas N = 3, mais la généralisation par ce chemin direct est trop difficile.

On sait que la méthode de fusion peut s'interpréter du point de vue de la Théorie des Groupes. Nos recherches nous ont conduit au corrolaire suivant d'un théorème plus général, intéressant pour la physique théorique.

(4) Michelson, *Nature*, 45, 1891, p. 160; Barnard, *M. N. R. A. S.*, 55 et 56; Bigourdan *Ann. Obs. Paris*, 21; Hamy, *Bull. Astron.*, 16, 1899, p. 257; T. J. J. See, *Astr. Nachr.*, n° 3745-3868; Salet et Bosler, *Bull. Astron.*, 23, 1906, p. 325; A. Danjon, *Ann. Aph.*, 8, 1944, p. 135; W. Rabe, *Astr. Nachr.*, 234, 1928, p. 153; G. P. Kuiper, *Ann. Aph.*, 110, 1949, p. 93.

(*) Séance du 29 mars 1954.

(1) B. S. Madhava Rao et al., *Proc. Roy. Soc. London* A, 187, 1946, p. 385.

THÉORÈME. — *Le rang $\mathfrak{N}$ de l'algèbre de fusion est donné par la formule*

$$\mathfrak{N} = \frac{\binom{N+7}{7}\binom{N+5}{3}}{\binom{7}{7}\binom{5}{3}} = \frac{\binom{N+7}{7}\binom{N+5}{3}}{10}$$

On peut vérifier immédiatement les cas précédents. Pour $N = 4$, l'on obtient $\mathfrak{N} = 2\,772$, pour $N = 5$, on a $\mathfrak{N} = 9\,504$. La démonstration est basée pour le cas général sur quelques considérations exposées dans une communication qui paraîtra dans les *Mathematische Annalen*.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Le champ $\vec{E}$ et l'induction $\vec{D}$ d'une charge électrique ponctuelle dans le vide.* Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

La charge ponctuelle q étant supposée placée à l'origine O des coordonnées, on peut définir un potentiel de polarisation $\vec{\Pi}$ par

$$\vec{\Pi}(x, y, z) = \frac{q}{4\pi}\int_C \frac{\vec{\lambda}}{r}\,dl; \tag{1}$$

C est une courbe quelconque issue de l'origine O et se perdant à l'infini ; $\vec{\lambda}$ est le vecteur unitaire de la tangente positive à la courbe ; r est la distance du point x, y, z, à l'élément dl de la courbe C. (1) est donc le potentiel de polarisation d'une distribution de dipôles tangentiels ayant une densité linéaire uniforme $\vec{\nu} = q\vec{\lambda}$. Ce potentiel $\vec{\Pi}$ obéit à

$$\Delta\vec{\Pi} = -\vec{P}, \qquad \text{avec} \quad \vec{P} = -\frac{q}{4\pi}\int_C \vec{\lambda}.\Delta\left(\frac{1}{r}\right)dl. \tag{2}$$

Ce vecteur $\vec{P}$ est bien la densité volumique de polarisation électrostatique correspondant à une densité linéaire $\vec{\nu} = q\vec{\lambda}$, puisque l'on a

$$\vec{\mathfrak{P}} = \int_v \vec{P}\,dv = -\frac{q}{4\pi}\int_C \vec{\lambda}\,dl\int_v \Delta\left(\frac{1}{r}\right)dv = q\int_C \vec{\lambda}\,dl. \tag{3}$$

Comme il se doit, $\vec{P}$ est partout nul sauf sur la courbe C où il devient brusquement infini. De $\vec{\Pi}$ on déduit le potentiel scalaire V et l'antipotentiel-vecteur $\vec{A}'$ par

$$\varepsilon_0 V = -\operatorname{div}\vec{\Pi}, \qquad \vec{A}' = \overrightarrow{\operatorname{rot}}\,\vec{\Pi}, \tag{4}$$

(*) Séance du 29 mars 1954.

puis le champ $\vec{E}$ et l'induction $\vec{D}$ par les expressions

$$(5)\qquad \vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\,V, \qquad \vec{D} = \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{A}'.$$

D'après l'identité $\overrightarrow{\text{rot}}\,\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{\Pi} = \overrightarrow{\text{grad}}\,\text{div}\,\vec{\Pi} - \Delta\vec{\Pi}$, on en déduit que l'on a, entre $\vec{D}$ et $\vec{E}$, la relation

$$(6)\qquad \vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}.$$

On a donc partout $\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E}$, sauf sur la courbe C qui est d'ailleurs arbitraire. Cependant il faudrait bien se garder de faire disparaître $\vec{P}$ de ces formules car les sources des vecteurs n'apparaîtraient plus.

Des expressions précédentes on tire les équations régissant les champs, soit

$$(7)\qquad \begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{E} = 0 & \text{div}\,\vec{D} = 0 \\ \text{div}\,\vec{E} = \dfrac{\rho}{\varepsilon_0}, & \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{D} = \varepsilon_0\vec{i}', \end{cases}$$

à condition de poser

$$(8)\qquad \rho = -\text{div}\,\vec{P}, \qquad \varepsilon_0\vec{i}' = \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{P}.$$

Si l'on avait une courbe C polarisée, ρ et $\vec{i}'$ seraient les densités volumiques fictives associées à la polarisation; mais ici la réalité est la charge ponctuelle q et tout le reste n'est que fiction associée à cette charge. L'ensemble constitue un artifice de calcul permettant d'accéder au champ de deux manières, soit par le vecteur $\vec{A}'$, soit par le scalaire V. On a de plus l'avantage d'obtenir des formules qui seront inchangées dans les milieux matériels effectivement polarisés.

L'intégrale (1) donnant $\vec{\Pi}$ est divergente, mais les potentiels et antipotentiels donnés par (4) ont un sens; on peut donc tourner la difficulté en calculant V et $\vec{A}'$ par l'intégrale et en cherchant ensuite le vecteur $\vec{\Pi}$ qui leur correspond.

En choisissant comme courbe C une demi-droite coïncidant avec la partie négative de l'axe des z et en utilisant les coordonnées sphériques, on trouve

$$(9)\qquad V = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{1}{r} \qquad \begin{cases} A'_\varphi = \dfrac{q}{4\pi r}\left(\dfrac{1-\cos\theta}{\sin\theta}\right) = \dfrac{q}{4\pi r}\,\text{tg}\,\dfrac{\theta}{2}, \\ A'_r = A'_\theta = 0. \end{cases}$$

Le vecteur $\vec{\Pi}$ qui correspond à ces potentiels, par les relations (4), s'écrit

$$(10)\qquad \begin{cases} \Pi_x = \dfrac{q}{4\pi}\,\text{cotg}\,\theta\,\cos\varphi, \\ \Pi_y = \dfrac{q}{4\pi}\,\text{cotg}\,\theta\,\sin\varphi, \\ \Pi_z = \dfrac{q}{4\pi}\left\{\text{Log}\,\text{tg}\,\dfrac{\theta}{2} - 1\right\}. \end{cases}$$

La vérification est immédiate en utilisant les expressions des opérateurs div ou $\overrightarrow{\text{rot}}$ en coordonnées polaires; avec les coordonnées cartésiennes, on utilisera les relations

$$(11) \qquad \frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta.\cos\varphi}{r}, \qquad \frac{\partial\theta}{\partial y} = \frac{\cos\theta.\sin\varphi}{r}, \qquad \frac{\partial\theta}{\partial z} = -\frac{\sin\theta}{r};$$

$$(12) \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial y} = \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial z} = 0.$$

Au lieu d'une courbe C issue de O, on peut considérer deux courbes symétriques par rapport à O et polarisées en sens inverse avec une densité $\pm q\vec{\lambda}/2$. Par exemple, avec deux droites issues de O, dans le prolongement l'une de l'autre, polarisées en sens inverse et coïncidant avec l'axe des z, on a

$$(13) \qquad V = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}, \qquad A'_\varphi = -\frac{q}{4\pi r}\cot g\theta, \qquad A'_r = A'_\theta = 0;$$

ce qui conduit pour $\vec{\Pi}$ à l'expression

$$(14) \qquad \Pi_x = \Pi_y = 0, \qquad \Pi_z = \frac{q}{4\pi}\,\text{Log}\,\text{tg}\frac{\theta}{2}.$$

Notons que Π_z est, à un coefficient près, la fonction associée de Legendre et de seconde espèce $Q_0^0(\cos\theta)$.

MAGNÉTISME. — *Sur les rapports gyromagnétiques des ferromagnétiques du groupe* Fe-Co-Ni *et les résultats expérimentaux de S. J. Barnett.* Note de MM. **Sheldon Brown** et **André J.-P. Meyer**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Si l'on admet les résultats expérimentaux de S. J. Barnett (1) c'est-à-dire que les ferromagnétiques du groupe du fer possèdent en partie un moment magnétique orbital, on peut essayer de calculer suivant un schéma déjà proposé par R. Forrer (2) (3), leurs rapports gyromagnétiques en s'appuyant sur les hypothèses et résultats expérimentaux suivants :

1° Les moments des ferromagnétiques du groupe du fer cristallisant dans le réseau du cube à faces centrées γ se décomposent en un moment de base μ_b, indépendant du point de Curie mais variable avec le titre électronique Z, et en un faible moment supplémentaire μ_s qui varie pour un Z donné avec la

(1) *Proc. Amer. Acad. Arts and Sc.*, 75, 1944, p. 109; *Phys. Rev.*, 66, 1944, p. 224.
(2) *J. Phys. Rad.*, 10, 1939, p. 181.
(3) *J. Phys. Rad.*, 1, 1940, p. 74.

composition de l'alliage et qui est en relation simple avec le point de Curie [Forrer (2), P. Taglang (4)].

2° Le moment de base est dû à l'électron tournant, le moment supplémentaire est de nature orbitale [Forrer (3)].

Le rapport gyromagnétique $\rho = (j/\mu)$ mesuré par une expérience gyromagnétique est donné par

$$\rho = \frac{\Delta J}{\Delta M} = \frac{\Delta(J_{spin} + J_{orb})}{\Delta(M_{spin} + M_{orb})}.$$

En introduisant

$$\frac{J_{spin}}{M_{spin}} = \frac{m}{e} \quad \text{et} \quad \frac{J_{orb}}{M_{orb}} = \frac{2m}{e}$$

on obtient

$$\rho\left(\frac{e}{m}\right) = \frac{\Delta(M_{spin} + 2M_{orb})}{\Delta(M_{spin} + M_{orb})} = 1 + \frac{\Delta M_{orb}}{\Delta M_{total}}.$$

En admettant que la contribution du moment orbital au moment total est la même pour l'expérience gyromagnétique que pour le moment μ mesuré à saturation, on peut écrire :

$$\rho\left(\frac{e}{m}\right) = 1 + \frac{\mu - \mu_b}{\mu}$$

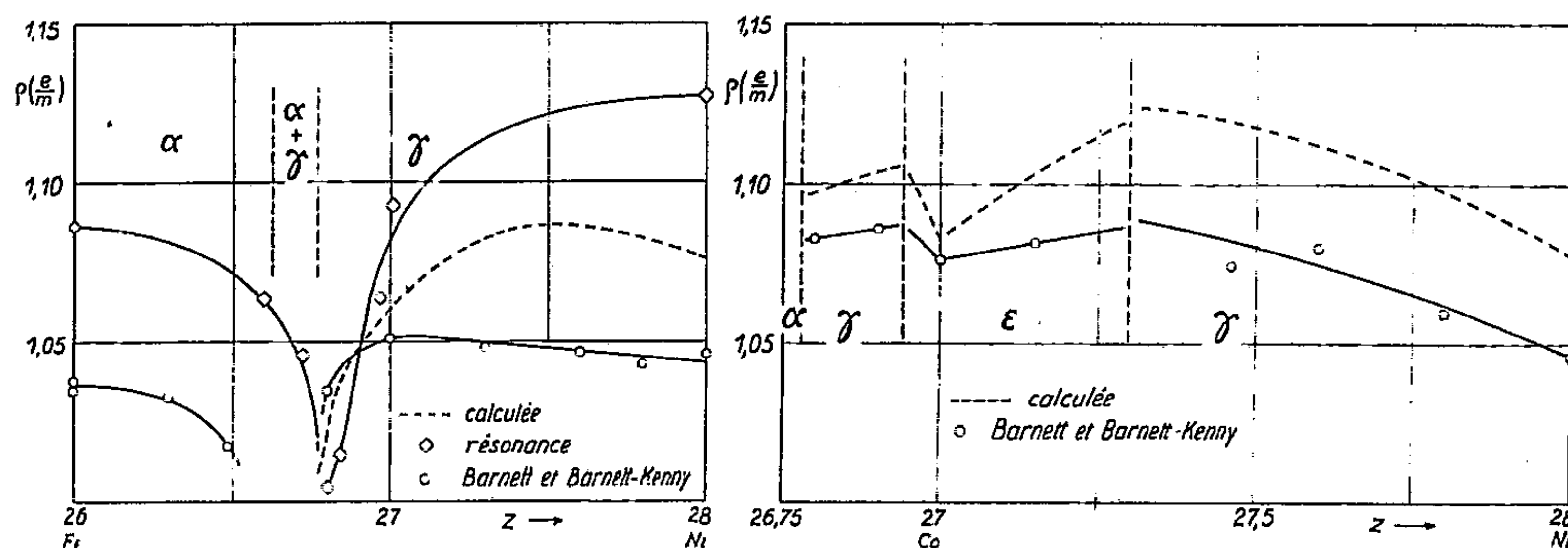
Les moments de base μ_b des alliages Fe—Co—Ni γ ont été déterminés par Taglang (4) par extrapolation, vers un point de Curie zéro, des moments mesurés de plusieurs séries d'alliages isoélectroniques. L'origine extrapolée des moments de base se situe à $Z = 28,56 \pm 0,005$; leur pente est de -1 μ_B/électron (valeur mesurée : $-0,98 \pm 0,07$), d'où s'en suivent par exemple pour Ni et Co des moments de base de 0,56 et 1,56 μ_B.

Dans un travail récent S. J. Barnett et G. S. Kenny (5) indiquent les facteurs ρ mesurés d'alliages Fe—Co, Fe—Ni et Ni—Co. Nous avons calculé les facteurs ρ de ceux de ces alliages qui cristallisent dans les réseaux γ et hexagonal ε en nous servant des moments à saturation mesurés par P. Weiss et R. Forrer (6) pour les alliages Fe—Co et Co—Ni et par Taglang (4), M. Peschard (7) et Spielmann (8) pour les alliages Fe—Ni. Nous avons admis que les alliages ε et γ possèdent un moment de base identique (9). Les courbes des points calculés et mesurés sont similaires bien que non identiques : leur différence peut être due à l'incertitude des moments de base.

La courbe calculée des Fe—Ni présente une rapide décroissance vers la

(4) *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 414.
(5) *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 723.
(6) *Ann. de Phys.*, 12, 1929, p. 279.
(7) *Thèse*, Strasbourg, 1925.
(8) Strasbourg, inédit.
(9) A.-J.-P. MEYER et P. TAGLANG, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 612.

valeur 1,00 pour une composition voisine de 40 % at. de Ni, proche de la limite d'existence de la phase γ. Ne connaissant pas les moments de base des alliages à cube centré α, il n'est pas possible de calculer la partie initiale de la courbe. Toutefois en se basant sur les valeurs des points de Curie, on peut



estimer que cette courbe doit présenter une décroissance correspondant à celle des points expérimentaux et que les courbes des alliages de phase α et γ, présentent une discontinuité dans la région où les deux phases coexistent. Les mesures de ρ par résonance ferromagnétique révèlent effectivement une discontinuité près de cette composition ([10]). Utilisant la formule de correspondance de C. Kittel ([11]) ($g - 2 = 2 - g'$) nous avons porté les points mesurés sur le graphique.

Nous notons en conclusion une certaine concordance entre les facteurs ρ calculés et ceux mesurés par Barnett et Barnett et Kenny. Si cette concordance devait ultérieurement se préciser, elle pourrait à la fois confirmer les résultats de Barnett et l'exactitude des hypothèses de Forrer.

DÉCHARGE ÉLECTRIQUE DANS LES GAZ. — *Étude de l'amorçage de la décharge électrique sans électrodes dans le néon et le xénon.* Note de M. **François Cabannes**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le champ électrique inducteur qui provoque l'amorçage de la décharge induite dans le néon et le champ électrostatique dans la décharge avec électrodes ont des valeurs du même ordre de grandeur. Pour le xénon, les variations du champ inducteur avec la pression présentent deux minima, dont un indépendant de la fréquence, ce que nous essayons d'expliquer.

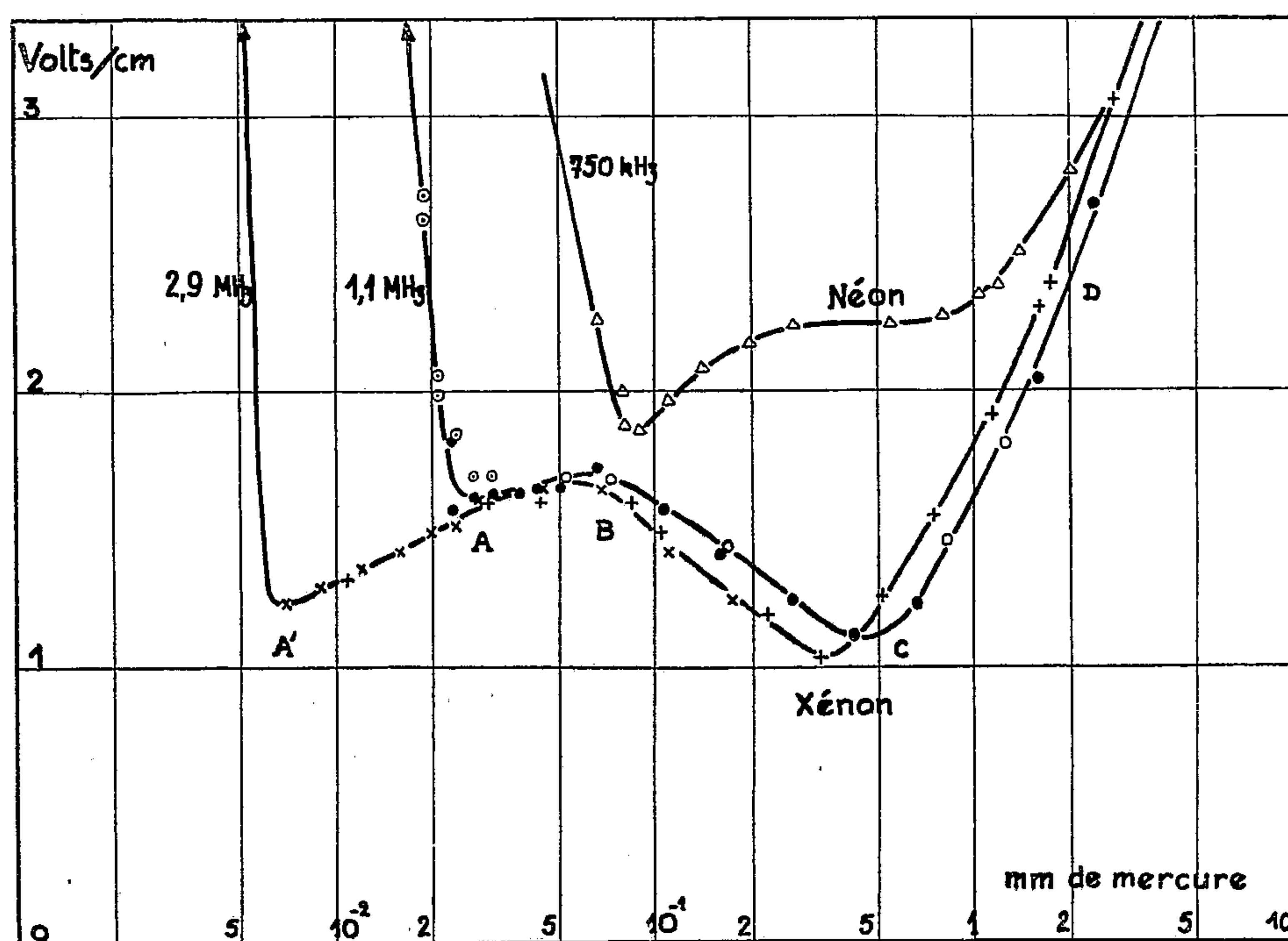
La décharge sans électrodes dans un gaz présente deux aspects suivant les valeurs du champ électrique, de la fréquence et de la pression. Le premier

([10]) D. M. S. Bagguley, *Proc. Phys. Soc.*, A 66, 1953, p. 765.

([11]) C. Kittel, *J. de Phys.*, 12, 1951, p. 291.

régime, dû au champ électrostatique du solénoïde, s'apparente à la décharge haute fréquence avec électrodes et à la colonne positive de la décharge en courant continu. La densité de courant y est petite. Townsend et Hayman ([1]) ont montré que le champ électrique y est indépendant de la densité de courant et de la fréquence entre 500 kHz et 6 MHz.

F. Esclangon ([2]) a indiqué le mécanisme de l'amorçage de la décharge induite; celle-ci s'amorce quand le champ électrique inducteur devient du même ordre de grandeur que le champ électrostatique dans le gaz, car la densité de courant peut alors croître sans entraîner une diminution du champ électrique. Le champ inducteur n'étant pas uniforme, nous considérons sa valeur maxima E_i prise sur la paroi du tube à décharge.



Variations du champ électrique inducteur à l'amorçage de la décharge induite en fonction de la pression.

Les résultats obtenus avec le néon sont représentés sur la figure. Le tube cylindrique mesurait 14 cm de long et 4,6 cm de diamètre. Cette courbe est assez semblable à celles de C. J. Brascfield ([3]) donnant pour le néon et l'hélium, le champ électrique dans la décharge avec électrodes.

La figure représente aussi les courbes obtenues par nous avec le xénon, le

([1]) J. S. Townsend, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 55; R. L. Hayman, *Phil. Mag.*, 7, 1929, p. 586.

([2]) *Thèse*, 1933, Paris (*Ann. de Phys.*).

([3]) *Phys. Rev.*, 37, 1931, p. 82.

tube ayant 4 cm de diamètre. Les courbes représentant le champ inducteur à l'amorçage de la décharge induite en fonction de la pression présentent deux minima.

Nous trouvons, comme l'a observé Mlle Chenot ([4]) avec l'hydrogène, un minimum (C sur la figure) semblable à un minimum de Paschen, et une variation brusque (A) du champ à une pression qui dépend de la fréquence. Mais les positions relatives des deux minima ne sont pas les mêmes dans l'hydrogène et le xénon.

D'après les conditions de pression et de fréquence de nos expériences, les électrons oscillent en phase avec le champ. L'amplitude d de cette oscillation ([5]) est inférieure à quelques millimètres dans la région (BCD), le libre parcours moyen l des électrons également, il y a donc peu d'électrons qui rencontrent la paroi sur leurs trajectoires et l'on est en régime U.H.F. L'existence d'un minimum de Paschen doit donc s'expliquer par les processus d'apparition et de disparition des électrons en régime U.H.F.

Supposons que l'ionisation soit due aux chocs électroniques, et que les électrons disparaissent par diffusion vers la paroi. Le nombre des électrons qui disparaissent par seconde est proportionnel à DN (D étant le coefficient de diffusion et N le nombre d'électrons par centimètre cube), donc à N/p. Le nombre d'électrons apparaissant par seconde sera proportionnel au produit des chocs électroniques par la probabilité d'ionisation, c'est-à-dire $N\sqrt{W}/l(W-A)$ ou $Np\sqrt{E/p}(E/p-A)$ car l'énergie moyenne W des électrons est proportionnelle à E/p. A représente l'énergie d'ionisation. La condition d'amorçage de la décharge induite sera donc de la forme $Np\sqrt{E_i/p}(E_i/p-A)=BN/p$, c'est-à-dire $\sqrt{E_i}(E_i-Ap)=B/\sqrt{p}$, A et B étant deux constantes.

Cette relation représente la variation du champ avec la pression ; elle indique un minimum, indépendant de la fréquence car celle-ci n'intervient pas dans mon raisonnement.

Le tableau donne les valeurs de E_i, résultant de nos mesures, de l et d pour l'amorçage de la décharge induite dans le xénon :

	A'.	A.	B.	C.	D.
E_i (V/cm)	1,2	1,6	1,7	1,1	3
l (cm)	2,1	0,64	0,25	0,04	0,005
d (cm)	0,8	0,7	0,45	0,15	0,1

L'augmentation brusque du champ aux basses pressions peut être expliquée par la théorie de Gill et Donaldson, comme les variations brusques observées dans l'hydrogène.

([4]) *Thèse*, 1947, Paris (*Ann. de Phys.*).

([5]) M. Bayet, *Thèse*, 1951, Paris (*Revue scientifique*).

OPTIQUE. — *Détermination expérimentale des facteurs de réflexion et de transmission de lames minces de fluorure de calcium.* Note de M. **Paul Bousquet**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. *Introduction.* — Considérons une lame mince transparente d'indice n_1 et d'indice d_1, déposée sur une surface de verre ou de quartz d'indice n_2 et plongée dans l'air. Les calculs d'interférences classiques nous apprennent que, lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente varie, le facteur de réflexion, sous incidence normale, d'une telle lame, subit des variations d'allure sinusoïdale.

Lorsque l'indice n_1 de la lame est inférieur à celui du support, ce qui est le cas du fluorure de calcium déposé sur verre, nous devons avoir des minima du facteur de réflexion pour les longueurs d'onde telles que

$$\partial = 2n_1 d_1 = (2k+1)\frac{\lambda}{2}$$

et des maxima pour les longueurs d'onde telles que

$$\partial = k\lambda.$$

La valeur des minima est donnée par

$$R_m = \left[\frac{n_1^2 - n_2 n_0}{n_1^2 + n_2 n_0}\right]^2$$

et la valeur des maxima par

$$R_M = \left[\frac{n_2 - n_0}{n_2 + n_0}\right]^2.$$

Ici, on a $n_0 = 1$ (air).

Donc les maxima doivent être égaux au facteur de réflexion du support nu.

Enfin, la lame étant supposée transparente, le facteur de transmission est toujours égal à $1 - R$.

Sur ces résultats est basée une des méthodes classiques permettant la détermination de l'épaisseur et de l'indice d'une lame mince transparente.

2° *Résultats expérimentaux.* — Les lames étudiées sont déposées sur verre ou sur quartz par vaporisation thermique dans un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure.

Les facteurs de réflexion à mesurer étant toujours inférieurs au facteur de réflexion du verre nu, la seule méthode permettant des mesures précises consiste à comparer le flux lumineux réfléchi sur la lame au flux réfléchi sur le support nu. De même le flux transmis par la lame est comparé au flux transmis par le support nu.

Le flux monochromatique incident est fourni par une lampe à filament de tungstène suivie d'un monochromateur double à optique de quartz, ce qui permet de faire des mesures dans le visible et le début de l'ultraviolet.

Le récepteur est une cellule photoélectrique à multiplicateurs d'électrons; le montage est celui de Lenouvel [1].

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus ne s'accordent pas avec les prévisions théoriques rappelées ci-dessus.

Les maxima du facteur de réflexion des lames étudiées sont toujours nettement inférieurs au facteur de réflexion du support nu. Nous avons opéré avec des lames d'épaisseurs optiques diverses, entre 1000 et 20 000 Å environ. Si R_0 désigne le facteur de réflexion du support nu, nous avons toujours des maxima du facteur de réflexion R_M de la lame compris environ entre 0,8 et 0,5 R_0.

La valeur R_M de ces maxima varie dans le même sens que la longueur d'onde. Lorsqu'une lame est suffisamment épaisse pour donner plusieurs maxima de R dans l'intervalle spectral étudié, la valeur de ces maxima décroît régulièrement, de 0,8 R_0 environ pour l'extrémité rouge du spectre visible, à 0,5 R_0 environ pour le violet.

De même, lorsque la lame étudiée a une épaisseur optique assez faible pour qu'un seul maximum soit mesurable, la valeur de ce maximum est plus ou moins grande suivant la plus ou moins grande valeur de la longueur d'onde pour laquelle il se produit.

Le tableau de nombres ci-dessous, relatif à une lame dont l'épaisseur optique est environ 6 600 Å dans le vert, illustre les résultats précédents.

λ(Å).	R/R_0.	λ(Å).	R/R_0.	λ(Å).	R/R_0.	λ(Å).	R/R_0.
6580....	0,724	5570....	0,154	4840....	0,327	4340....	0,572
6470....	0,727	5460....	0,107	4770....	0,391	4295....	0,543
6360....	0,716	5360....	0,076	4705....	0,449	4250....	0,505
6260....	0,668	5275....	0,067	4650....	0,497	4170....	0,418
6150....	0,566	5190....	0,080	4595....	0,548	4095....	0,317
6040....	0,473	5100....	0,108	4540....	0,574	4020....	0,233
5925....	0,389	5025....	0,152	4485....	0,591	3987....	0,187
5800....	0,304	4960....	0,207	4435....	0,594		
5680....	0,222	4900....	0,268	4385....	0,586		

Sur les mêmes lames, nous avons également mesuré le facteur de transmission T. Aux erreurs de mesures près, qui ne dépassent pas quelques millièmes, le facteur de transmission est exactement complémentaire du facteur de réflexion. Il n'y a donc aucune absorption appréciable de la lumière dans nos lames.

Par suite, il apparaît que l'effet « antireflet » de ces lames est plus régulier en fonction de la longueur d'onde que ne le laissent prévoir les formules. Si le minimum du facteur de réflexion R_m est égal à 4/1000e par exemple, le facteur de transmission devrait théoriquement varier, en fonction de la longueur d'onde entre 99,6 et 96 %. En réalité, pour nos lames, il ne descend jamais au-dessous de 97 ou 98 %, suivant l'épaisseur.

(1) *Thèse*, Paris, 1953.

Signalons pour terminer que, par le même procédé nous avons étudié des lames de SZn et que nos résultats sont exactement les mêmes que ceux donnés par Hammer ([2]) pour ce corps.

Une prochaine publication traitera des interprétations que peuvent appeler les résultats expérimentaux signalés ci-dessus.

SPECTROSCOPIE. — *Effet Stark du niveau 6^3P_1 de l'atome de mercure.* Note de MM. **Jacques-E. Blamont** et **Jean Brossel**, présentée par M. Jean Cabannes.

La courbe de résonance magnétique de l'état optiquement excité 6^3P_1 de l'atome de mercure, étudiée précédemment par l'un des auteurs, a été dédoublée en superposant au champ magnétique produisant l'effet Zeeman un champ électrique parallèle dont on mesure ainsi l'effet Stark.

L'effet Stark de la raie de résonance 2537 Å de l'atome de mercure a été étudié dans le passé par les méthodes classiques de la spectroscopie optique ([1]). La petitesse de l'effet n'a jamais permis la résolution des composantes de la raie, et tout au plus, un ordre de grandeur de l'effet était-il connu ([2]). Nous avons appliqué à cette étude les méthodes de la résonance magnétique dans leur version applicable à l'étude des états excités ([3]). Nous décrivons ci-dessous l'expérience relative aux isotopes pairs du mercure :

De la vapeur de mercure (vapeur saturante à 0° C) est placée dans un champ magnétique H_0 et est illuminée avec la raie de résonance 2537 Å polarisée avec son vecteur électrique parallèle à H_0. Dans ces conditions, seule la composante π du triplet Zeeman de la raie est absorbée, c'est-à-dire, que seul le niveau médian supérieur $m = 0$ est excité. Lorsque les atomes retombent à l'état fondamental, ils ne peuvent donc réémettre que la composante π. Si, au contraire un champ de radiofréquence induit des transitions aux niveaux $m = \pm 1$ des composantes σ apparaissent à la réémission avec une intensité I_σ. Le changement du taux de polarisation de la lumière réémise est ainsi utilisable pour détecter la résonance magnétique dans le niveau excité. Dans l'effet Zeeman, les transitions ($m = 0 \rightarrow m = +1$) et ($m = 0 \rightarrow m = -1$) ont même fréquence. Elles sont provoquées simultanément par le champ de radiofréquence.

La courbe I de la figure 2 représente la courbe de résonance correspondant

---

([2]) *Z. Techn. Phys.*, 24, 1943, p. 169.

([1]) F. Paschen et W. Gerlach, *Phys. Z.*, 15, 1914, p. 489.

([2]) P. Brazdziunas, *Ann. Physik*, 6, 1930, p. 739; W. Hanle, *Z. Physik*, 35, 1926, p. 346.

([3]) J. Brossel et F. Bitter, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 308; J. Brossel, Thèse, *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 622.

à l'effet Zeeman du niveau $6\,^3P_1$ du mercure dans un champ de 63 gauss : la fréquence ($m = 0 \rightarrow m = \pm 1$) étant de 138,6 mc/s. En ordonnée I_σ, en abscisse le champ magnétique H_0.

Si l'on superpose au champ H_0 un champ électrique E_0 (parallèle à H_0), l'effet Stark se superpose à l'effet Zeeman, c'est-à-dire que les niveaux $m = +1$ et $m = -1$ se déplacent *dans le même sens* de la même quantité, le déplacement du niveau $m = 0$ ayant une valeur différente. La chose est représentée sur la figure 1, où les courbes en traits pleins représentent les niveaux Zeeman issus du niveau $6\,^3P_1$, et les courbes en pointillés représentent l'effet Zeeman du même

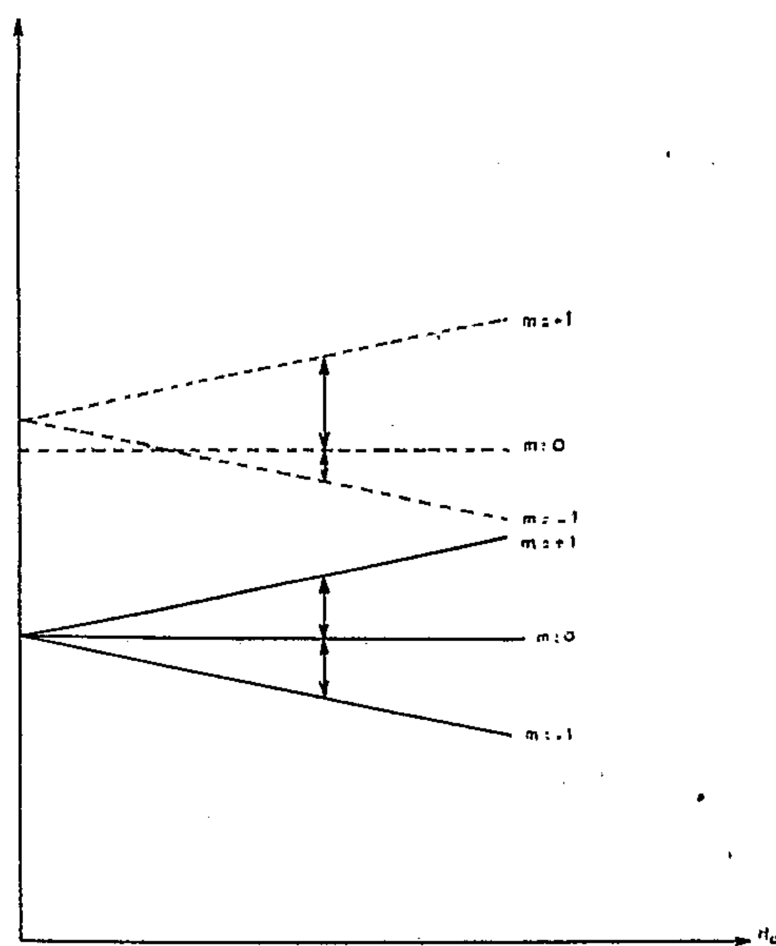


Fig. 1.

niveau placé dans un champ électrique. Il est clair que maintenant les fréquences des transitions ($m = 0 \rightarrow m = +1$) et ($m = 0 \rightarrow m = -1$) sont différentes et que leur distance représente la séparation des niveaux Stark dans le champ E_0.

La courbe II de la figure 2 représente l'effet de dédoublement obtenu dans un champ de 50 000 V/cm. On voit que les raies sont résolues, la séparation des composantes est de l'ordre de la largeur de la courbe I, qui est elle-même très voisine de la largeur *naturelle* du niveau $6\,^3P_1$ (3). On trouve en fait des séparations de l'ordre de 3,5 mc/s pour des champs de 60 000 V/cm. Ceci est extrêmement faible, de l'ordre de 20 fois plus faible que les estimations déduites des mesures optiques très indirectes (2).

Les mesures précédentes montrent enfin que les expériences de F. Suppe (4)

(4) *Z. Physik*, 113, 1939, p. 14.

mettent effectivement en évidence la cohérence des vibrations issues des niveaux Stark $m = +1$ et $m = -1$ en champ magnétique nul, les valeurs du

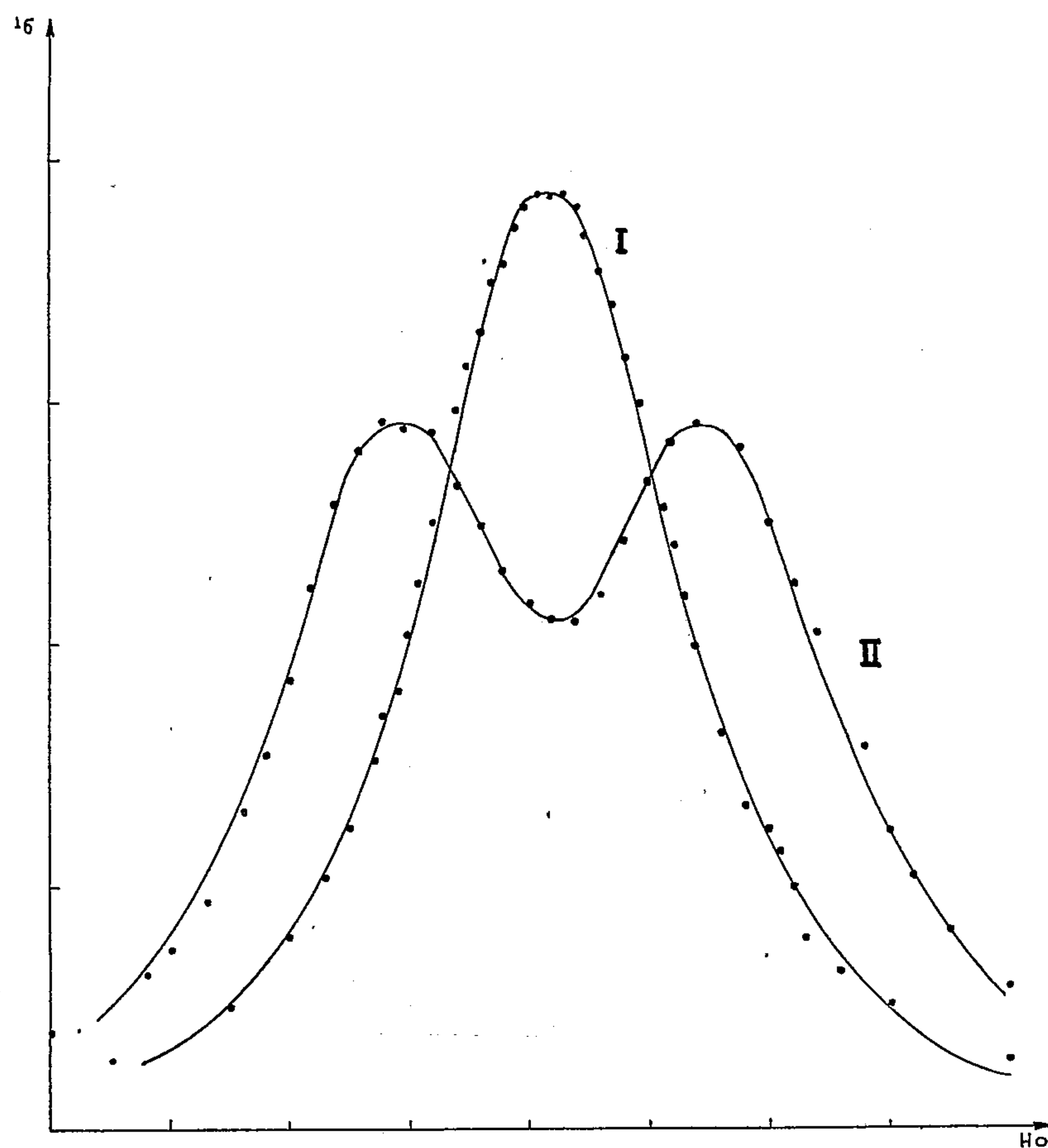


Fig. 2. — Champ électrique : 50000 V/cm.

champ E_0 auquel il opérait étant très suffisantes pour assurer la séparation des niveaux $m = 0$ et $m = \pm 1$.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'émission des molécules* Cu_2, Ag_2 *et* Au_2. Note de M. **Jean Ruamps**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude des spectres d'émission des vapeurs de cuivre, d'argent et d'or a mis en évidence des systèmes de bandes nouveaux. L'effet isotopique vibrationnel a permis d'attribuer avec certitude les spectres obtenus avec le cuivre et l'argent aux molécules Cu_2 et Ag_2.

Des bandes non encore signalées ont été observées dans la lumière émise par un four, genre four de King, formé d'un tube de carbone contenant un globule de cuivre en son milieu. Le tube était porté dans l'air à une température de

l'ordre de 2500° par un courant électrique. L'argent et l'or ont donné également dans des conditions semblables des spectres inconnus jusqu'ici.

Les premières mesures faites avec une faible dispersion ont rapidement permis l'analyse de la structure de vibration des divers systèmes observés à l'exception de l'un des systèmes de l'argent. Nous avons trouvé pour l'or comme pour le cuivre que les bandes se groupaient en deux systèmes A et B qui ont certainement leur niveau inférieur commun. La fréquence de vibration du niveau inférieur est en effet la même pour les deux systèmes à la précision des mesures. La faiblesse de l'excitation thermique nous fait évidemment considérer ce niveau inférieur commun comme l'état normal de la molécule.

Nous pouvons résumer les résultats obtenus jusqu'ici de la façon suivante :

Cuivre. — Système A : 20 bandes analysées entre 4 850 et 5 300 Å.

Système B : 15 bandes analysées entre 4 450 et 4 860 Å.

Argent. — Système A (?) : ensemble de bandes difficile à interpréter s'étendant de 4 900 à 5 050 Å.

Système B : 30 bandes analysées entre 4 100 et 4 600 Å.

Or. — Système A : 38 bandes analysées entre 4 900 et 5 500 Å.

Système B : 27 bandes analysées entre 3 850 Å (limite du spectrographe utilisé) et 4 060 Å.

Constantes provisoires (la précision doit varier de 2 cm^{-1} vers 4 000 Å à 6 cm^{-1} vers 5 500 Å).

		ν_{00} (cm^{-1}).	ω'_0 (cm^{-1}).	ω''_0 (cm^{-1}).
Cuivre.	Système A	20 402	193	263
	» B	21 750	240	264
Argent.	» B	22 984	153	190
Or.	» A	19 650	145	188
	» B	25 690	177	189

Les cinq systèmes analysés ont leurs bandes dégradées vers le rouge.

Les conditions expérimentales font penser à MN, MO, MC ou M_2 (M étant Cu, Ag ou Au) comme émetteur possible. L'étude des bandes du cuivre et de l'argent a donc été reprise avec une plus grande dispersion en vue de mettre en évidence l'effet isotopique vibrationnel. Cet effet a été observé dans les deux systèmes du cuivre et dans le système analysé de l'argent et il a permis d'attribuer sans hésitation les bandes observées respectivement à Cu_2 et Ag_2. En effet l'hypothèse de molécules M_2 fait prévoir une décomposition de chaque bande en trois bandes d'intensités respectives 49, 42 et 9 dans le cas du cuivre, 27, 50 et 23 dans le cas de l'argent, tandis que les autres hypothèses font prévoir un simple dédoublement. Or, on observe la décomposition en trois avec l'argent et avec le cuivre, bien qu'avec ce dernier la composante due à $^{65}Cu_2$, peu intense, soit souvent invisible. D'autre part, le calcul permet de prévoir les intervalles entre les têtes des bandes des diverses molécules isoto-

piques. Ces intervalles calculés sont égaux aux intervalles observés avec une précision meilleure que 0,05 Å (0,01 mm sur le cliché). La vérification la meilleure se fait évidemment sur les bandes les plus éloignées de l'origine du système. Avec le système A du cuivre, le plus favorable, on atteint ainsi une précision relative de 2 % sur les intervalles les plus grands.

En ce qui concerne l'or, en l'absence d'isotopes l'attribution des bandes à la molécule Au_2 ne peut se faire qu'en se fiant à l'analogie des trois métaux cuivre, argent et or, et à l'identité des conditions expérimentales.

Jusqu'ici aucune bande n'avait été attribuée ni à Ag_2, ni à Au_2. Par contre N. L. Singh (1) avait attribué à Cu_2 deux systèmes de bandes observées par lui dans des flammes contenant les divers halogénures de cuivre. Les bandes qu'il signale et que nous avons pu aussi observer par son procédé, n'ont pu être obtenue dans le four. D'ailleurs, si l'analyse de Singh et la nôtre sont correctes, il est pratiquement certain qu'il s'agit de deux molécules émettrices différentes. En effet, la fréquence de vibration du niveau inférieur des deux systèmes étudiés par Singh est 150 cm^{-1} alors que nous trouvons 264 cm^{-1} pour nos deux systèmes. Singh n'ayant pu attribuer le spectre observé par lui à la molécule Cu_2 que par élimination en se basant sur des probabilités (évaluation *a priori* de l'ordre de grandeur des fréquences de vibration des diverses molécules possibles, etc.), on peut considérer que son attribution est probablement erronée.

Nous comptons poursuivre l'étude de ces systèmes de bandes et étendre l'intervalle spectral exploré jusqu'ici (3 850 à 6 600 Å).

SPECTROSCOPIE. — *Étude expérimentale de la perturbation de la raie* 2 537 Å *du mercure par l'hydrogène et l'hélium comprimés jusqu'à* 1450 kg/cm². Note de M. **Jean Robin**, présentée par M. Eugène Darmois.

On a étudié en absorption la perturbation de la raie 2 537 Å du mercure par l'hydrogène et l'hélium comprimés jusqu'à 1450 kg/cm². Avec He la raie se déplace vers les grandes fréquences. Il apparait une bande satellite vers 2 520 Å. Avec H_2 il a été mis en évidence une inversion du sens de déplacement. Dans les deux cas, la raie demeure à peu près symétrique, malgré un fort élargissement.

Nous avons poursuivi jusqu'à 1450 kg/cm² les études antérieures faites avec l'hydrogène jusqu'à 50 kg/cm² (1) et commencées par nous à des pressions un peu plus élevées (2), et nous avons effectué les mêmes études dans le cas de l'hélium comprimé sur la vapeur de mercure. Une goutte de mercure purifié par distillation est déposée dans une bombe de mesure dont les fenêtres sont

---

(1) *Proc. Ind. Acad. Sc.* Sect., A, 25, 1947, p. 1.

(1) C. Fuchtbauer, G. Joos et O. Dinkelacker, *Ann. Phys.*, 71, 1923, p. 204.

(2) J. Robin et S. Robin, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 928.

en quartz. Le gaz perturbateur est comprimé par réchauffements successifs de deux réservoirs en acier préalablement refroidis dans l'azote liquide et remplis d'hydrogène ou d'hélium à une pression d'environ 120 kg/cm². L'épaisseur de l'absorbant est de 45 mm. Pour avoir une absorption convenable nous avons dû, selon la pression, faire varier la température de la bombe de mesure de 70 à 115° C pour l'hydrogène, et de 70 à 150° C pour l'hélium. (Nous avons admis que l'effet de température était négligeable dans ces intervalles.) Avec l'hélium il apparaît une bande satellite, du côté des courtes longueurs d'onde par rapport à la raie étudiée, du même genre que celle mise en évidence avec l'argon et l'azote (²). La figure 1 montre que cette bande satellite B, qui apparaît dès 250 kg/cm², rend impossible aux pressions élevées le pointé du maximum ou le tracé du profil de la raie étudiée. Lorsque la pression s'élève,

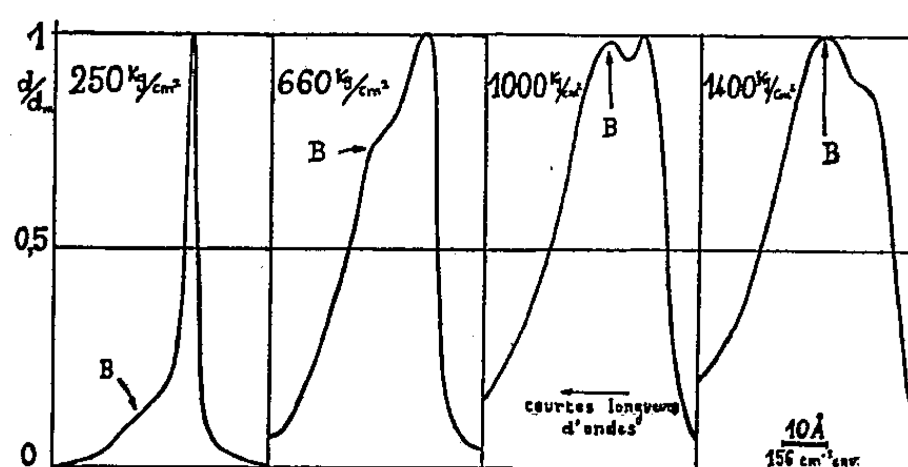


Fig. 1.

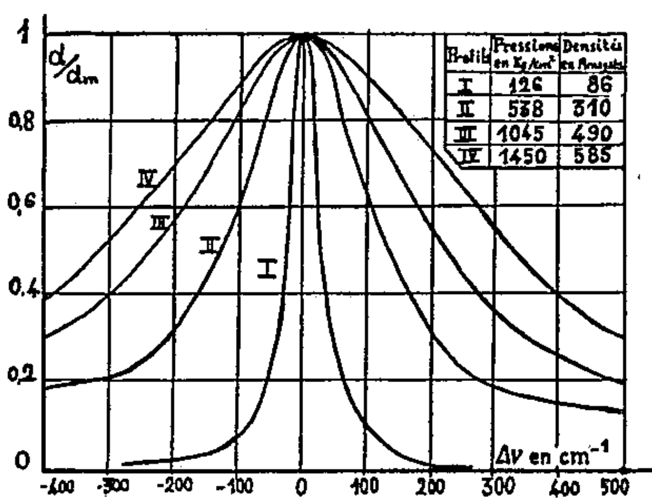


Fig. 2.

l'importance de cette bande satellite croît rapidement par rapport à la raie de résonance du mercure. Le maximum de cette bande, difficile à pointer, se situe vers 2522 ∓ 1 Å à 600 kg/cm², se déplace vers les grandes fréquences quand la pression croît, et atteint 2516 ± 1,5 Å à 1400 kg/cm². Avec l'hydrogène, jusqu'à 1450 kg/cm², il n'apparaît pas de bande satellite. La figure 2 donne quelques profils de la raie du mercure sous diverses pressions d'hydrogène, et montre, outre un élargissement considérable, que la raie demeure sensiblement symétrique. Sur la figure 3 nous avons porté la demi-largeur [$\Delta\nu(1/2)$] de la raie étudiée en fonction de la densité relative ρ du gaz perturbateur.

[Les densités en Amagats ont été calculées d'après les isobares de Wiebe (³) pour l'hélium et les isothermes de Michels (⁴) pour l'hydrogène.] Avec l'hélium la présence de la bande B a limité les mesures vers 200 Amagats, mais jusqu'à cette densité $\Delta\nu(1/2)$ est du même ordre de grandeur qu'avec l'hydrogène. Avec ce dernier $\Delta\nu(1/2)$ varie linéairement en fonction de ρ jusque vers 400 Amagats, puis croît un peu plus vite. La figure 4 représente le déplacement du maximum

(³) R. Wiebe, Gaddy et Hens, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1721.

(⁴) A. Michels et M. Goudeket, *Physica*, 8, 1941, p. 347.

en fonction de ρ. Avec l'hélium les pointés sont très imprécis au delà de 200 Amagats, à cause de la bande B; néanmoins nous pouvons constater un déplacement vers les grandes fréquences sensiblement linéaires en fonction de ρ.

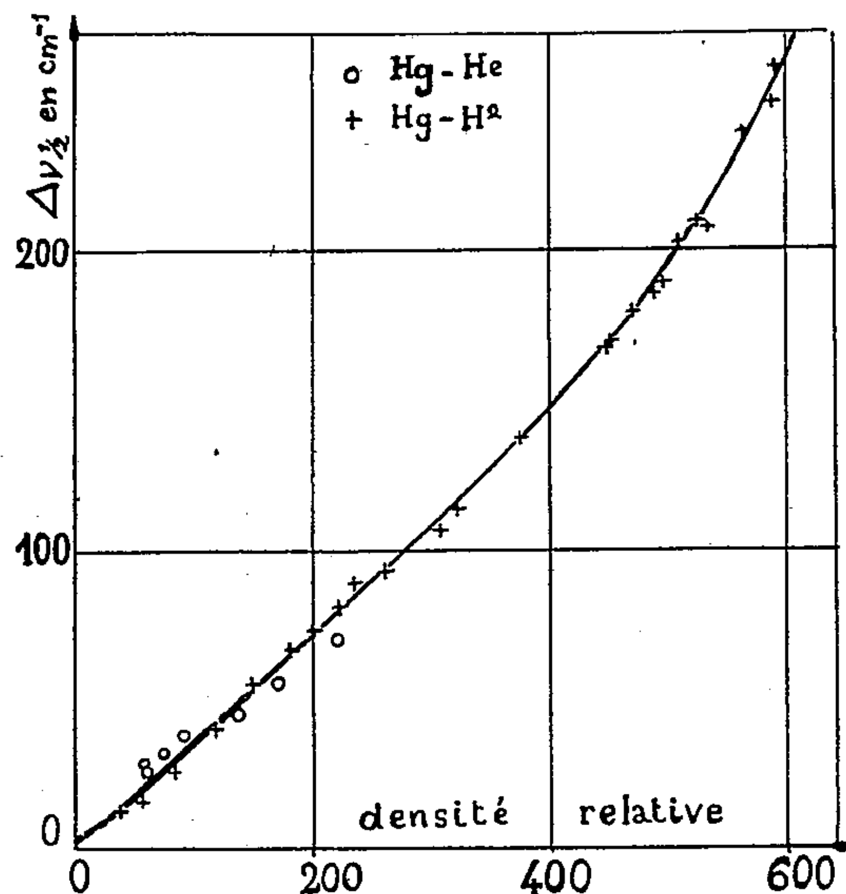


Fig. 3.

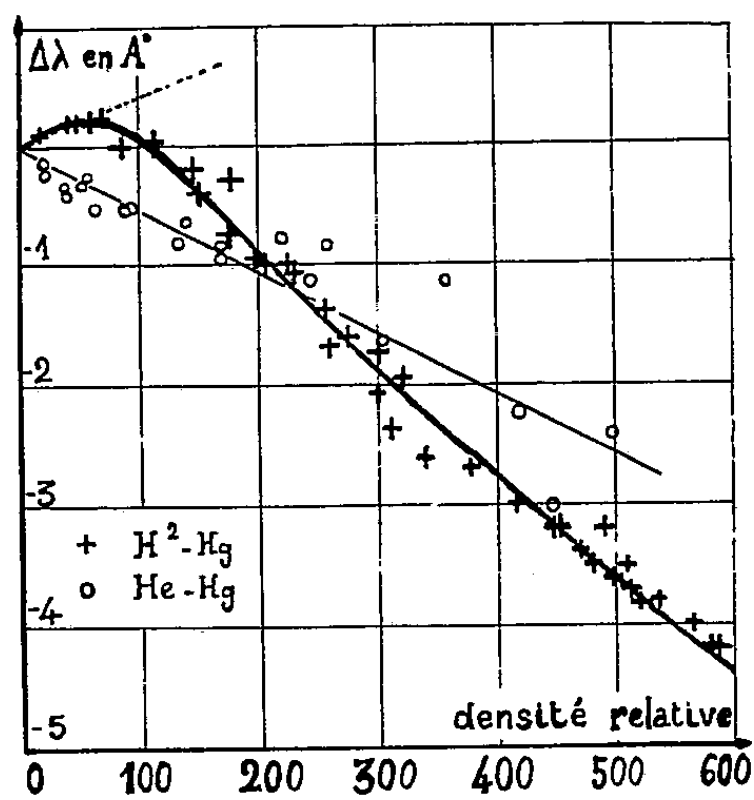


Fig. 4.

Par contre, avec l'hydrogène, le déplacement a lieu d'abord vers les grandes longueurs d'onde (5) puis on note un retour vers les courtes longueurs d'onde [ce cas est ainsi à rapprocher des comportements de la raie 7 800 Å du rubidium perturbée par l'argon ou l'azote et des bandes satellites du rubidium (6) et du mercure (2)].

Si l'on compare le déplacement du maximum, surtout dans le cas de l'hydrogène où aucune bande satellite ne trouble les mesures, avec celui prévu par la théorie des chocs, on constate qu'au delà de 50 Amagats on ne peut plus représenter les déplacements par une droite comme le faisait Fuchtbauer. La théorie statistique de Margenau (7) donnerait, au delà de quelques dizaines d'Amagats, un déplacement vers le rouge, quadratique en fonction de ρ; or nous constatons le contraire. L'inversion du sens de déplacement pourrait être dû à l'action prédominante des forces répulsives, mais une discussion quantitative sur la base d'une théorie tenant compte de ces forces (8) sera donnée dans une publication ultérieure.

---

(5) Les pointillés représentent le prolongement de la droite obtenue par les auteurs antérieurs au cours de mesures limitées à 42 Amagats.

(6) J. Robin et S. Robin, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1019.

(7) H. Margenau et W. Watson, *Rev. Mod. Phys.*, 8, 1936, p. 22.

(8) R. Bergeon, S. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 360.

RAYONS X. — *Contribution à l'étude de l'absorption des rayons* X, *par des cristaux plans de quartz, au voisinage de l'angle de Bragg*. Note de M. **Gilbert Barrère**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'expérience montre qu'il existe une relation entre l'aspect des lignes dues à la transmission du rayonnement X pour lequel l'incidence sur les plans réticulaires considérés à lieu sous l'angle de Bragg et la perfection cristalline.

Des diagrammes de lames planes de quartz, d'une épaisseur moyenne de 23.10^{-2} mm ont été effectués en faisceau X divergent dû à la fluorescence du cuivre, émanant d'une source quasi ponctuelle selon une technique dérivée de celle de K. Lonsdale, à l'aide d'un dispositif à peu près semblable à celui déjà utilisé par G. Bormann ([1]). Les cristaux sont placés dans le faisceau, parallèles à des films, sur lesquels ils se projettent.

L'étude a porté sur les lignes dues aux plans réticulaires $10\bar{1}1$ parallèles aux faces naturelles de la pyramide. Des lames ([2]) seulement doucies au tour à pédales avec des émeris fins 302,5, puis 303,5 de l'American Optical Society ont donné des lignes claires appelées par G. Bormann lignes « d'extinction » dues à la transmission du rayonnement pour lequel l'incidence, sur les plans réticulaires considérés, à lieu sous l'angle de Bragg, et des lignes sombres, dues à la réflexion sélective correspondante.

D'autres lames, d'abord doucies, puis polies sur poix et oxyde de cérium jusqu'à la transparence, ont donné des lignes « d'extinction » claires, mais bordées d'un trait sombre vers les faibles longueurs d'onde et des lignes de réflexion moins apparentes que celles obtenues avec les premières lames. Traitées plusieurs fois par l'acide fluorhydrique qui enlevait chaque fois une épaisseur moyenne de 0,6 μ, ces lames ont présenté une évolution dans leurs lignes « d'extinction »; le trait sombre gagnait de plus en plus sur la partie claire. J'ai cessé les traitements, pour chaque lame, dès que l'évolution s'est montrée terminée. Certaines, donnaient alors des lignes « d'extinction » à peu près complètement sombres, donc correspondant à un maximum d'intensité, après deux ou trois traitements de 6 mn par l'acide fluorhydrique. Les lignes dues à la réflexion étaient beaucoup moins apparentes que dans le cas précédent et même parfois non observables.

A quoi doit-on attribuer le changement d'aspect des lignes « d'extinction »?
— les traitements successifs par l'acide fluorhydrique ont diminué l'épaisseur des lames, mais cette diminution est relativement faible; les cristaux qui ont donné par transmission les lignes sombres les plus homogènes avaient nota-

---

([1]) *Phys. Z.*, 42, 1941, p. 157.
([2]) Préparées par Mme Devaux-Morin.

blement varié à ce point de vue dès le premier traitement, le deuxième n'ayant pas apporté de changement important, la diminution ayant été de 0,6 μ, soit environ 1/380 de l'épaisseur totale.

D'autre part la variation initiale d'épaisseur d'une région à une autre dépassait le 10^{-2} mm et je ne puis attribuer le changement à la variation d'épaisseur due au traitement qui n'expliquerait d'ailleurs pas la différence entre les lignes claires données par un cristal seulement douci et les lignes claires déjà bordées d'un trait sombre obtenues avec des cristaux polis jusqu'à la transparence qui avaient sensiblement la même épaisseur.

— les lames seulement doucies sont obtenues par un meulage grossier qui doit abîmer les couches superficielles. Les autres lames ont ensuite été polies sur poix et oxyde de cérium, travail beaucoup plus délicat qui a pu enlever une partie des couches superficielles altérées par le meulage grossier précédent et laisser le cristal, à ce second stade, avec des couches superficielles perturbées à la fois moins épaisses et peut-être moins altérées que celles du cristal seulement douci. Enfin les traitements successifs par l'acide fluorhydrique suppriment ces couches superficielles altérées qui sont minces parce que le quartz est un cristal dur.

Suivant cette hypothèse, l'assombrissement des lignes « d'extinction » paraîtrait donc lié à une amélioration du cristal ou plutôt, à la diminution ou à la suppression progressive des couches superficielles altérées. Nous allons montrer que ceci est compatible avec les résultats concernant les intensités des raies de réflexion.

Des travaux de R. C. Evans, P. B. Hirsch, J. N. Kellar et P. Gay (3), sur la calcite, il résulte que le rapport I/I_0 de l'intensité réfléchie par des plans parallèles à la surface à l'intensité incidente ou la réflexion intégrée qui lui est proportionnelle lorsque la divergence du faisceau incident est supérieure à l'intervalle angulaire dans lequel le cristal peut réfléchir, croît dans l'ordre suivant pour le rayonnement $K\alpha$ du cuivre : cristal meulé avec du carborundum 220; cristal traité par l'acide; cristal poli; cristal ayant été frotté avec le bois de l'extrémité d'un crayon.

Des travaux de Y. Sakisaka (4) sur le quartz, il résulte que d'une façon générale l'intensité de réflexion, pour des plans parallèles ou perpendiculaires aux faces, pour le rayonnement $K\alpha$ du molybdène, croît dans l'ordre suivant : cristal traité par l'acide fluorhydrique; cristal meulé avec un émeri en poudre très fin (état voisin de ce que j'appelle cristal douci); cristal meulé avec du carborundum en poudre 180, 120, 90, 60, 30. Ces faits d'expérience conduisent Y. Sakisaka à conclure que l'intensité de réflexion croît avec la grosseur des grains de l'abrasif

(3) *Acta Crystal.*, 1, 1948, p. 124; 5, 1952, p. 7.
(4) *Jap. Jour. Phys.*, IV, 4, 1928, p. 172.

utilisé. J'ai observé que pour le quartz l'intensité des raies de réflexion pour le rayonnement $K\alpha$ du cuivre croît dans l'ordre suivant : cristal traité par l'acide fluorhydrique; cristal poli sur poix et oxyde de cérium; cristal douci (traité avec émeri fin).

Les résultats obtenus pour la calcite par les auteurs ci-dessus cités et pour le quartz par Y. Sakisaka et moi-même ne diffèrent que par la valeur relative du rapport I/I_0 pour le cristal meulé. Le quartz étant beaucoup plus dur que la calcite, le maximum de l'intensité de réflexion qui pour la calcite se produit pour le cristal poli, puis frotté avec le bois d'un crayon, ne se produit, pour le quartz, qu'après meulage. Un quartz ayant subi un traitement encore plus grossier, se situant à l'extérieur des limites des expériences de Y. Sakisaka, pourrait probablement présenter, par formation d'une pellicule superficielle absorbante, une diminution de la valeur du rapport I/I_0 qui pourrait devenir inférieure à celle qu'il aurait pour le cristal traité par l'acide, comme cela se produit, par meulage, pour la calcite.

En conclusion, l'expérience ayant montré que l'assombrissement des lignes « d'extinction » croît lorsque l'intensité de réflexion décroît, cet assombrissement paraît être lié à une amélioration de la perfection cristalline.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la structure fine α de l'ionium.* Note de MM. **Salomon Rosenblum**, **Manuel Valadares**, Mme **Jeannine Blandin-Vial** et M. **René Bernas**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Nous avons pu reprendre l'étude du spectre α de l'Io ([1]) à l'aide de sources de cet élément isotopiquement pur ([2]). Les groupes α_0 et α_1 sont maintenant nettement séparés et on observe également quelques groupes de faible intensité (voir *fig.* 1 et tableau).

	α_0.	α_1.	α_2.	α_3.	α_4.	α_5.	α_6.	α_7.
ΔE corrigé..	0	67	142	215	250	328	399	485
Intensité....	76,3	23,4	0,07	0,2	0,07	0,08	0,07	0,06

Le dépôt obtenu dans le séparateur d'isotopes sous pression très basse est presque invisible. C'est à la plus grande uniformité de ce dépôt, comparée à l'ancienne source obtenue par électrolyse, que nous attribuons en premier lieu l'amélioration du spectre obtenu.

Plusieurs publications ([3]) ont paru depuis notre premier travail sur l'émis-

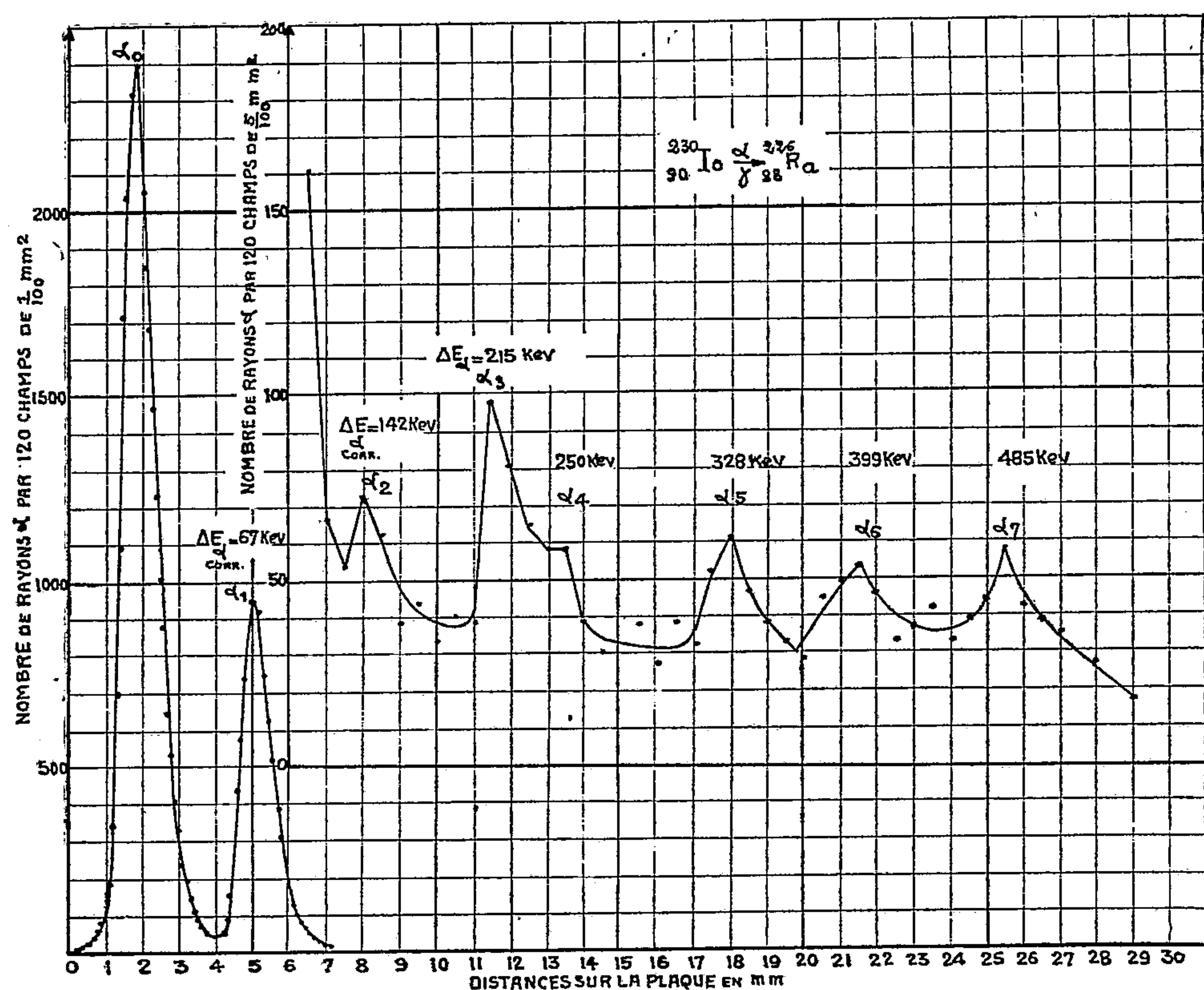
([1]) S. Rosenblum, M. Valadares et Mlle J. Vial, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1088.

([2]) R. Bernas, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 34.

([3]) I. Curie, *J. Phys. Rad.*, 10, 1949, p. 381; S. Rosenblum et M. Valadares, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 501; C. J. D. Jarvis et M. A. S. Ross, *Proc. Phys. Soc. Edinburgh*, 64, 1951, p. 535; F. Rasetti et E. C. Booth, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 315; G. Bouissières,

sion α et γ de l'Io, contribuant à une meilleure connaissance des états excités du noyau ^{226}Ra*.

L'ensemble des données expérimentales confirme l'existence des niveaux α_1, α_3 et α_4. On peut donc considérer comme bien établie l'existence de ces niveaux; les intensités relatives données par les différents auteurs pour ces niveaux sont



en assez bon accord également. Les autres groupes que nous signalons pour la première fois résultent de l'examen au microscope de plusieurs clichés obtenus avec des sources différentes. Malgré le temps d'exposition très prolongé (50 jours pour les poses les plus longues), l'intensité mesurée est encore très faible et nous donnons nos résultats sous réserve, d'autant plus que les intensités des nouveaux groupes observés ne décroissent pas d'une façon régulière avec l'énergie, comme c'était toujours le cas pour les émetteurs α pairs-pairs.

Tandis que les niveaux correspondant à α_1 et α_3 s'expliquent en admettant que nous sommes en présence de niveaux de rotation à γ pair (4), le niveau α_4

P. Falk-Vairant, M. Riou, J. Teillac et C. Victor, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1874 ; G. Valladas et R. Bernas, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2230; G. M. Temmer et J. M. Wyckoff, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 913.

(4) A. Bohr et B. Mottelson, *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 27, 1953, n° 6.

que nous venons de confirmer doit avoir une origine différente. Remarquons d'ailleurs que dans le RTh on signale un niveau de 214 keV, qui lui non plus ne peut être un niveau de rotation à γ pair. L'existence d'un niveau α_2 pourrait expliquer le nombre trop faible de coïncidences dans la cascade γ_{142} et γ_{68} signalé par Rasetti et Booth. Une partie du rayonnement γ proviendrait-elle du niveau α_2?

Remarquons que si le niveau α_2 était confirmé, on aurait un niveau intermédiaire correspondant à la différence entre deux niveaux de rotation. Il serait nécessaire de rechercher des niveaux analogues dans les autres émetteurs α pairs-pairs, avant d'admettre l'existence de α_2 comme établie dans le cas de I_0; il en est de même pour celle de α_5, α_6 et α_7.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur les corrélations angulaires entre un rayonnement nucléaire et le rayonnement* X *en coïncidence.* Note (*) de Mme **Pierrette Benoist**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude théorique des corrélations angulaires entre le rayonnement X de réarrangement consécutif à la conversion interne et un rayonnement nucléaire en coïncidence montre qu'il n'y a pas de corrélation pour les raies X, K, L_I, L_{II}, M_I, M_{II}, ... Le rayonnement L_{III} peut donner lieu à une anisotropie, mais celle-ci est très faible.

Dans les expériences effectuées récemment au laboratoire Curie de l'Institut du Radium (1) on a étudié la corrélation angulaire entre les particules α de la raie α_1 de l'ionium et le rayonnement X de réarrangement associé dans sa presque totalité, à la conversion interne du rayonnement γ de 67,8 keV dans les sous-couches L_{II} et L_{III}. On n'a pu mettre en évidence aucune anisotropie.

Le principe de la corrélation angulaire α-rayonnement X est le suivant : l'état excité du noyau résultant d'une émission de la particule α dans une direction donnée est polarisé (sauf si cet état a un spin 0 ou 1/2 ou si la particule α a un moment orbital 0). Il s'ensuit que les probabilités a_m de conversion interne de l'énergie d'excitation de ce niveau dans les différents états d'une sous-couche électronique l_j de l'atome dépend en général de la valeur m de la projection de j. Les $2j+1$ états de la sous-couche l_j n'étant pas libres avec la même probabilité, l'émission de rayonnement X de réarrangement est donc en général anisotrope.

Toutefois les probabilités a_m ne dépendent pas du signe de m par suite des propriétés d'invariance des hamiltoniens d'interaction par rapport à une inversion des axes de coordonnées. Le rayonnement sera donc isotrope

(*) Séance du 29 mars 1954.

(1) P. Falk-Vairant, J. Teillac, G. Valladas et P. Benoist, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1409.

si $j = 1/2$ et il n'y a pas de corrélation angulaire avec les rayonnements K, L_I, L_{II}, M_I, M_{II}, ...

Il est possible de montrer, sans effectuer un calcul complet, que le rayonnement L_{III} ne peut donner lieu qu'à une anisotropie très faible. Dans des atomes lourds comme le ^{226}Ra le réarrangement de l'atome consécutif à une lacune dans la souche-couche L_{III} est principalement du ([2]) aux transitions électroniques $M_V \rightarrow L_{III}$ et $N_V \rightarrow L_{III}$, c'est-à-dire à des transitions $d_{5/2} \rightarrow p_{3/2}$. Si a^2 et b^2 représentent les probabilités respectives de vacances dans les états $m = \pm(1/2)$ et $m = \pm(3/2)$ pour une particule α émise suivant Oz, $(a^2 + b^2 = 1)$, la distribution angulaire du rayonnement, qui est de nature dipolaire, est donnée par

$$W(\theta) \sim \sum_{M=-1}^{+1} Z_{1M}(\theta\varphi) \left\{ a^2 C^2_{\frac{5}{2},1}\left(mM;\frac{3}{2}\,\frac{1}{2}\right) + b^2 C^2_{\frac{5}{2},1}\left(mM;\frac{3}{2}\,\frac{3}{2}\right) \right\}.$$

Les coefficients C sont les coefficients de Clebsh-Gordan. La fonction $Z_{LM}(\theta\varphi)$ définit la distribution angulaire d'un rayonnement multipolaire L, M. ([3]). On obtient

$$W(\theta) \sim 1,05\, a^2 + 0,95\, b^2 - 0,15\,(a^2 - b^2)\cos^2\theta$$

On vérifie que si $a^2 = b^2$ la distribution est isotrope.

$W(\theta)$ présente un maximum pour $\theta = \pi/2$ et un minimum pour $\theta = \pi$ si $a^2 - b^2 > 0$; l'inverse si $a^2 - b^2 > 0$.

L'anisotropie

$$\frac{W_{max}(\theta) - W_{min}(\theta)}{\int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} W(\theta)\sin\theta\, d\theta} = 0,15\,|a^2 - b^2|.$$

Dans les expériences citées ([1]), le rayonnement L observé se composait d'environ 50 % de rayonnement L_{II} isotrope et 50 % de rayonnement L_{III}. L'anisotropie est dans ce cas réduite à $0,075\,|a^2 - b^2|$; elle est donc inférieure à la valeur 7,5 % qui correspond au cas peu probable où l'un des coefficients a^2 ou b^2 est nul. La précision des résultats expérimentaux permet d'affirmer que cette anisotropie est < 4 % soit $|a^2 - b^2| < 0,5$.

Les conclusions obtenues sont valables pour toute corrélation angulaire entre un rayonnement X et un rayonnement nucléaire en coïncidence : pour un rayonnement K il n'y a pas de corrélation, pour un rayonnement L l'anisotropie est très faible et difficile à déceler.

([2]) M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 2e éd., 1931.

([3]) J. M. Blatt et V. F. Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*, 1952, p. 594.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la désintégration du* $^{204}_{81}$Tl. Note de Mlle **Tosiko Yuasa**, Mme **Jeanne Laberrigue-Frolow** et M. **Louis Feuvrais**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Étude du spectre β^- de $^{204}_{81}$Tl à l'aide d'un spectrographe à lentille magnétique épaisse, $E_{\beta-max}$: 765 ± 10 keV. Analyse de la droite de Fermi corrigée pour la transition ($\Delta J = 2$, oui) et pour l'effet d'écran. L'absence de γ et d'électrons de conversion interne ne permet pas de conclure à la complexité du spectre.
Étude des raies Auger relatives à la capture K [(capt. K/β^-) $\sim$ 4 %].

L'étude du spectre β^- de $^{204}_{81}$Tl est intéressante : ce noyau a un nombre de protons et de neutrons voisin des nombres magiques 82 et 126 et un spin ≥ 2 alors que le noyau $^{204}_{82}$Pb, produit par sa désintégration β^- a un spin $= 0$ dans son état fondamental.

Les études précédentes (1) à (4) donnent $E_{\beta_{max}} \simeq 760$ à 780 keV et signalent une déviation de la droite de Fermi. En dehors d'une raie de 70 keV (1), (3), (4), identifiée comme étant celle des rayons X de Hg dus à la capture K du $^{204}_{81}$Tl [K/$\beta^- \simeq 2$ à 3 % pour (4) et 1,5 % pour (3)], aucun γ n'ayant été observé, il semble peu probable que le spectre β^- soit complexe (5).

Le premier niveau excité de $^{204}_{82}$Pb, situé à 374 keV au-dessus du niveau fondamental a été observé dans la désintégration du $^{204}_{83}$Bi (6); une transition β^- du $^{204}_{81}$Tl à ce niveau est énergétiquement possible (*fig.* 1), c'est pourquoi il nous a paru intéressant de reprendre en améliorant les conditions expérimentales, l'étude de la forme du spectre β^- de $^{204}_{81}$Tl et d'observer les raies Auger dues à la capture K.

Nous avons effectué cette étude à l'aide d'un spectrographe à lentille magnétique épaisse (7); le pouvoir de résolution utilisé était de 3 % ; le compteur cloche (remplissage : 1,1 cm Hg de C_2H_5OH ; 1,5 cm Hg de A) avait une fenêtre 20 mm de diamètre fermée par une feuille mince de Formvar de 30 $\mu g/cm^2$ (cut off à 2,5 keV) supportée par une feuille de Formvar plus épaisse (70 $\mu g/cm^2$) percée de trous de 2 mm, la surface des trous étant $\sim$ 25 % de la surface totale.

Les sources utilisées, préparées par sublimation à l'air de $TlCl_3$, venant de Oak Ridge, avaient des épaisseurs d'environ 160, 100 et 10 $\mu g/cm^2$ et une activité spécifique de 270 $\mu c/mg$.

(1) Hollander, Perlman et Seaborg, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 2, 1953, p. 469.
(2) W. W. Havens, *Columbia Univ. Progres.*, Report 30 juin 1951.
(3) E. der Mateosian, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1187.
(4) L. Lidofsky, P. Macklin et C. S. Wu, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 204 et 391.
(5) L. Meyer-Schützmeister et D. H. Vincent, *Z. Pkysik*, 134, 1952, p. 9.
(6) M. Goldhaber et R. D. Hill, *Rev. Mod. Phys.*, 24, 1952, p. 179.
(7) P. Hubert, *Thèse, Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 662.

La forme du spectre β^- observé est reproduite sur la figure 2 *a* : le spectre obtenu avec la source de 100 μg/cm² ne présente pas d'excès d'électrons mous par rapport à celui obtenu avec la source de 10 μg/cm².

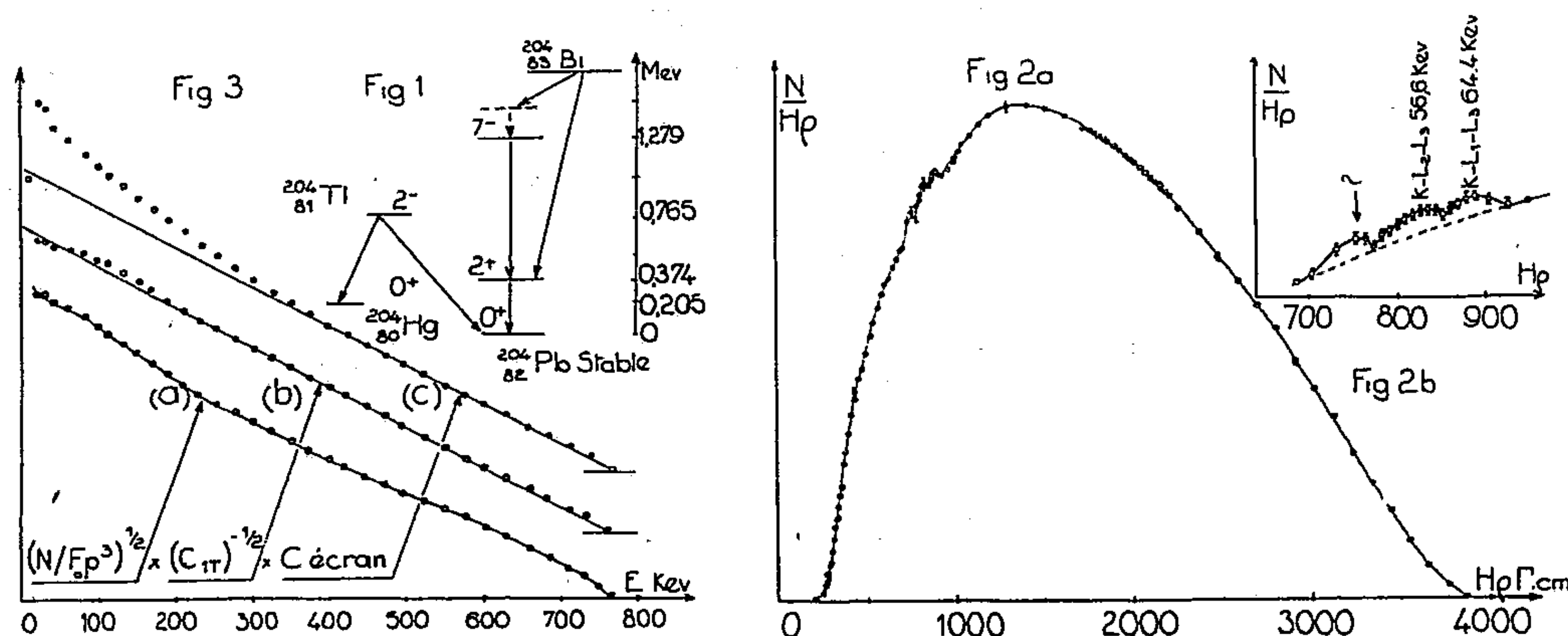


Fig. 1. — Schéma de désintégration du $^{204}_{81}$Tl.
Fig. 2. — Spectre β^- de $^{204}_{81}$Tl.
Fig. 3. — Droite de Fermi.

La droite de Fermi, sans correction et avec correction exacte (8) pour ($\Delta J = 2$, oui), calculée avec les valeurs précises des Γ complexes données dans (9) sont reproduites sur les figures 3 *a* et 3 *b*. Elles donnent $E_{Max} = 765 \pm 10$ keV. On voit, sur 3 *b*, une légère déviation au-dessous de 170 keV, d'accord avec (4), qui ne s'explique pas par l'épaisseur de la source. La correction due à l'effet d'écran (10) (*fig.* 3 *c*), accentue cette déviation qui commence alors à 400 keV. La correction due à la résolution du spectrographe utilisée, formulée plus exactement que dans (11) accentuerait encore cette déviation.

Nous n'avons pas observé de raie de conversion interne dans le domaine d'énergie de 365 — $(E_k)_{Pb}$. Le rayonnement γ étudié à l'aide d'un spectromètre à scintillations (12) ne comprend ni γ de $\sim$ 365 keV, ni rayons X du Pb : il se compose uniquement des X du Hg. Il semble donc bien que le spectre β^- n'ait pas de composante de $E_{\beta max} \sim 400$ keV. La déviation de la droite de Fermi observée pourrait alors être due soit à la forme du spectre qui ne correspondrait pas exactement à celle d'une transition ($\Delta J = 2$, oui) soit à une surestimation de l'effet d'écran calculé théoriquement.

Notons que ^{204}Tl serait un cas où la transition ($\Delta J = 0$, oui) ne se produit

(8) J. P. Davidson, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 48.
(9) B. S. Djelepov, *Table*, Leningrad, 1952.
(10) J. R. Reitz, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 10.
(11) G. E. Owen et H. Primakoff, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1406.
(12) M. Langevin, G. Allard et G. Corbé, *J. Phys. Ra.*, 14, n° 12, 1953, p. 691.

pas, alors que la transition ($\Delta J = 2$, oui) a lieu (log ft $= 9,655$ pour $T = 4,01$ ans ([13]) et $9,49$ pour $T = 2,71$ ans ([14]); ceci pourrait peut-être s'expliquer par des considérations de mélange de configuration ([15]).

L'étude minutieuse de la région du spectre β^- correspondant au domaine d'énergie des raies Auger dues à la capture K, ($K - L_1 L_1 = 53,5$ keV; $K - 2M = 77,5$ keV) (*fig.* 2*b*), nous a permis de mettre en évidence trois bosses, vers 47, 56, 6 et 64,4 keV. Si ces bosses sont toutes les trois dues aux raies Auger de la capture K, le rapport de leur surface à celle du spectre β^- total $S_k/S_{\beta^-} = 0,3\ \% \pm 0,07$ donne, en fonction du rendement de fluorescence f_k de Hg, capt $(k/\beta^-) = [1/(1 - f_k)] \times (S_k/S_\beta)$ c'est-à-dire $(4 \pm 1)\ \%$ ou $(6 \pm 2)\ \%$ pour $f_k = 0,925$ ([16]) ou $0,946$ ([17]).

En ne tenant pas compte de la première bosse qui a peut-être une origine différente, on trouve : $K/\beta^- = 3 \pm 1\ \%$, ou $4 \pm 5\ \%$ pour $f_k = 0,925$ ou $0,946$. Quand à la bosse, située dans un domaine d'énergie (~ 7 keV) où l'absorption dans la fenêtre du compteur intervient de façon importante, elle donne une indication qualitative de l'émission d'électrons provenant de la capture L et du réarrangement de la capture K.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Séparation de* ^{35}S *sans entraîneur à partir de* ClNa *irradié aux neutrons*. Note de MM. **Marius Chemla** et **Pierre Süe**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La méthode de séparation du ^{35}S, étudiée avec des monocristaux de ClNa, a été mise au point sur des poudres fines. Du ClNa fondu et broyé est irradié aux neutrons et le ^{35}S formé est extrait par simple chauffage à 720° C dans un courant d'hydrogène; le rendement est de 95 % en 30 mn. La source ainsi obtenue est exempte de ^{32}P à 1/10 000e près et contient moins de 10^{-7} g de ClNa.

Le ^{35}S s'obtient habituellement par la réaction nucléaire exoénergétique :



$$^{35}_{17}\mathrm{Cl}\,(n, p)\,^{35}_{16}\mathrm{S}, \qquad Q = +\,0{,}52\ \mathrm{MeV}.$$

Dans un travail antérieur ([1]) nous avons montré la possibilité de séparer le ^{35}S pur en chauffant, dans un courant d'hydrogène, des monocristaux de ClNa irradiés aux neutrons; mais la diffusion étant lente, il était nécessaire de maintenir le chauffage pendant 48 h pour atteindre un rendement de 80 %.

Nous nous sommes proposé de mettre au point ce procédé sur des poudres

([13]) G. Harbottle, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1234.

([14]) E. L. Locketti et R. H. Thomas, *Nucleonics*, 11, n° 3, 1953, p. 14.

([15]) de Shalit et M. Goldhaber, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1211.

([16]) Burhop, *The Auger effect*, Cambridge University Press, 1952.

([17]) C. D. Broyles, D. A. Thomas et S. K. Haynes, *Phys. Rev.*, 88, n° 4, 1953, p. 715.

([1]) M. Chemla et P. Süe, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 247.

fines; celles-ci pouvant être considérées comme un ensemble de cristaux très petits, l'extraction doit être bien plus rapide. Effectivement nous avons pu obtenir en 30 mn un rendement de 95 % en ^{35}S. Le ^{32}P resté accumulé à la surface de chaque grain a été ensuite extrait par circulation de Cl_2; dans ces expériences, il est important, pour éviter la formation de SO_4^{--} ou PO_4^{---} d'éliminer toute trace d'eau dans le sel soumis à l'irradiation (²).

Du chlorure de sodium pur pour analyses, fondu en creuset de platine, broyé et passé au tamis de 200 a été irradié en neutrons pendant trois jours à la pile de Châtillon. Une prise de 200 mg, placée dans une nacelle de silice, est introduite dans un tube de quartz maintenu à 720° C dans un four électrique, dont l'alimentation est réglée par un bilame. Ce tube de quartz, qui peut être alimenté en différents gaz, se termine par une pointe effilée, plongeant dans un petit barboteur; le capillaire permet d'absorber facilement l'activité dans un faible volume de solution (jusqu'à 0,5 cm³), mais la circulation des gaz nécessite une légère surpression (environ 1 cm de mercure); le débit de gaz est alors voisin de 2 l/h.

La marche des opérations est la suivante : l'appareil ayant été préalablement purgé par l'azote, un courant d'hydrogène purifié et desséché sur P_2O_5 est alors maintenu pendant 1 h; les gaz sont reçus dans 2 cm³ d'eau de brome, qui retiennent le ^{35}S pur. Puis, pour éviter tout risque de combinaison violente, l'appareil est à nouveau balayé par l'azote, et le chlore est introduit dans le tube de quartz en manœuvrant un robinet à deux voies; le ^{32}P, alors extrait, est arrêté par un barboteur contenant 2 cm³ d'eau distillée; cette dernière opération ne se fait avec un bon rendement que si l'on évite l'oxydation du phosphore à l'état d'ion PO_4^{---} très difficile à chlorurer : pour cela aucune rentrée d'air dans l'appareil n'est permise et le Cl_2 est saturé de CCl_4 qui élimine toute trace d'oxygène.

Les activités, mesurées dans les sels initial et final et dans les barboteurs, sont rendues parfaitement comparables en ajoutant des quantités d'entraîneur toujours identiques et en précipitant le ^{35}S à l'état de SO_4Ba et le ^{32}P en PO_4MgNH_4, transformé par calcination en $P_2O_7Mg_2$. Ces précipités sont déposés en couches régulières dans des cuvettes d'aluminium et les activités sont mesurées dans des conditions de géométrie identiques; les rendements calculés sont portés sur le tableau.

	^{35}S,		^{32}P.	
	imp/mn.	%.	imp/mn.	%.
Activité initiale	115 000	–	6 000	–
Extraite par H_2 (1 h)	110 000	95,2	∼ 23	∼ 0,5
Extraite par Cl_2 (3 h 30 mn)	2 000	1,8	5 100	85
Activité résiduaire	145	0,1	630	10,5

(²) W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 4042.

On voit que le procédé est intéressant pour le ^{35}S puisque au bout de 1 heure, le rendement d'extraction atteint 95 %, la source obtenue étant exempte de ^{32}P à 1/10 000e près. La quantité de ClNa entraînée par sublimation n'est pas pondérable; elle a pu être évaluée grâce à la radioactivité de ^{24}Na; connaissant l'activité spécifique du sel on a trouvé environ 10^{-7} g.

Pour le ^{32}P, la méthode est moins avantageuse, surtout en raison de la faible section efficace relative de la réaction $^{35}Cl\,(n, \alpha)\,^{32}P$.

Pour conclure, nous avons mis au point un procédé très simple de séparation de ^{35}S qui a l'avantage d'utiliser une cible solide et de conduire directement au radioélément pur. Cette méthode doit être applicable à d'autres réactions nucléaires apportant un changement de numéro atomique; étant rapide, elle permet d'envisager la séparation de radioéléments à période courte.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de l'action de l'ammoniaque, influence de la concentration des réactifs.* Note de M. **Robert Sauterey**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons poursuivi l'étude de l'action de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle, en solution aqueuse, dans les conditions où cette réaction est du deuxième ordre, en faisant varier la concentration des réactifs. On constate que la constante de vitesse varie avec ces concentrations et que la réaction présente certains caractères des réactions du premier ordre.

Nous avons poursuivi l'étude de la réaction de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle pour en établir le mécanisme (1), (2). Nous avons déterminé précédemment que dans des milieux tamponnés, la réaction est du deuxième ordre.

En nous plaçant dans ces conditions, nous pouvons étudier l'influence des différents facteurs.

Dans la présente Note, nous étudions l'influence des concentrations de l'ammoniaque et de l'acétate d'éthyle. Nous tamponnons les solutions étudiées par du chlorure d'ammonium, de façon à travailler toujours au même pH. Nous avons choisi de travailler au voisinage du point de demi-neutralisation de l'ammoniaque, le pouvoir tampon étant maximum dans ce domaine.

La méthode expérimentale a été définie précédemment, et nous avons toujours travaillé à la température constante de 25°.

Nous avons fait varier les concentrations d'ammoniaque et d'acétate d'éthyle de 2/5e à 1/40e de molécules-gramme par litre en faisant les différentes combinaisons de concentration des réactifs. Nous maintenons le pH constant en ajoutant une quantité de chlorure d'ammonium telle que la concentration en chlorure soit égale à la concentration en ammoniaque. Dans ce domaine de

(1) R. Sauterey, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 990.
(2) R. Sauterey, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1018.

concentration, nous pouvons admettre que les activités restent pratiquement constantes et que le pH reste constant dans toutes les séries de mesures et égal à 9,3. Nous avons été limités dans les séries de mesures car lorsque l'on met un très grand excès d'ammoniaque les dosages perdent beaucoup de leur précision.

Dans toutes ces expériences, nous vérifions les résultats antérieurs, la réaction se présente comme une réaction du deuxième ordre. La détermination des constantes de vitesse bimoléculaires a été effectuée en utilisant les formules classiques :

$K_2 = (1/at)(x/a - x)$ dans le cas des expériences ou les deux réactifs ont la même concentration;

$K_2 = [1/t(b - a)] \operatorname{Log} a(b - x)/b(a - x)$ dans les cas où les concentrations sont différentes, les différentes lettres ayant la signification habituelle.

Dans le tableau à double entrée ci-dessous, nous donnons les valeurs de ces constantes de vitesse, les concentrations en ammoniaque sont indiquées horizontalement, celles en acétate d'éthyle le sont verticalement.

Ester $[NH_3]$........	2/5.	1/5.	1/10.	1/20.	1/40.
2/5.............	50	55	90	155	230
1/5.............	57	72	100	170	270
1/10...........	85	105	140	210	315
1/20...........	–	175	200	270	400
1/40...........	–	–	–	395	550

Nous constatons sur ce tableau :

La constante de vitesse varie considérablement avec la concentration des réactifs.

A la précision des mesures, nous pouvons considérer que ce tableau est symétrique par rapport à sa diagonale, ce qui indique que les concentrations en ammoniaque et en ester jouent des rôles identiques dans la réaction.

Suivant les parallèles à la diagonale, nous constatons que la constante de vitesse varie régulièrement; elle double sensiblement lorsque la concentration des deux réactifs est divisée par deux. Ceci se manifeste, lorsque l'on étudie ces réactions par le fait que la concentration relative de l'ester et de l'ammoniaque étant constante, le rendement de la réaction est le même aux mêmes temps de réaction.

Nous donnons ci-après les rendements pour les expériences concernant la diagonale-concentration équimoléculaire des réactifs. On constate que la règle indiquée ci-dessus n'est plus valable lorsque la concentration devient importante (2/5e de molécule par litre) mais nous sommes limités par la solubilité de l'ester pour poursuivre l'étude vers les fortes concentrations.

Temps (h)	1.	2.	5.	8.
% d'amide formée.				
$[NH_3]$ = 2/5	2,1	4	9,15	14,2
» 1/5	1,53	2,8	5,6	9,2
» 1/10	1,55	2,85	5,7	9,3
» 1/20	1,48	2,9	5,5	9,4
» 1/40	1,6	2,8	5,85	9,4

Cette constance du rendement lorsque la concentration varie est un des caractères des réactions monomoléculaires.

La réaction présente donc un double caractère suivant la façon dont on l'étudie :

si l'on suit le cours d'une réaction en fonction du temps, à pH constant, la réaction est bimoléculaire;

si l'on étudie le rendement de la réaction pour un temps de réaction déterminé, en fonction de la dilution, la réaction se présente comme une réaction du premier ordre,

Le mécanisme de la réaction devra permettre d'expliquer ces deux aspects.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Sur la contamination des échantillons dans le microanalyseur à sonde électronique.* Note de MM. **Raymond Castaing** et **Jacques Descamps**, présentée par M. Maurice Roy.

Nous décrivons divers aspects observés lors du bombardement intense et prolongé d'une surface métallique par un faisceau d'électrons, et tentons de les interpréter par analyse du mécanisme de la contamination. Une méthode nouvelle de balayage des vapeurs organiques avoisinant l'échantillon permet de réduire considérablement la vitesse de formation du dépôt.

Un échantillon soumis à un bombardement électronique dans un appareil à vide entretenu se recouvre progressivement d'une couche de « contamination » due à la polymérisation sous l'action du faisceau de matières organiques adsorbées sur la surface; Ennos (1) a montré que ces molécules se condensent directement sur l'échantillon à partir de vapeurs subsistant dans l'enceinte. Nous avons étudié ce phénomène dans le microanalyseur à sonde électronique (2) où un faisceau de tension 30 kV est concentré sur une petite surface de l'échantillon, et avons obtenu les résultats suivants :

1. La vitesse de contamination dépend beaucoup de la nature du corps bombardé; elle décroît, sous des conditions de bombardement identiques, quand on passe du cuivre au zinc, puis au chrome; on pourrait interpréter ce résultat par de simples considérations thermiques.

2. Considérons l'aspect représenté sur la figure 1 *a*; il correspond à l'impact sur une surface de zinc, pendant 5 mn, d'une sonde électronique

(1) *British J. Appli. Phys.*, 4, 1953, p. 101-106.

(2) R. Castaing, *Thèse de Doctorat* (*Publication O.N.E.R.A.*, n° 55).

de diamètre 7 μ et de densité uniforme 2,5 A/cm². La partie centrale est totalement dépourvue de contamination ([3]), ce qui pourrait s'interpréter par le fait que le centre de la région bombardée est à température relativement élevée. Mais élevons encore la température de cette partie centrale en augmentant le diamètre de la sonde tout en conservant sa densité électronique : nous obtenons maintenant une contamination importante au centre de la région bombardée (*fig.* 1 *b*). La simple hypothèse de la condensation ([1]) semble impuissante à expliquer le phénomène.

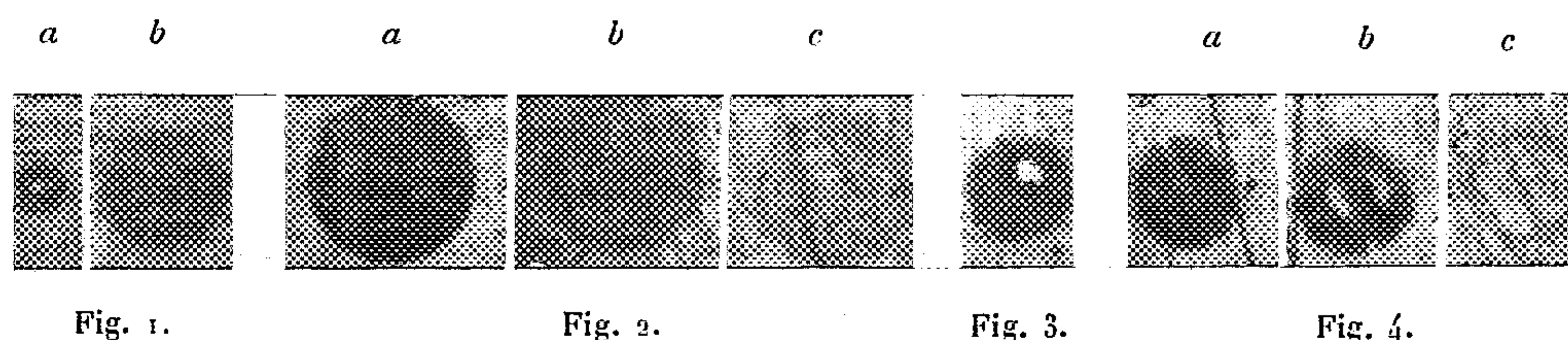


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Si l'on admet par contre que la région bombardée est alimentée par migration par des molécules préalablement condensées sur l'ensemble de la surface, on peut concevoir que, dans le cas *b*, la température étant en tout point plus élevée que dans le cas *a*, la vitesse de migration des molécules est plus importante; d'où une forte contamination jusque dans la partie centrale. Dans le cas *a*, par contre, les molécules, arrivant plus lentement par migration, seraient « fixées » par les portions marginales du faisceau avant d'atteindre la partie centrale.

3. La vitesse de contamination peut être considérablement réduite par un balayage des vapeurs organiques avoisinant la surface de l'échantillon. Un jet d'air à basse pression est amené par un tube métallique sur la région bombardée, le débit gazeux étant réglé de telle manière qu'un vide suffisant puisse être maintenu dans l'enceinte de l'appareil. La figure 2 montre l'aspect obtenu sur une surface de zinc après bombardement de 10 mn (diamètre de la sonde, 27 μ; densité, 0,007 A/cm²) :

a. sans balayage gazeux; *b.* avec un débit d'air de 0,014 mg/s; *c.* avec un débit d'air de 0,025 mg/s.

4. *Le bombardement électronique peut dans certaines conditions amener le nettoyage d'une surface préalablement contaminée.* — Une tache de contamination analogue à celle de la figure 2 *a* a été soumise localement, pendant 4 mn, à un nouveau bombardement (densité, 1,5 A/cm²; diamètre 6 μ), l'apport de matières organiques étant ralenti par un balayage gazeux. On observe dans ce cas la disparition ([3]), au centre de la région bom-

([3]) Ceci a pu être vérifié par un examen effectué par M. G. NOMARSKI au moyen de son interféromètre à deux ondes polarisées, décrit par G. NOMARSKI, et A. R. WEILL, *Bull. Soc. Fr. Min. et Crist.* (numéro spécial du 75e anniversaire).

bardée, de la contamination préexistante, au prix d'une contamination supplémentaire des parties marginales (*fig.* 3). Le processus de ce nettoyage n'est pas absolument clair. Nous avons pu observer dans certains cas un écaillage et un arrachement progressif du film de contamination, peut-être sous l'action de répulsions électrostatiques. Le balayage gazeux n'est pas indispensable à cette opération de nettoyage, mais l'aide considérablement. Nous voyons ainsi apparaître la possibilité d'expliquer les effets observés par un mécanisme d'équilibre entre deux processus inverses : contamination et nettoyage; la modification de certains facteurs peut rendre prédominant l'un ou l'autre de ces processus. Considérons par exemple les figures 4 *a*, 4 *b*, 4 *c*; elles correspondent au bombardement, pendant 5 mn, d'une surface de zinc par une sonde de diamètre 19 μ et de densité 0,4 A/cm^2, très affaiblie sur un diamètre par l'ombre d'un fil placé dans le faisceau avant les lentilles réductrices. Dans la figure 4 *a*. obtenue sans balayage gazeux, les parties soumises à un bombardement intense sont fortement contaminées. Dans les figures 4 *b* et 4 *c*, obtenues respectivement avec des débits gazeux de 0,006 et 0,025 mg/s, nous assistons à une inversion progressive de l'aspect : seules les régions faiblement bombardées par des électrons diffusés sont contaminées sur la figure 4 *c*. En somme, lorsque l'apport de matières organiques est important (cas des figures 1 *b* et 4 *a*), les parties soumises à un bombardement intense sont plus contaminées que les régions faiblement bombardées, Par contre, si l'apport de matières organiques est limité, c'est le nettoyage qui prédomine dans les parties intenses du faisceau et seules sont contaminées les régions faiblement bombardées.

La méthode proposée de balayage des vapeurs permet dans le microanalyseur de supprimer pratiquement la contamination pendant l'analyse et de la rétablir à volonté pour une localisation exacte du point d'impact de la sonde. Son usage pourrait être aisément généralisé; un débit d'air de 0,025 mg/s permet le maintien d'un vide de 10^{-2} mm Hg dans l'enceinte pour une vitesse de pompage secondaire de 150 l/s.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une méthode électrolytique de production des figures de corrosion sur la solution solide cuivre-zinc alpha*. Note (*) de M. **Pierre-A. Jacquet**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Pour produire des figures de corrosion de taille appréciable et bien isolées sur les grains de la solution solide cuivre-zinc à 65-70 % de cuivre, il suffit de porter à $50° \pm 2°$ la solution d'hyposulfite de sodium à 0,2 % déjà utilisée pour révéler les traces de déformation plastique et la polygonisation. Le spécimen placé horizontalement est attaqué sous 20-30 mA/cm^2.

(*) Séance du 29 mars 1954.



Fig. 1.

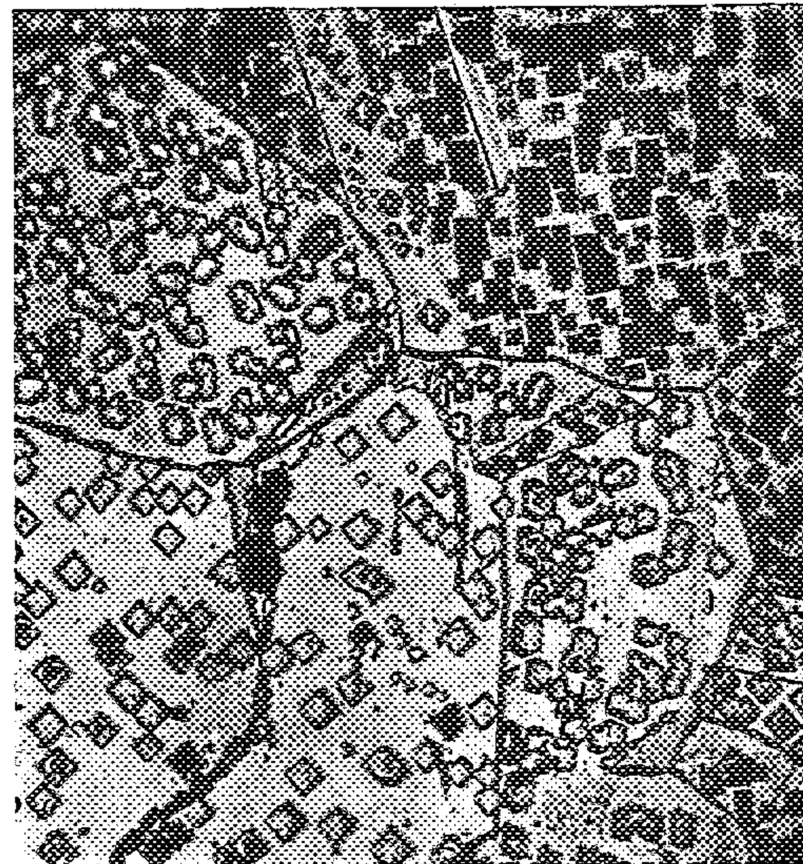


Fig. 2.

Fig. 1. — Attaque anodique 40 secondes (G = 400).

Fig. 2. — Même champ après une deuxième attaque de 40 secondes (G = 400).



Fig. 3.

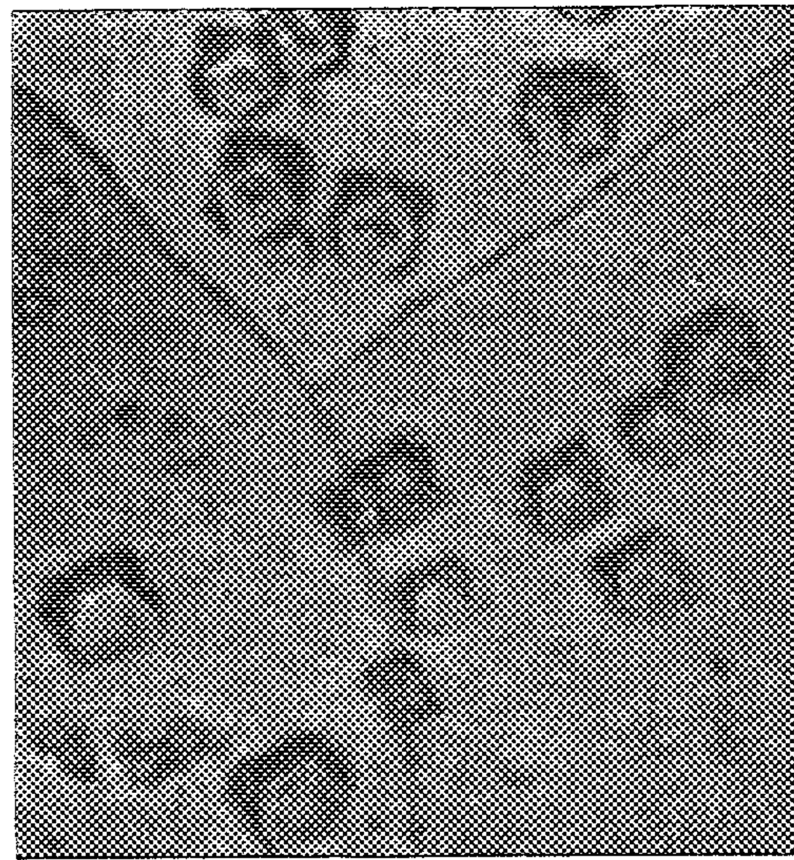


Fig. 4.

Fig. 3. — Deux attaques anodiques de 40 secondes après une très légère déformation. Les microdomaines d'attaque sélective sur les glissements sont beaucoup moins nets que dans le cas de l'attaque à $t = 15\text{-}20^\circ$ (G = 1000).

Fig. 4. — Attaque de 120 secondes (G = 1000).

Connue depuis longtemps, l'application des figures de corrosion à la métallographie ([1]) a donné lieu récemment à des développements intéressants, dus pour une large part à l'emploi du polissage électrolytique pour l'obtention de surfaces lisses, brillantes et structuralement bien définies. Toutefois, ces développements ont concerné surtout l'aluminium et ses alliages ([2]), et il nous a paru désirable de les étendre aux métaux cuivreux pour lesquels les réactifs habituels ne donnent pas facilement des résultats satisfaisants, car ils provoquent une attaque générale difficile à graduer. On obtient alors des aspects caractéristiques de l'orientation de chacun des grains, d'où la possibilité de déterminer ces orientations par les procédés optiques habituels ([3]), mais inutilisables pour l'observation micrographique qui exige des figures de corrosion bien séparées et à contour géométrique net.

Avec la solution solide cuivre-zinc polycristalline titrant 65 à 70 % de cuivre, d'excellents résultats sont obtenus en modifiant la technique qui nous a permis de révéler les localisations de certaines dislocations sous forme de microdomaines de dissolution sélective mesurant au maximum 0,5 μ ([4]).

Pour former des figures de corrosion visibles sous les grossissements moyens, il suffit de porter le réactif (solution d'hyposulfite de sodium à 0,2 %) à une température de l'ordre de 50°. Elles apparaissent alors aussi bien sur les grains de recristallisation que sur ceux légèrement déformés ou à un stade quelconque de la polygonisation, c'est-à-dire qu'elles ne sont plus ici en relation avec les rassemblements de dislocations dans le réseau.

Le mode opératoire recommandé est le suivant. Le spécimen poli électrolytiquement est placé en position horizontale à 10-15 mm sous la cathode, et le tout est immergé dans l'électrolyte maintenu à 50°. La densité de courant n'est pas très critique, sa valeur moyenne étant comprise entre 20 et 30 mA/cm² de surface à attaquer. La durée de l'électrolyse influe à la fois sur le nombre et sur la taille des figures de corrosion (*fig.* 1 et 2) dont l'observation exige la dissolution, dans ClH concentré, du film de sulfure coloré qui se forme simultanément et traduit une dissolution générale de l'alliage.

Les figures 3 et 4 donnent l'aspect typique obtenu avec un laiton 67/33 : sur les faces (100) les figures de corrosion sont des carrés plans, mais sur toutes les autres faces elles ont une forme dérivée de l'octaèdre, avec une profondeur de l'ordre de 1 à 2 μ.

([1]) A. Portevin, *Rev. Métallurgie*, 20, 1923, p. 381.

([2]) P. Lacombe et L. Beaujard, *J. Inst. Metals*, 74, 1947, p. 1; J. Herenguel, *Rev. Métallurgie*, 45, 1948, p. 505; 46, 1949, p. 309; G. E. G. Tucker et P. C. Murphy, *J. Inst. Metals*, 81, 1953, p. 235.

([3]) C. S. Barrett et L. H. Levenson, *Trans. A. I. M. E.*, 137, 1940, p. 76; C. R. Rowland, *J. Scient. Instr.*, 28, 1951, p. 61.

([4]) P.-A. Jacquet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1248 et 1332.

THERMOCHIMIE. — *Appareil d'analyse enthalpique différentielle.* Note de M. **Charles Eyraud**, transmise par M. Paul Pascal.

On sait que l'analyse thermique, utilisée pour la première fois par Le Chatelier ([1]), a donné naissance à une technique très avancée dont la forme définitive — l'analyse thermique différentielle — a été décrite par Austen ([2]), Burgess ([3]) et Walach ([4]). Elle permet de mettre en évidence un changement d'état (fusion), une déshydratation, une décarboxylation, une oxydation, une transformation du premier ordre ou même du second ordre ([5]) d'un corps solide soumis à un traitement thermique. Le traitement, en général, une montée linéaire de la température, est appliqué à la fois à l'échantillon et à un étalon ne subissant aucune transformation dans les conditions de l'expérience. Si l'on trace la courbe représentant la différence de température entre l'échantillon et l'étalon en fonction de la température de l'ensemble, chaque transformation de phase se traduit par un pic positif ou négatif suivant le signe de l'enthalpie de réaction. Cette méthode a été extrêmement féconde pour mettre en évidence des transformations en phase solide, principalement celles qui se produisent en phase solide homogène à température élevée, difficilement accessibles par d'autres méthodes. Malheureusement, bien que certaines tentatives aient été faites pour chiffrer la thermicité de la réaction à partir d'une courbe $T/\Delta T$ ([6]), il est bien évident que cette méthode ne peut prétendre déterminer une chaleur latente sans faire intervenir des hypothèses difficilement contrôlables et des calculs peu rigoureux.

Nous avons mis au point et expérimenté une technique nouvelle qui permet de tracer directement une courbe de la puissance différentielle en fonction du temps, dont l'intégrale chiffre immédiatement l'énergie ou thermicité de la réaction. Pour ce faire, l'échantillon, ainsi que la substance étalon, sont rendus conducteurs de l'électricité par addition d'une quantité convenable et connue d'une substance conductrice du courant, chimiquement inerte dans les conditions de l'expérience. Au cours de nos essais sur l'alumine et les hydrates d'alumine, le graphite s'est montré convenable. L'échantillon et l'étalon, bourrés dans deux tubes en feuille de mica très mince, sont glissés côte à côte dans un bloc chauffant à température uni-

---

([1]) *Bull. Soc. Fr. Min.*, 10, 1887, p. 204-211.

([2]) *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 35, 1899.

([3]) *U. S. Bur. of Standard Bull.*, 5, 1908-1909, p. 199-225.

([4]) *Comptes rendus*, 158, 1913, p. 48.

([5]) Sykes, *Proc. Roy. Soc.*, 148, 1935, p. 422.

([6]) Kerr et Kulp, *The American Mineralogist*, 33, n°s 7-8, 1948, p. 387-419.

forme. Au cours de la montée de température de l'ensemble, on envoie dans l'une ou l'autre des cellules conductrices l'appoint d'énergie électrique nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre l'échantillon et l'étalon. Les fils du thermocouple différentiel sont placés à angle droit des lignes de courant électrique de chauffage afin qu'ils ne participent pas à la conduction électrique. D'autre part, le courant de chauffage doit être alternatif pour que toute fuite électrique dans le circuit du couple soit sans influence sur l'indication du galvanomètre de température différentielle. Le courant est ajusté de manière continue par alternostat pour maintenir le galvanomètre au zéro. Ainsi, au moyen d'un wattmètre et d'un chronomètre on peut décrire la courbe de puissance en fonction du temps, dont l'intégrale fournit l'enthalpie de la transformation. Outre ce renseignement précieux, que l'analyse thermique différentielle ne permet pas d'atteindre, cette nouvelle technique a un autre avantage important. Le milieu réactionnel, bon conducteur de l'électricité, est en même temps bon conducteur de la chaleur. Le gradient de température dans la masse reste faible, la vitesse de transformation n'est plus déterminée par la conduction thermique qui, dans l'analyse thermique différentielle, est souvent le phénomène le plus lent. Il devient ainsi possible d'isoler des réactions successives se produisant dans des intervalles de température voisins. En outre, la réaction chimique, ainsi que l'apport d'énergie électrique, ont l'avantage de se produire de manière homogène.

Comme nous le verrons dans une prochaine publication, cette nouvelle technique rend possible la détermination, très précise de la chaleur de transformation de phases solides, dans le cas de réactions jusque-là inaccessibles à la calorimétrie.

ÉLECTROCHIMIE. — *Empoisonnement d'une électrode de platine platiné par de petites quantités de cadmium déposé électrolytiquement.* Note (*) de M. **Maurice Bonnemay**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une Note précédente, il a été rendu compte des perturbations apportées au comportement d'une électrode à hydrogène par la présence, à la surface du platine, de diverses substances : chlore, zinc, Pb, déposées électrolytiquement, en faibles quantités.

L'empoisonnement provoqué est décelé grâce à la déformation subie par la courbe intensité-potentiel (repéré par rapport à un élément de référence) qui correspond à cette électrode, laquelle fonctionne comme cathode dans un bain d'acide chlorhydrique dilué. On a observé la variation

(*) Séance du 29 mars 1954.

de ce potentiel à intensité constante pour diverses quantités de poison fixées et pour différents modes de fixation.

Dans la présente Note, on se propose de rendre compte de l'action du cadmium. Ce métal était déposé à partir d'un bain contenant :



$$SO_4Cd = 256 \text{ g/l}, \qquad SO_4H_2 = 14,4 \text{ g/l}$$

dans ces conditions, et pour de faibles densités de courant, on peut déposer le cadmium avec un rendement voisin de 100 %.

Les facteurs d'empoisonnement sont les suivants : intensité d'empoisonnement, durée d'empoisonnement, température, potentiel de l'électrode en cours d'empoisonnement. Après l'opération d'empoisonnement, l'électrode était placée dans une solution d'acide chlorhydrique dilué et fonctionnait comme cathode sous courant d'hydrogène à la pression de 1 atm. On traçait alors la courbe de surtension.

Les résultats expérimentaux peuvent se résumer comme suit :

L'effet de température est nul.

Le décalage, à intensité constante du potentiel de l'électrode empoisonnée, augmente quand on augmente la durée de l'opération d'empoisonnement, l'intensité débitée au cours de cette opération restant fixe. Cependant, on observe une saturation à partir d'un certain temps. En d'autres termes l'empoisonnement augmente avec la quantité de cadmium fixée de plus en plus lentement et en tendant vers une limite.

Quand on dépose le cadmium pendant un temps fixe, mais en augmentant l'intensité, on observe un résultat qualitativement semblable mais le palier obtenu n'est pas le même.

Autrement dit, le décalage de la courbe potentiel-courant de l'électrode ne dépend pas uniquement de la quantité de cadmium fixée.

Le contrôle du potentiel au cours de l'opération d'empoisonnement permet de se rendre compte que celui-ci dépend de l'intensité et que si, en utilisant des solutions de sel de cadmium de concentrations différentes, on réalise des empoisonnements en utilisant les mêmes quantités d'électricité sous un même potentiel cathodique, alors le décalage est le même quelles que soient les intensités et les durées de cadmiage.

Ce fait était déjà apparu dans les études précédentes. Il est particulièrement net dans le cas présent. Il peut n'être dû qu'à une variation du rendement de l'opération d'électrolyse. Cependant cela semble assez peu vraisemblable dans le cas présent.

Quoiqu'il en soit, les résultats qui viennent d'être exposés semblent pouvoir se résumer en disant que le décalage à intensité constante entre les courbes intensité-potentiel d'une électrode saine et d'une électrode empoisonnée à l'aide de cadmium, ne dépend que du travail électrique utilisé au cours de l'empoisonnement.

POLAROGRAPHIE. — *Dosage polarographique des cyclanones monochlorées.*
Note de M. **Jean-Charles Pariaud** et Mlle **Claude Perruche**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le groupement carbonyle des cétones est difficilement réductible; en particulier la réduction à la cathode de mercure d'un polarographe correspond à un potentiel de demi-vague élevé en valeur absolue. La proximité d'un groupement électronégatif tel qu'un autre C=O, NO_2, Cl, peut faciliter cette réduction. A l'inverse, la présence d'un C=O peut rendre plus facile la réduction d'un substituant voisin. On a ainsi été amenés à étudier la réduction polarographique des cétones chlorées.

Monochlorocyclopentanone. — La réduction pouvait avoir lieu sur le groupement carbonyle ou sur l'halogène. En fait nous n'avons observé qu'une seule vague dans les conditions opératoires utilisées.

Nous avons étudié en premier lieu, la variation du potentiel de demi-palier ainsi que du courant de diffusion pour une concentration donnée (1 mM/l) avec le pH dans différents milieux tamponnés. Aux pH franchement acides (HCl + KCl) on observe un départ de vague autour de — 1 V. La fin de la vague n'est pas observée à cause de la décharge des ions H^+ du support. Si l'on augmente le pH, en utilisant les mélanges tampons de Sörensen, les polarogrammes conservent la même allure jusqu'à pH 4-5. Les vagues propres au support et au dérivé chloré semblent se séparer, mais la longueur du palier est difficilement mesurable. Lorsqu'on passe aux milieux tamponnés neutres ou alcalins, la vague devient très nette, mais l'atome de chlore qui possède une grande mobilité due au voisinage du C=O est alors déplacé, il y a hydrolyse. La longueur de la vague pour une même concentration est une fonction inverse du temps. Le phénomène est d'autant plus rapide que le pH est plus élevé. A pH 7 la vague disparaît après 12 h, en solution potassique assez concentrée la vague n'apparaît plus. Nous avons vérifié que la disparition de la vague était bien due à l'hydrolyse en effectuant un dosage de chlorure.

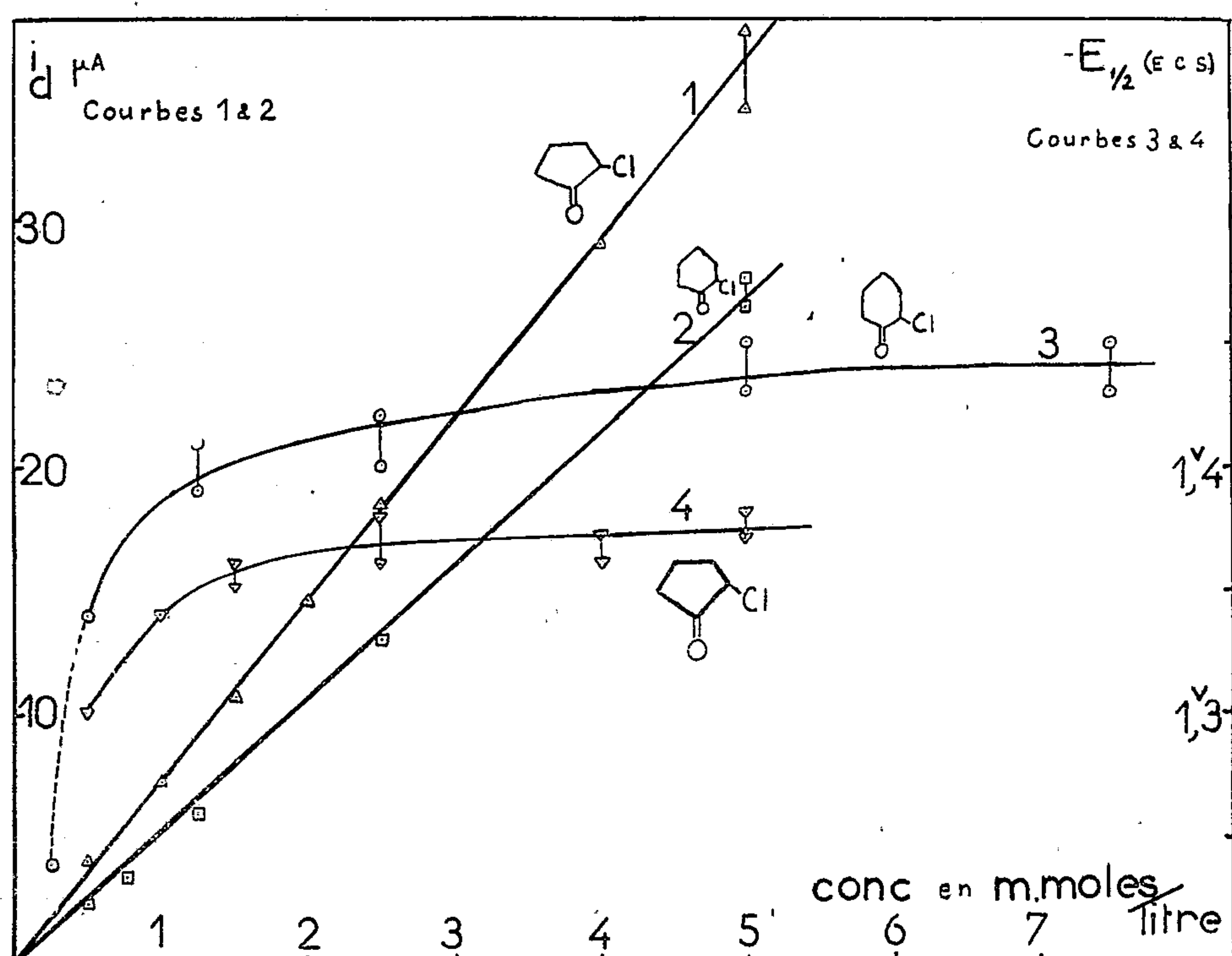
Ce résultat permet d'affirmer que le phénomène apparaissant à la goutte de mercure est dû à la réduction de Cl et non de C=O.

En milieu non tamponné, dans KCl N/10 comme support, les courbes sont très bonnes, le courant de diffusion et le potentiel de demi-palier ne varient plus avec le temps. C'est le milieu que nous avons adopté pour tracer les courbes d'étalonnage donnant la variation du courant de diffusion avec la concentration. La courbe $i_d = f(c)$ est une droite passant par l'origine. Le potentiel de demi-palier diminue légèrement avec la concentration (courbes 1 et 4).

Solutions utilisées : chlorocyclopentanone 10^{-2} à 10^{-4} M dans H_2O KCl : N/10, gélatine 10^{-3}, thymol 10^{-6}

$$m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} = 2,52 \qquad \frac{i_d}{C} = 7,4 \qquad \frac{i_d}{Cm^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}}} = 2,93 \qquad E_{\frac{1}{2}} \# 1,35 \text{ V}.$$

Monochlorocyclohexanone. — Les résultats sont analogues, l'atome de chlore est encore plus mobile, par conséquent l'hydrolyse en milieu alcalin est encore plus rapide ; le dosage n'est donc pas possible dans cette zone de pH. En milieu



tamponné acide la vague de la chlorocyclohexanone est incomplète. Nous avons donc opéré en milieu non tamponné, employant comme support KCl N/100 + gélatine 10^{-3} + thymol 10^{-6}, dans un intervalle de concentration allant de 10^{-2} à 10^{-4} mole au litre.

$$m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} = 2,85 ; \qquad \frac{i_d}{C} = 5,3 ; \qquad \frac{i_d}{Cm^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}}} = 1,86$$

$$E_{\frac{1}{2}} = -1,45 \text{ volt (E. C. S.) pour } 10^{-3} < c < 10^{-2}.$$

Le potentiel de demi-vague diminue ensuite rapidement avec la concentration (*fig.* courbes 2 et 3).

Dans les deux cas la réduction se fait avec deux électrons. Or si nous traçons

les courbes $E = f(\log i/i_d - i)$, nous obtenons des droites correspondant à l'équation

$$E = E_{\frac{1}{2}} - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{i}{i_d - i}.$$

La pente obtenue ne correspond pas à un nombre entier d'électrons. Il n'est pas possible de calculer n d'après l'équation d'Ilkovic, le coefficient de diffusion étant également inconnu. La réaction n'est certainement pas réversible.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Domaines d'inflammabilité de mélanges binaires à base de protoxyde d'azote, à pression égale ou inférieure à la pression atmosphérique.* Note de MM. **Guy Pannetier** et **Adrien Sicard**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons déterminé les domaines d'inflammabilité de mélanges binaires de différents gaz combustibles (hydrogène, méthane, propane, propylène, butane) et de protoxyde d'azote pour une propagation ascendante de la flamme dans un tube de 25 mm de diamètre intérieur et de 1 m de longueur. La mise à feu se fait par un train d'étincelles, identique à chaque essai, jaillissant entre deux électrodes de tungstène distantes de 5 mm.

Les principaux résultats sont les suivants :

	Limite		Pression minimum.
	inférieure.	supérieure.	
Butane (%)....	1,8	21	4,8 cm de Hg pour 8,5 % de butane
Propane (%)...	2,3	24,8	4 » » 10 de propane
Méthane (%)...	4	40,2	4,4 » » 13 de méthane
Propylène (%)...	1,8	26,6	3,8 » » 10 de propylène
Hydrogène (%).	5,8	86,2	2,8 » » 28 d'hydrogène

Toutes les courbes limitant les domaines d'inflammabilité des hydrocarbures saturés : méthane, propane, butane, présentent la même allure générale avec deux points de rebroussement A et B (*fig.* 1). La flamme dont la vitesse de propagation est toujours très rapide, change de teinte aux environs de ces points de rebroussement : bleue mauve jusqu'à A, elle devient progressivement blanche entre A et B puis blanche jaunâtre au delà de B. En outre, nous observons : aux faibles concentrations en combustible, une formation abondante de vapeurs nitreuses; aux fortes concentrations, surtout pour le propane et le butane, un abondant dépôt de carbone.

L'examen comparatif des différentes courbes limitant les domaines d'inflammabilité des hydrocarbures saturés avec le protoxyde d'azote et l'analyse spectrale des combustions correspondantes, nous permet de conclure à :

1° La similitude cinétique de ces combustions;

2° La décomposition de chacun de ces diagrammes en trois parties différentes, correspondant chacune à un processus réactionnel différent.

La courbe d'inflammabilité du propylène (*fig.* 2) présente une allure générale semblable à celle du propane. Toutefois, il n'apparaît plus qu'un seul point de rebroussement. La flamme, toujours très rapide, passe aux environs de ce point, du blanc au jaune orangé. La présence de vapeurs nitreuses aux faibles concentrations, et le dépôt de carbone aux fortes concentrations ont lieu comme précédemment.

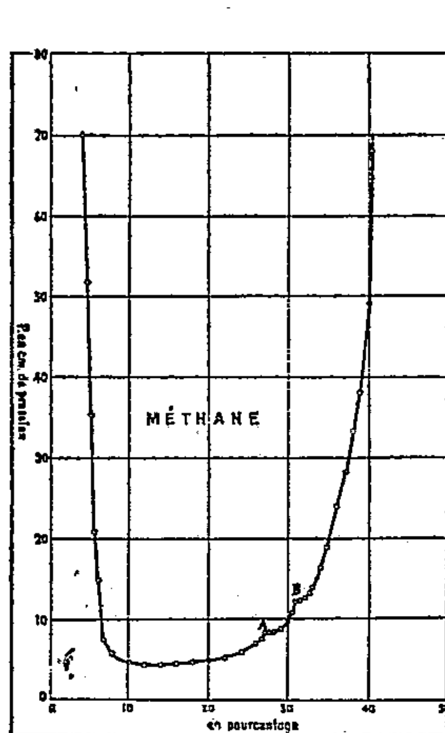


Fig. 1.

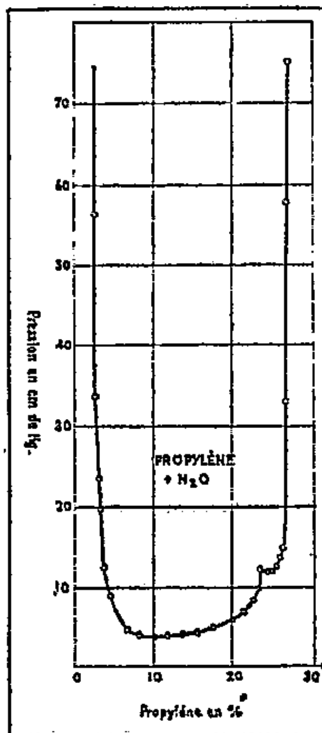


Fig. 2.

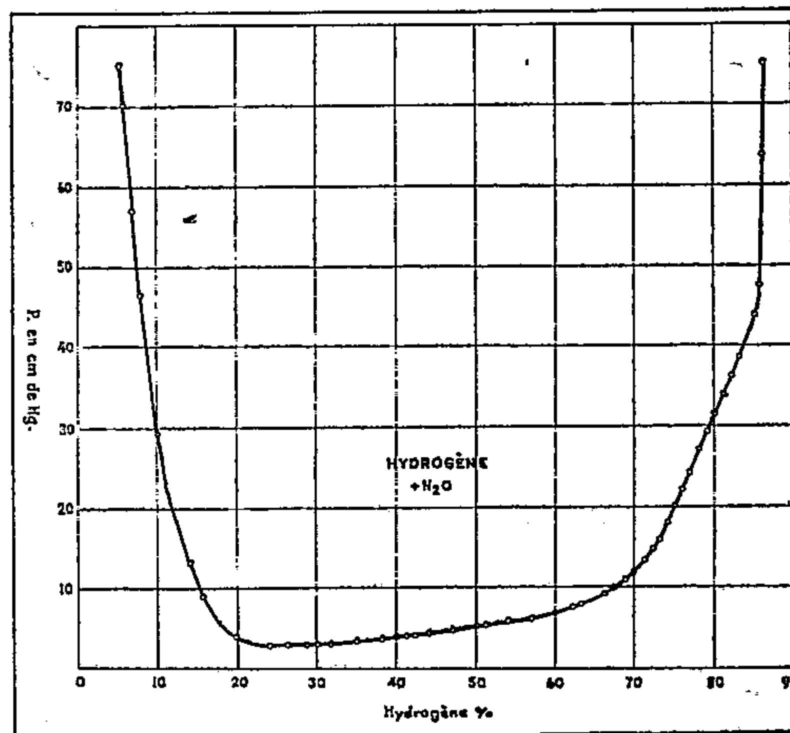


Fig. 3.

Pour l'hydrogène, l'allure de la courbe (*fig.* 3), est entièrement différente des précédentes. La flamme, de vitesse toujours très élevée, passe du jaune rougeâtre aux faibles concentrations en hydrogène, au blanc vers 50 %, puis au bleu très clair, à la limite supérieure.

Nous observons encore, comme précédemment, une abondante formation de vapeurs nitreuses aux faibles concentrations en combustible.

Celle-ci ne semble donc pas liée aux mécanismes propres de combustion des hydrocarbures. Elle exclut toute réaction faisant intervenir des radicaux hydrocarbonés, C_2CH par exemple. Elle semble faire appel à la seule dissociation thermique du protoxyde d'azote quand l'excès de ce dernier est traversé par le front de flamme. Tous ces résultats semblent parfaitement compatibles avec le mécanisme cinétique $N_2O \rightarrow NO + \ldots$ d'intervention du protoxyde d'azote dans la combustion, que nous avions suggéré dans une Note précédente ([1]).

Les résultats précédemment exposés ne représentent qu'un résumé succinct des différents travaux effectués. Ces derniers feront ultérieurement l'objet d'une publication détaillée.

([1]) G. Pannetier et A. Sicard, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1411.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Rectification au texte d'une Note antérieure* ([1]). Note (*) de M. **Panos Grammaticakis** et Mlle **Janine Chauvelier**, présentée par M. Marcel Delépine.

La Note à rectifier concerne l'absorption ultraviolette des composés éthyléniques et acétyléniques. A l'avant-dernier paragraphe de la deuxième page, les auteurs ont écrit par erreur batho- et hyper-chrome, au lieu de hypso- et hypo-chrome.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'hydroxy-3 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2*. Note (*) de M. **Jean Bourdon**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Description de l'hydroxy-3 diphényl-9.10anthraquinone-1.2, spécimen exceptionnel d'orthoquinone avec un hydroxyle phénolique contigu; établissement de sa structure; étude de quelques-unes de ses propriétés chimiques.

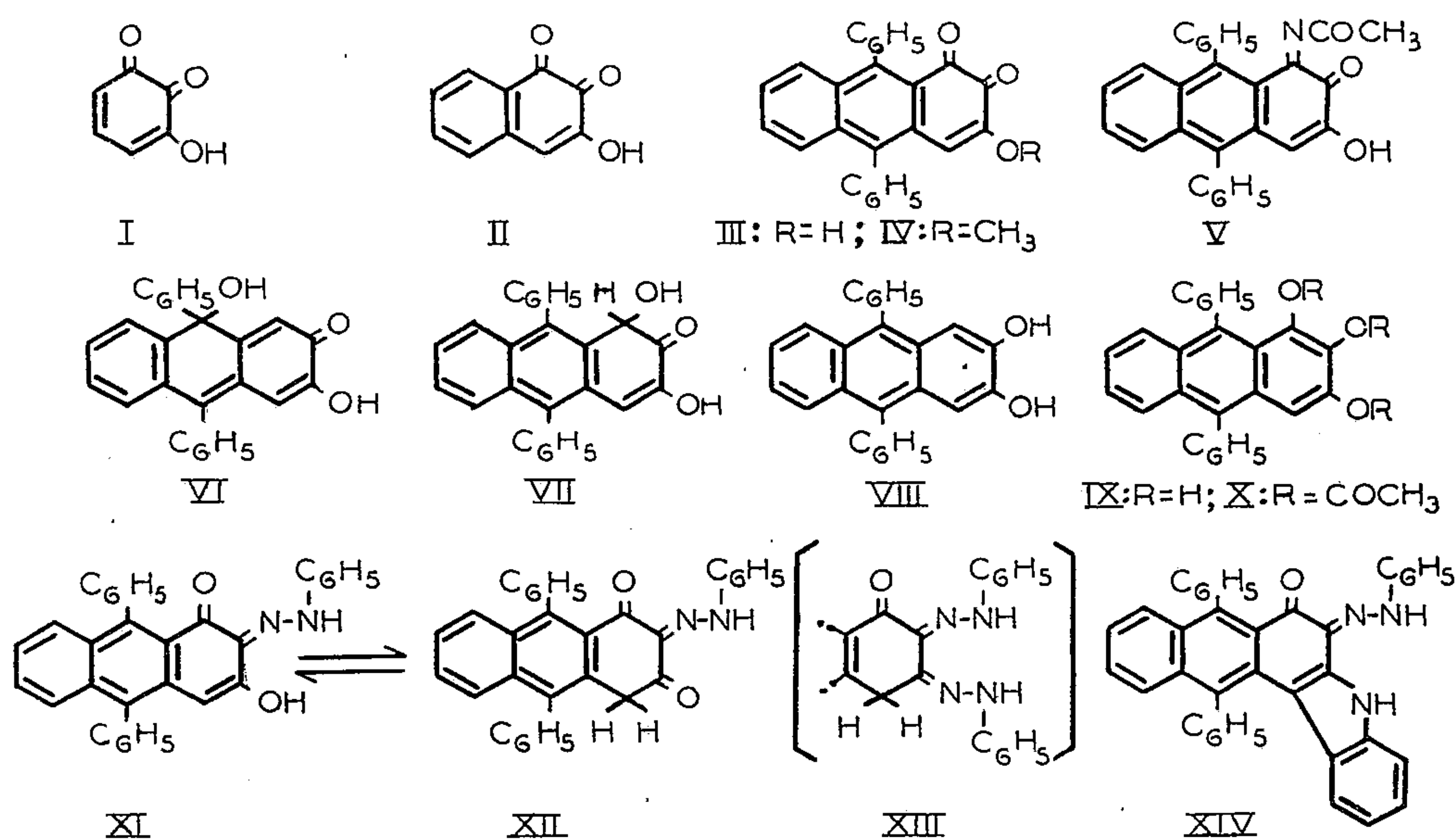
Les nombreuses études sur l'oxydation du pyrogallol montrent que la présence de trois hydroxyles contigus sensibilise trop le noyau benzénique à l'oxydation pour que l'on puisse espérer d'arrêter la réaction au terme quinonique ([1]). En fait, les obtentions antérieures d'orthoquinones α-hydroxylées paraissent douteuses et elles n'ont été annoncées par leurs auteurs qu'avec beaucoup de réserves pour l'α-hydroxy-*o*-benzoquinone, I, ([2]) et pour l'hydroxy-3 naphtoquinone-1.2, II, ([3]), ([4]). Nous avons pensé qu'une quinone de ce type serait plus facilement accessible dans la série mésodiphénylanthracénique où elle serait stabilisée par un effet de résonance plus accentué qu'en série benzénique ou naphtalénique.

Cependant, comme nous l'avons montré précédemment ([5]), l'hydroxy-3 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, III, n'a pas pu être obtenue par les procédés classiques, c'est-à-dire, hydrolyse acide de son acétylimine V ou oxydation de l'orthoaminophénol correspondant. Seul l'emploi d'une réaction très particulière décrite par J. Salmon ([8]), à savoir, l'action de l'acide sulfu-

(*) Séance du 29 mars 1954.
([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1232.

(*) Séance du 29 mars 1954.
([1]) A. Critchlow, R. D. Haworth et P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1318.
([2]) A. G. Perkin et A. B. Steven, *J. Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 802.
([3]) H. Erdtman, *Ann.*, 513, 1934, p. 250.
([4]) Th. Zincke et A. Ossenbeck, *Ann.*, 307, 1899, p. 4.
([5]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Bourdon, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1126.
([8]) J. Salmon, *Thèse*, Paris, 1953 (non publiée); A. Étienne et J. Salmon, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 70.

rique sur les fuchsones anthracéniques, nous a permis d'aboutir au résultat. Ainsi, en faisant agir ici sur la fuchsone VI de l'acide sulfurique à 1 % dans le dioxane à ébullition, il se forme intermédiairement une alcyloïne VII qui, par dismutation et perte d'une demi-molécule d'eau, donne un mélange équimoléculaire de diphényl-9.10 anthradiol-2.3, VIII, déjà décrit ([5]), et d'hydroxy-3 diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, III. Celle-ci, $C_{26}H_{16}O_3$, prismes carrés brun violet (éther), F_{inst} 268°, a été obtenue également en faibles quantités par autoxydation lente à l'air de l'anthradiol-2.3, VIII.



Elle est stable à l'état solide, mais elle est très sensible à l'action de certains réactifs : ainsi, ses solutions alcooliques se décolorent lentement avec précipitation d'un composé incolore de structure encore inconnue ($C_{26}H_{24}O_4$), F_{inst} 282° environ. D'autre part, ses solutions alcalines de couleur verte (potasse méthylique par exemple) deviennent rapidement brun clair et, par acidification on ne récupère pas la quinone de départ. Cette facilité de transformation dans les solutions alcooliques ou alcalines peut expliquer les insuccès rencontrés au cours de récentes tentatives de préparation ([5]).

La structure a été établie par l'examen comparatif de son spectre d'absorption ultraviolette, de celui de son acétylimine V et de celui de son éther méthylique IV ([5]) : la ressemblance des trois spectres indique l'identité de structure des trois produits. Ce résultat a été confirmé par quelques propriétés chimiques. La réduction (zinc, acide acétique) conduit à l'anthratriol-1.2.3, IX, caractérisé par ses solutions jaunes à fluorescence verte. Mais ce triol, très autoxydable, n'a pu être isolé et redonne très rapidement en solution la quinone de départ. Cependant, la réduction acétylante de cette dernière (zinc, anhydride

acétique, acétate de sodium) nous a permis d'obtenir facilement le dérivé triacétylé, X, $C_{32}H_{24}O_6$, prismes incolores (éther), F_{inst} 215 et 236°.

Les fonctions carbonyles ont été mises en évidence par les réactifs azotés habituels : l'orthophénylène diamine, en quantité théorique dans l'acide acétique à froid, donne l'hydroxyphénazine correspondante déjà décrite ([6]). Le chlorhydrate de phenylhydrazine dans l'alcool donne la monophénylhydrazone, XI, $C_{32}H_{22}O_2N_2$, aiguilles violettes (chloroforme-éther), F_{inst} 317°. Des considérations spectrales ([7]) ont permis de préciser que la condensation du réactif se fait sur le carbonyle en 2. D'autre part, cette phénylhydrazone, traitée par la phénylhydrazine en acide acétique, conduit à un corps vert, F_{inst} 311°, dont la composition ($C_{38}H_{25}ON_3$) correspond à la réaction d'une molécule de phénylhydrazine avec élimination normale d'un oxygène, mais aussi avec perte, plutôt imprévue, d'une molécule NH_3. Nous supposons qu'il s'est fait le corps à structure indolique XIV, résultant de la transformation classique des phénylhydrazones (ici XIII), le composé XI ayant réagi par le carbonyle en 3 de sa forme cétonique XII plutôt que par le carbonyle quinonique-1 protégé par empêchement stérique. Il est à remarquer, à l'appui de cette hypothèse, que le blocage de l'oxygène en 3 sous forme d'éther phénolique IV supprime cette réaction, alors que l'hydroxyquinone III, au contraire, la donne avec une facilité accrue.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de l'action du nitrate d'argent sur le chlorure de triéthylméthyle.* Note de M. **Jean Landais**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'ordre apparent de la réaction étudiée, dépend en solution hydro-acétonique de la concentration en eau et de la température. Aux réactions d'ordre 3 et 2 correspond la même énergie d'activation et vraisemblablement un même mécanisme, ce qui inciterait à considérer l'ordre 2 comme un ordre 3 dégénéré, du fait de l'excès d'eau considérée comme un des réactifs du processus trimoléculaire.

Dans un Mémoire intitulé : *Étude cinétique de l'action des éthers chlorhydriques tertiaires sur le nitrate d'argent* ([1]), M. Prévost et Mlle Boyer avaient constaté le changement d'ordre de la réaction du chlorure de triéthylcarbinyle sur le nitrate d'argent en solution *hydro-acétonique*. Suivant les concentrations relatives d'eau et d'acétone dans le mélange, toutes les autres conditions étant identiques, l'ordre de la réaction passe

---

([6]) *Ibid*, 238, 1954, p. 1179.

([7]) *Ibid*, Travail non publié.

([1]) Ch. Prévost et Mlle R. Boyer, *Bulletin de la Société Chimique*, 5e série, 16, 1949, p. 782.

de 2 à 3. Nous avons repris l'étude de ce changement d'ordre en essayant d'en préciser les conditions. Notre étude a porté sur les trois facteurs suivants :

1° Variation de la concentration totale;

2° Concentration en eau pour une même concentration totale;

3° Influence de la température.

Nous avons construit un certain nombre de courbes « quantité de chlore minéralisé en fonction du temps », le nitrate d'argent et le chlorure de triéthylméthyle étant toujours pris en quantités stœchiométriques. Les constantes K ont été calculées à partir de ces courbes. Expérimentalement le domaine des concentrations utilisables est limité, d'une part, par l'insolubilité du nitrate dans l'acétone, et, d'autre part, par l'insolubilité du chlorure de triéthylméthyle dans l'eau.

1. *Ordre de la réaction en fonction de la concentration totale.* — Cette étude a été menée en prenant pour chacun des essais des quantités constantes des deux réactifs, les essais ne différant que par la quantité d'acétone utilisée. La température était de 0° C. La réaction reste sensiblement du troisième ordre pour des concentrations allant de N/10 à N/100, et l'est exactement pour des concentrations inférieures à N/22.

2. *Ordre de la réaction en fonction de la concentration en eau.* — Les quantités de réactifs employées dans chaque essai étaient les mêmes que dans la première étude. La concentration totale était constante et les quantités d'eau croissantes d'un essai à l'autre. L'ordre, qui est ici exactement le troisième pour 1 cm^3 d'eau, évolue vers le deuxième qui est sensiblement atteint entre 4 et 5 cm^3 d'eau et se maintient ensuite jusqu'à la limite de solubilité du chlorure dans les mélanges pauvres en acétone. D'autre part, nous avons essayé de diminuer la quantité d'eau jusqu'à la limite de solubilité du nitrate d'argent dans les mélanges hydro-acétoniques pauvres en eau. Pour les quantités suivantes : 0,5 cm^3 de nitrate aqueux 2 N; 1 cm^3 de chlorure acétonique N; 20,5 cm^3 d'acétone, aucun précipité n'apparaît. Le troisième ordre ne se maintient pas exactement, sauf pour la première partie de la courbe, sensiblement jusqu'au temps de demi-réaction.

3. *Ordre de la réaction en fonction de la température.* — Trois groupes d'essais ont été faits à ce sujet :

a. essais à N/22 avec 1 cm^3 d'eau et 21 cm^3 d'acétone aux températures : — 13,6° C, 0° C et + 10° C. La réaction est d'ordre 3 à — 13,6° et à 0°, mais évolue vers le deuxième ordre à + 10° C;

b. essais à N/52 avec 1 cm^3 d'eau et 51 cm^3 d'acétone aux températures de 0° C et + 20° C. La réaction est d'ordre 3 à 0° et 2 à + 20° C;

c. essais à N/74 avec 27 cm^3 d'acétone et 10 cm^3 d'eau aux températures 0° C et + 20° C. La réaction est d'ordre 2 pour les deux tem-

pératures. L'augmentation de température, toutes conditions identiques par ailleurs, fait donc passer l'ordre de 3 à 2, ou conserve le deuxième ordre s'il était déjà établi.

La réaction étudiée peut donc, et ceci dans d'assez larges *gammes de concentrations*, appartenir soit au deuxième, soit au troisième ordre. Les mécanismes correspondant respectivement à la réaction du troisième ordre et à celle du deuxième ordre seraient-ils différents ? Des expériences tendant à montrer la possibilité d'un mécanisme trimoléculaire avaient déjà été faites ([1]). En doublant la quantité de nitrate d'argent la réaction reste du troisième ordre et la vitesse augmente considérablement, sans cependant doubler, ce qui est peu satisfaisant. Peut-on appliquer au cas particulier présent l'hypothèse faite dans le Mémoire ([1]), déjà cité, d'une réaction véritablement trimoléculaire ? Dans une telle hypothèse des considérations théoriques montrent que les énergies d'activations pour l'un et pour l'autre des processus devraient différer de 2,7 kcal. Nous avons, à partir des données expérimentales ci-dessus, calculé ces énergies, soit : 14,3 kcal dans le cas du deuxième ordre; 14,2 kcal dans le cas du troisième ordre. A la précision de l'expérience nous pouvons les considérer comme absolument égales. L'hypothèse proposée ne serait donc pas en accord avec ses résultats.

Il nous faudra donc envisager, pour expliquer le phénomène, d'autres mécanismes : solvation des réactants, intervention de l'eau dans la réaction, non seulement par ionisation du nitrate, mais encore comme réactif, etc. L'état actuel de notre étude expérimentale ne permet pas encore de départager ces diverses hypothèses.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Manifestation de l'effet stérique dans l'absorption des dérivés du phénanthrène*. II. *Étude de quelques dérivés 3-substitués*. Note de Mme **Ordibéheche Ghaznavi-Vadhe**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Étude spectrographique quantitative de quelques dérivés 3-substitués du phénanthrène. La comparaison avec les isomères situés en 9 a permis de mettre en évidence certaines particularités, en ce qui concerne les cétones et leurs dérivés azotés. L'atome de carbone 3 se comporte comme un carbone benzénique.

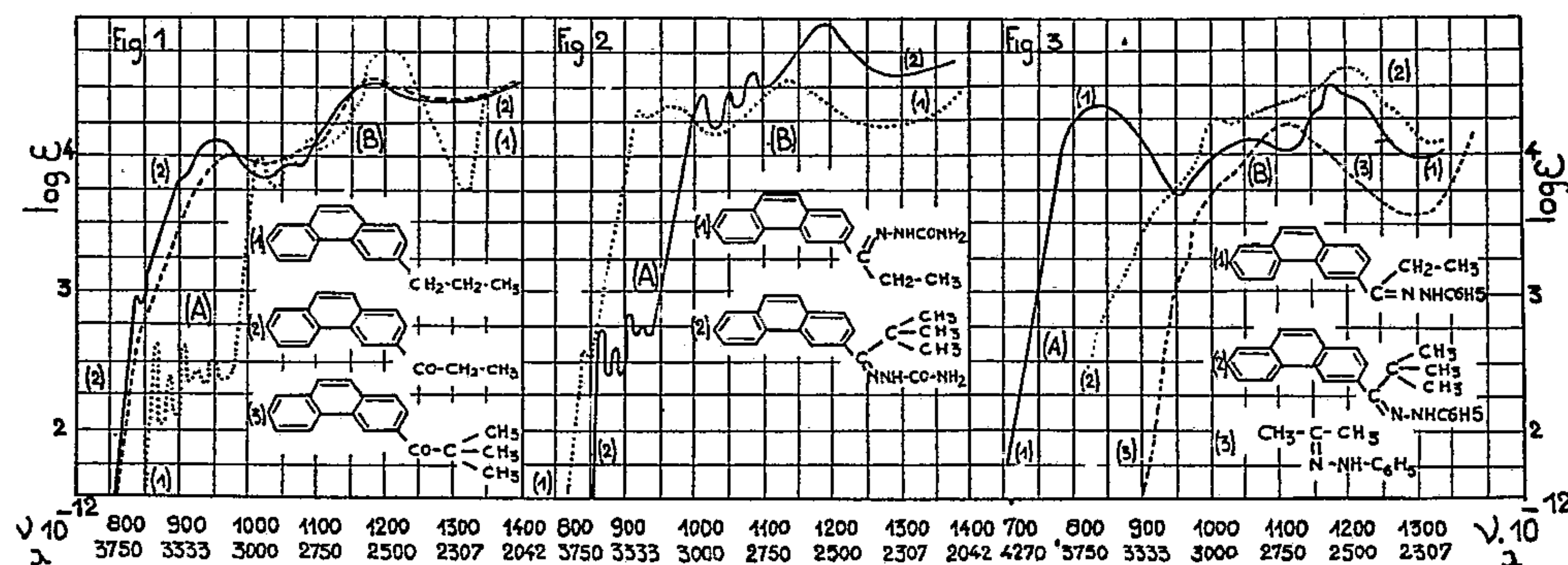
Dans une Note précédente ([1]) j'ai exposé l'essentiel des observations faites au cours d'une étude spectrale de quelques dérivés 9-substitués du phénanthrène. Je donnerai ici les principaux résultats relatifs aux dérivés 3-substitués. Comme il était à prévoir, l'introduction des radicaux alcoyles

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 595.

sur le carbone 3 du phénanthrène produit, comme dans la série 9, un effet spectral très faible qui n'affecte que certains détails de la structure fine.

Il n'en est plus de même lorsque le radical substitué contient un groupe non saturé tel que la fonction cétonique par exemple : les spectres des 3-acylphénanthrènes à radical alcoyle primaire tels que 3-propionylphénanthrène ne contiennent plus aucune des bandes fines qui caractérisent l'hydrocarbure dont ils dérivent. Contrairement à ce que l'on observe pour les dérivés 9-substitués, où une chaîne alcoyle ramifiée suffisait pour faire apparaître la structure fine du groupe (B) du phénanthrène, la courbe de 3-pivalylphénanthrène ne présente plus aucune de ces bandes. Le couplage énergique qui s'exerce entre le noyau et le groupe cétonique n'est pas atténué par l'introduction d'une chaîne ramifiée au voisinage de la fonction. Pour cette raison en opposition avec ce qui se passe dans la série 9-, l'absorption du 3-pivalylphénanthrène diffère à peine de celle du 3-propionylphénanthrène, l'effet stérique de la chaîne ramifiée étant très faible (courbe 2 et 3, *fig.* 1).

En ce qui regarde les dérivés azotés, les oximes et semicarbazones du 3-acyl et du 3-propionylphénanthrène présentent une absorption différente de celle des dérivés 9 correspondants. Leurs courbes sont déplacées vers les grandes longueurs d'ondes, les bandes fines des groupes (A) et (B) ont pratiquement disparu, tandis que l'oxime et la semicarbazone de 3-pivalylphénanthrène présentent à peu près les mêmes absorptions que leurs isomères 9 (courbe 1 et 2, *fig.* 2).



Les différences dans le comportement spectral des dérivés 3-acylés du phénanthrène sont particulièrement intéressantes : dans le cas des oximes et des semicarbazones de la série 9, on n'observe aucune influence mutuelle entre le noyau et la fonction =C=N— et cela indépendamment du degré de ramification du radical alcoyle qui se trouve à son voisinage. Par contre, dans la série 3 le découplage entre le noyau et la fonction n'a lieu qu'en présence d'un radical ramifié.

Pour les phénylhydrazones, on observe le même phénomène. Dans la phénylhydrazone de 3-propionylphénanthrène un couplage énergique s'exerce entre la fonction et le noyau; il se traduit par l'apparition d'une bande intense dans la partie la plus proche du visible et par la suppression de la structure fine (courbe 1 et 2, *fig.* 3).

L'introduction d'un radical ramifié au voisinage de la fonction a pour effet de supprimer le couplage.

En effet, le spectre de la phénylhydrazone de la 3-pivalylphénanthrène (courbe 2, *fig.* 3) est différent de celui de son homologue à chaîne linéaire et se rapproche beaucoup de celui de la phénylhydrazone de l'acétone (courbe 3, *fig.* 3) qui peut être considérée comme l'absorption limite de la fonction phénylhydrazone. Cette absorption masque ici celle du phénanthrène.

En résumé, l'atome de carbone en position 3 du phénanthrène se comporte comme un carbone benzénique. Le découplage complet n'est observé que pour les dérivés azotés ayant au voisinage de leur fonction une chaîne ramifiée.

GÉOGRAPHIE. — *Les dépressions non drainées de la région au nord de Paris.* Note (*) de M. **Claude Bataillon**, présentée par M. Charles Jacob.

L'étude morphologique de la région parisienne révèle une série de formes difficilement attribuables à une érosion tempérée normale : on ne conçoit pas que le ruisselllement relayant un glissement lent des débris superficiels (creeping) et relié au transport fluviatile engendre des dépressions de topographie incertaine, les une dépourvues de drainage, les autres pourvues d'un réseau hydrographique indigent qui ne justifie pas l'établissement de ces formes.

Ces dépressions sont localisées principalement au Nord de Paris : la plus typique se trouve dans la région de Beauchamp, entre la butte de Cormeilles et la Forêt de Montmorency : sur 8 km n'est visible aucune trace de thalweg. Le fait se retrouve au Nord-Est de la Forêt de Montmorency, entre la Butte Montmartre et les Buttes Chaumont, enfin au Nord de la butte de Vaujours-Carnetin.

Ces formes actuelles supposent le déblaiement d'une masse de terrains où le calcaire est peu important, mais où dominent les gypses, les calcaires marneux et les sables, ce qui exclut une désorganisation karstique de l'hydrographie. Elles sont d'ailleurs toujours dominées ou encadrées par des buttes et leur localisation est ainsi liée à la tectonique de la région (1).

(*) Séance du 29 mars 1954.

(1) J. Tricart, *Bull. Assoc. des Géographes Français*, 6 mars 1943, p. 38-45.

L'amorce de la dépression de Beauchamp doit être rapportée à un ruissellement pliocène ([2]), mais son façonnement revient aux phénomènes de solifluxion : on trouve en effet au Moulin d'Orgemont des coulées de blocs, les blocs calcaires non roulés se mêlant à des blocs de marnes restés entiers, l'ensemble étant entraîné dans une masse de sables et de marnes. On peut faire d'autres observations analogues à la carrière de Bessancourt (départs de coulées). Tous ces matériaux sont accumulés en contre-bas, dans la dépression de Beauchamp elle-même; celle-ci est à peu près plate et les courbes de niveau ne s'y organisent point. Mais la structure interne des dépôts nous reste inconnue, faute de lieu d'observation.

Cette carence peut être atténuée par l'étude du pied Nord des Buttes Chaumont et de la Butte Montmartre, où le remblaiement de dépôts de pente est connu avec quelque précision, les nombreux sondages permettant d'établir le profil de la roche en place comme celui de la surface des dépôts.

Le profil superficiel longitudinal des dépôts est généralement rectiligne ou légèrement convexe (par exemple au Nord des Buttes Chaumont). Mais la topographie de la roche en place présente au pied des buttes des formes concaves, et même parfois une sorte de surcreusement, la pente remontant ensuite. Ce secteur surcreusé dépasse souvent 5 m de profondeur et peut même atteindre plus de 10 m (pied Nord de la Butte Montmartre). En un point (Nord-Nord-Ouest de la Butte Chaumont) deux surcreusements successifs apparaissent. L'importance du phénomène semble en relation avec la rapidité de la pente du versant situé en amont. Il faut insister sur l'accumulation au pied des versants qui atteint, s'il y a surcreusement, 20 m d'épaisseur au pied de la Butte Montmartre, et 15 aux Buttes Chaumont. La puissance du dépôt diminue dès qu'on s'éloigne du versant qui alimente les coulées. La mise en marche de celles-ci est liée à un façonnement des pentes elles-mêmes, puisque les formes de surcreusement ne peuvent appartenir aux versants de vallées pliocènes.

Sur les profils transversaux, les bombements de l'accumulation correspondent aux vallons de la roche en place : c'est dans ces vallons sans doute esquissés antérieurement, que les coulées devaient se concentrer, et leur mouvement ralenti à l'aval, dans les régions subhorizontales, a pu provoquer ces bombements; on trouve ainsi à l'emplacement du port du canal de l'Ourcq à la fois un remblaiement particulièrement important dans un vallon du versant et un surcreusement de ce vallon.

Il nous semble possible d'expliquer ainsi ces régions surcreusées toutes localisées juste au pied des versants : dans la mesure ou l'eau s'infiltre dans la roche en place, c'est au pied du versant que la mise en mouvement

([2]) A. CHOLLEY, *Ann. Géographie*, 1943, p. 95, 165, 183; J. TRICART, *loc. cit.*

des matériaux est la plus intense, à la fois à cause de la proximité du « tjäle » ([3]) en climat froid, et à cause de l'alimentation en eau pendant les périodes de dégel.

Le transport ainsi que l'érosion liés à la cryoturbation bénéficient de plus d'une pente encore forte; plus à l'aval celle-ci faiblit, ralentissant à la fois l'érosion et le transport.

La nature des dépôts, décrite aux Buttes Chaumont par R. Soyer ([4]), peut être observée dans la tranchée du canal de l'Ourcq (rive gauche) au lieu dit le Vert Galant, à Vaujours. La coupe de terrain, d'une dizaine de mètres de hauteur, ne montre la roche en place en aucun point. De haut en bas on trouve, après une succession d'horizons blancs et rubéfiés (moins d'un mètre), des masses ocres et vertes, puis des masses sableuses ocres contenant des poches de poudre calcaire blanche (avec lits de marnes vertes), se gonflant et se relevant souvent vers l'aval.

Ainsi les dépressions non drainées au Nord de Paris semblent avoir été déblayées en partie par des coulées de versant, le creusement, d'un type particulier, s'accompagnant d'une accumulation qui fossilise la topographie.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur le tremblement de terre de Malaga, du* 29 *mars* 1954. Note de M. **Nicolas Stoyko**, présentée par M. André Danjon.

La comparaison continue des garde-temps permet de déceler l'influence des tremblements de terres d'une importance suffisante, sur les pendules à balancier, par rapport aux horloges à diapason ou à quartz.

L'enregistrement continu se fait, à l'Observatoire de Paris, sur un cylindre de Belin, entraîné par un courant alternatif à 1000 p/s, produit par un quartz. Ce cylindre dont la circonférence est de 50 cm fait 1 t/s, tandis que l'inscripteur se déplace de 1/600e de millimètre par seconde. La rotation du cylindre se fait normalement même pendant les grandes secousses séismiques, car celles-ci n'ont pratiquement aucune influence sur le quartz. Au contraire, elles ont une influence assez marquée sur les pendules à balancier pour que l'enregistrement les révèle pratiquement, chaque fois que la secousse a quelque importance.

On enregistre actuellement sur le cylindre de comparaison neuf horloges à quartz, deux horloges à diapason et six pendules à balancier. La conservation du temps ne peut donc pas être compromise par les tremblements de terre, vu le nombre des horloges à quartz, mais l'enregistrement permet d'étudier l'influence des séismes sur les pendules à balancier.

([3]) Zone de sol gelé perpétuellement, donc imperméable.

([4]) *Bull. du Museum d'Hist. Nat.*, 1941, p. 353.

Les deux figures, qui représentent deux sections de même enregistrement, montrent nettement l'influence du tremblement de terre de Malaga. A l'arrivée des ondes séismiques, le 29 mars à 6 h 21 m T. U., on note des déplacements brusques des lignes d'inscription, pour les pendules à balancier seules (varia-

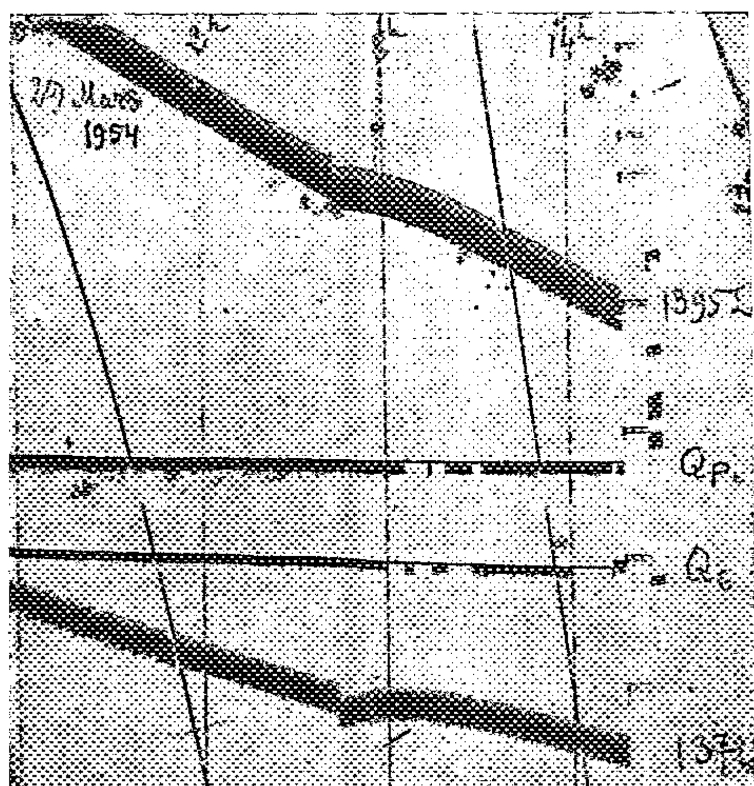


Fig. 1.

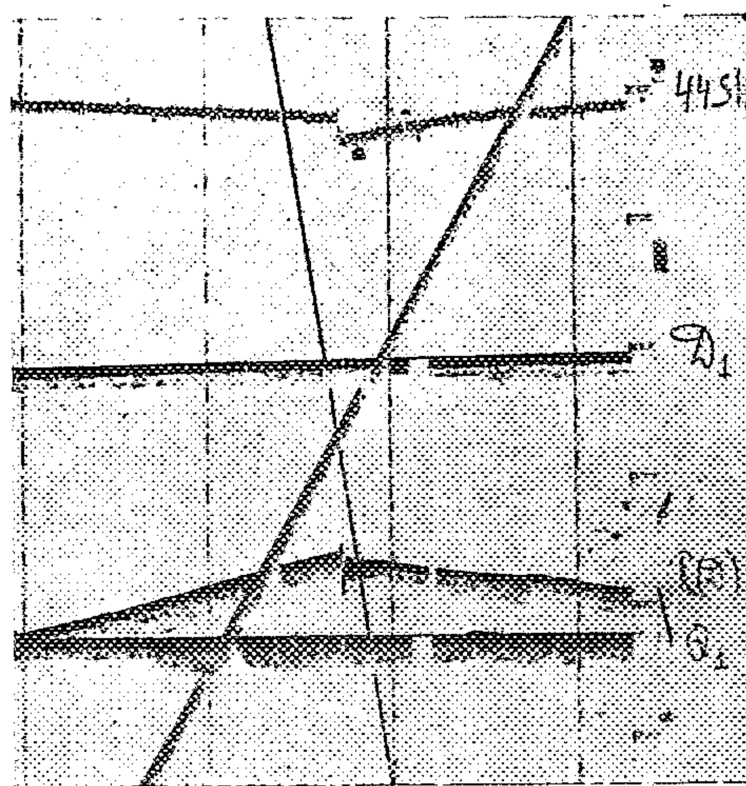


Fig. 2.

Fig. 1. — *De haut en bas*, pendule 1395 Leroy; quartz Belin Qp et Q_6; pendule 1372 Leroy.

Fig. 2. — *De haut en bas*, pendule 44 Short; diapason Belin D_1; pendule Riefler; quartz Rhode et Schwartz Q_1.

tions de phase ou d'état), atteignant au maximum 0,01 s. De plus, on remarque une variation de pente correspondant au changement de marche dû à la variation de l'amplitude du pendule. Le maximum de la variation instantanée de marche a été de 0,2 s par jour. Comme l'amplitude reprend approximativement sa valeur primitive quelques heures après le choc, la ligne d'inscription est incurvée.

D'après la formule fondamentale du pendule et en appliquant le théorème des chocs, nous trouvons les expressions suivantes pour les variations de la marche et de la phase au moment initial de la perturbation [1] :

$$\Delta m = -\frac{T}{2l} a' J \cos\tau; \qquad \Delta t = \frac{10800}{4\pi^3} \frac{T^2}{l} \frac{J}{a'} \sin\tau,$$

où T est la période du pendule, l sa longueur, a' l'amplitude et τ la phase du balancier au moment initial du choc, J la valeur du déplacement instantané du support du balancier. La résolution des équations précédentes nous permet de déterminer l'amplitude moyenne (a') des pendules et l'impulsion J. On

[1] N. Stoyko, *Ann. Franç. de Chronométrie*, 3-4, 1943, p. 181-241.

trouve

$$J = 2374\,\mu, \qquad a' = 85',8.$$

La valeur de l'amplitude ainsi trouvée est en bon accord avec les déterminations précédentes.

La valeur de l'impulsion pour les pendules dont le plan d'oscillation est Est-Ouest est égale à 2157 μ, et pour celles dont le plan est Nord-Sud, égale à 2675 μ. Ainsi, la valeur maximum de l'impulsion est dans la direction de l'épicentre, situé vers le Sud.

SÉISMOLOGIE. — *Sur un nouveau procédé d'enregistrement de l'agitation microséismique.* Note de M. **Pierre Bernard**, présentée par M. Charles Maurain.

On présente les premiers enregistrements des microséismes obtenus à l'aide du balistègre de F. Carbenay, et le montage séismographique qui a permis de les obtenir. Cette méthode peut résoudre le problème pratique de l'utilisation de l'agitation microséismique à la prévision météorologique (en particulier à la prévision de la houle), en raison de la visibilité immédiate de l'inscription obtenue.

Lors d'observations microséismiques temporaires effectuées en février 1947 au Laboratoire National de Radioélectricité, les méthodes d'enregistrements statistiques utilisées dans cet établissement [1] avaient paru particulièrement appropriées à la caractérisation de l'agitation microséismique, constituée d'oscillations continuelles d'amplitude variable et de période 4 à 8 s, et le dispositif suivant a été mis au point après de nombreux essais :

1. Le séismographe vertical comporte une bobine de diamètre moyen 6 cm portant 8140 tours de fil émaillé de diamètre 5/100e de millimètre, mobile dans un champ radial de 3 440 gauss, et placée à 49 cm de l'axe d'oscillation du pendule. La longueur réduite de celui-ci étant 13,5 cm, le mouvement de la bobine se trouve, par rapport au mouvement de la masse, multiplié par 3,6 : il en résulte que la tension maxima disponible aux bornes de la bobine pour une oscillation de période 2π s est 1,9 mV par micron d'amplitude du centre d'oscillation.

La période adoptée du séismographe est 9,4 s. En plaçant un condensateur de 4 μF en dérivation sur le circuit de la bobine [2], cette période est obtenue avec une période du pendule de 4,9 s, assurant la stabilité de l'équilibre avec le minimum de surveillance, chose importante pour les

(1) F. Carbenay, *Ann. Télécommunic.*, 1, n° 7, 1946, p. 128.

(2) P. Bernard, *Remarques sur la construction des séismographes à amplificateurs* (*Congrès de l'A. F. A. S.* à Luxembourg, juillet 1953).

applications pratiques. D'autre part, le condensateur réduit dans une très forte proportion les vibrations industrielles.

2. Les bornes du séismographe sont reliées, avec la dérivation d'une résistance d'amortissement convenable, aux bornes d'entrée symétriques d'un amplificateur Philips GM 8002 : on peut ainsi observer les oscillations microséismiques sur l'écran d'un oscillographe cathodique, mais les vibrations industrielles n'ont pu être éliminées que par l'adjonction d'un condensateur de 4 μF entre les deux plaques du 1er étage d'amplification (artifice déjà utilisé par B. Imbert sur son amplificateur à courant continu), et d'un deuxième condensateur de 0,5 μF entre les bornes de sortie. Le gain de l'amplificateur utilisé dans ces conditions a été mesuré à l'aide d'un générateur basse fréquence. Il est, avec la précision usuelle de ces mesures :

Période (s).....	32	16	8	4	2	0,5	0,25	0,06
Gain...........	920	1690	2000	2000	1540	460	150	0

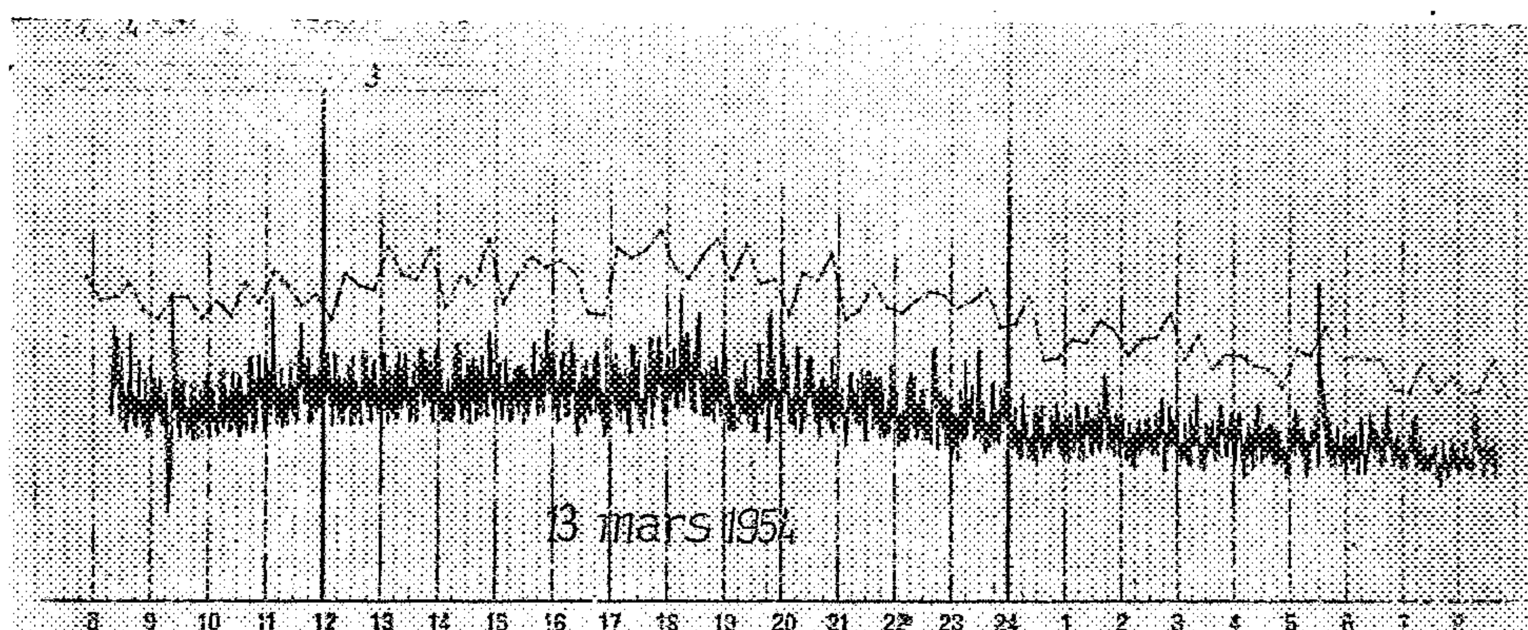
3. L'enregistreur utilisé dans cette première série d'expériences est un balistègre grand modèle de résistance 15 000 Ω et de sensibilité 1 mm/μA [1]. Il est alimenté par un amplificateur à courant continu monté en cascade avec l'amplificateur précédent. La constante de temps de ce deuxième amplificateur améliore le filtrage des vibrations parasites et amplifie davantage les ondes de grande période que celles à courte période. L'ensemble des deux amplificateurs donne, pour une tension d'entrée de 1 mV, un courant de sortie de 180 μA à la période 4 s, et 240 μA à la période 8 s.

En conséquence, l'amortissement du séismographe a été réglé à 0,29; sa réponse à des ondes sinusoïdales de 8 s est alors 1,50 fois plus grande que pour des ondes de 4 s, de sorte que l'amplification du montage devient pratiquement proportionnelle à la période; elle est appliquée à la dérivée du déplacement du sol par rapport au temps: le courant maximum obtenu peut donc être considéré dans le domaine des microséismes comme proportionnel à l'amplitude de ce déplacement, indépendamment de la période.

4. Le courant obtenu étant alternatif avec la période des microséismes serait sans action sur le balistègre qui est un galvanomètre très amorti. Il est redressé par quatre diodes à cristal montées en pont. La présence de ce redresseur, essentielle à la réalisation du mode d'enregistrement recherché, en conditionne également les moyens : d'une part la sensibilité d'un redresseur ne peut descendre au-dessous d'une fraction de volt, et l'on ne peut employer, comme un essai préliminaire me l'avait montré, un galvanomètre à enregistrement photographique sans amplificateur, car le courant à grande période ne pourrait pas être redressé; d'autre part une rigoureuse stabilité du zéro est nécessaire à la sortie de l'amplificateur

pour qu'un courant continu ne vienne pas se superposer aux oscillations redressées du phénomène étudié.

5. La figure représente un enregistrement de 24 h. Un séismographe faux-Galitzine normal [3] a fonctionné à côté de l'appareil décrit ci-dessus, ce qui a permis de vérifier que l'inscription du balistègre traduisait fidè-



lement les variations d'intensité de l'agitation : l'amplitude maxima de celle-ci a été mesurée dans chaque quart d'heure du séismogramme et portée sur le graphique au-dessus de la courbe du balistègre. On peut constater que le maximum de l'agitation a bien lieu simultanément sur les deux enregistrements, et que le sens de sa variation est le même.

SÉISMOLOGIE. — *Le séisme « profond » du 29 mars 1954 en Espagne.* Note de MM. **Jean-Pierre Rothé**, **Jean Mary** et **Élie Peterschmitt**, présentée par M. Charles Maurain.

Une secousse séismique très violente (de magnitude probablement voisine de 7) a été enregistrée en Europe le 29 mars 1954 à partir de 6 h 17 mn (T. M. G.). Originaire du Sud de la péninsule ibérique, cette secousse présente des caractéristiques inaccoutumées : ondes P et ondes S de grande amplitude, ondes superficielles à peu près absentes, pas ou peu de dégâts; une aire macroséismique vaste — la secousse est ressentie de Madrid à Casablanca, villes séparées par plus de 800 km — impossibilité de localiser un épicentre en se basant sur les distances déduites, pour une profondeur de foyer normale, des différences des temps d'arrivée des ondes P et des ondes S aux stations. Ces caractéristiques conduisent à penser que le foyer de ce séisme est situé à grande profondeur.

---

[3] G. Grenet et J. Coulomb, *Ann. Phys.*, 11e série, 3, 1935, p. 332.

Grâce à la collaboration de très nombreuses stations séismologiques européennes, le Bureau Central International de Séismologie de Strasbourg était en mesure de procéder dès le 30 mars à une détermination de l'épicentre.

Afin d'éviter toute erreur due à la profondeur probablement grande du foyer, nous avons cherché à calculer l'épicentre en utilisant des groupes de stations auxquelles les ondes P étaient parvenues à peu près en même temps : Tortosa (6 h 18 mn 40 s), Averroes (6 h 18 mn 40,5 s), Lisbonne (6 h 18 mn 41,8 s) et Alger (6 h 18 mn 43 s); Uccle (6 h 20 mn 13 s), Stuttgart (6 h 20 mn 14 s) et Messine (6 h 20 mn 14,5 s); Tamanrasset (6 h 20 mn 27,1 s) et Dublin (6 h 20 mn 28 s). Les coordonnées de l'épicentre ainsi déterminé sont : 36°9 N, 3°3 W. C'est un point situé dans le Sud de l'Espagne sous la Sierra Nevada, au voisinage de la côte méditerranéenne.

La recherche de l'heure origine du déclenchement du choc conduit, en utilisant les tables de temps de propagation calculées par MM. Gutenberg et Richter et par Sir Harold Jeffreys, à attribuer à ce foyer la profondeur considérable de 500 à 600 km. De fait, à la station de Cartuja-Granada, à 30 km seulement de l'épicentre, les ondes P sont arrivées au bout de 71 s si l'on considère l'heure origine (6 h 17 mn 9 s) calculée d'après les enregistrements obtenus dans les stations plus éloignées; par ailleurs, au voisinage de l'épicentre, malgré la « magnitude » élevée du séisme, l'intensité macroséismique n'a pas, d'après les premiers renseignements, dépassé le degré 5.

C'est la première fois qu'un foyer « profond » est localisé en dehors du cercle séismique circumpacifique. On ne connaissait jusqu'ici dans le bassin méditerranéen que quelques foyers « intermédiaires » (profondeur comprise entre 100 et 300 km) : îles Lipari, coude des Carpathes à Vrancea, Chypre, Rhodes; on n'y connaissait aucun foyer « profond » (profondeur supérieure à 300 km).

Ainsi la géographie séismologique est encore susceptible de réserver des surprises et l'intervalle de temps — 50 années — pour lequel nous disposons actuellement d'observations détaillées demeure trop court comparé à la périodicité de certains des grands phénomènes séismiques.

L'interprétation de la cause du séisme du 29 mars 1954 est encore prématurée et une étude plus complète s'impose. On notera seulement la position du foyer dans la concavité de l'arc structural formé par la Cordillère Bétique et le Rif, position analogue à celles qu'occupent dans la concavité de l'arc des Apennins-Sicile et de l'arc des Carpathes les foyers intermédiaires cités plus haut. Ces faits montrent une fois de plus que les accidents géologiques de surface se prolongent en réalité jusqu'à des profondeurs considérables.

CHIMIE AGRICOLE. — *Définition au moyen d'isotopes de* P_2O_5 *assimilable du sol et des engrais*. Note de M. **Georges Barbier** et M[me] **Michel Lesaint**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans une Note antérieure (1), l'un de nous a montré que les ions PO_4 retenus par les colloïdes du sol, du moins une fraction importante d'entre eux, demeurent soumis à de petits mouvements en toutes directions (autodiffusion, équilibres cinétiques avec la phase aqueuse). En conséquence, ils doivent se mélanger avec ceux d'un phosphate soluble ajouté. Si l'on a introduit dans le système la variété isotopique $^{32}PO_4$, l'application du principe fondamental de l'emploi des isotopes permet de déterminer, une fois l'homogénéité atteinte, la masse des ions PO_4 du sol ayant participé au mélange

$$\frac{r}{R} = \frac{m}{M_r + M_i},$$

R, radioactivité introduite; M_r et M_i, masses de P_2O_5 ajouté (radioactif) et de P_2O_5 autodiffusible préexistant (inactif); r et m, radioactivité et masse de P_2O_5 présentes dans une portion quelconque du mélange homogène. La fraction aliquote r/R, dans laquelle on dose chimiquement m, peut être, par exemple, soit le centrifugat d'une suspension aqueuse agitée au laboratoire, soit une plante ou une fraction de plante.

Dans des vases de culture, on a intimement mélangé avec 1 kg de terre une poudre de phosphate potassique neutre radioactif ($M_r = 50$ mg P_2O_5). Le sol renferme par kilogramme 54 mg P_2O_5 autodiffusible (M_i) déterminé au laboratoire après 2 jours (53,5) et 4 jours (54,5) d'agitation d'une suspension aqueuse. Après culture de tomates, on a dosé r et m dans les parties aériennes à quatre stades différents de la végétation.

Nombre des plantes.	Age (jours).	mg P_2O_5 dans les plantes (m).	$\frac{R}{r} \times 100$.	mg P_2O_5 assimilable, engrais compris ($M_r + M_i$). Dosage par la plante.	Dosage par l'eau au laboratoire.
17	19	9,9	8,0	124	$50 + 54 = 104$
13	30	11,7	11,7	100	
9	40	14,3	14,2	101	
5	48	21,1	21,1	100	

La somme $M_r + M_i$ déterminée en fonction des données expérimentales r, R et m concorde sensiblement, sauf au début, avec celle déterminée au laboratoire

(1) *Comptes rendus*, 232, 1952, p. 1372.

par agitation dans l'eau. O. Gunnarsson et L. Fredriksson ont déjà constaté la même concordance pour quatre sols différents dans des orges à maturité (²).

Dans un autre série de vases, l'engrais a été intimement mélangé à une fraction du sol (0,35 kg sur 1 kg), et celle-ci a été localisée en deux couches horizontales délimitées par des toiles métalliques (compartiments E, le reste du sol étant désigné par SE). D'après l'expérience précédente, nous pouvons considérer que E et SE renferment respectivement : $50+(54\times 0,35)$, et $(54\times 0,65)$ mg P_2O_5 *assimilable*, (rapport $=1,96$) avec une concentration 3,6 fois plus grande en E qu'en SE.

Nombre des plantes.	Age (jours).	mg P_2O_5 dans les plantes. — (m).	Originaire de E.	Originaire de SE.	Rapport des deux nombres précédents.	Radioactivité excrétée en SE par jour % de r moyen.
17............	19	12,7	11,6	1,1	10,5	1,8
13............	30	16,9	14,6	2,3	6,4	4,3
9............	40	23,2	21,0	2,2	9,6	1,85

Après récolte, nous avons constaté qu'une importante radioactivité a été transportée par les plantes de E dans la terre de SE (dernière colonne du tableau; on a tenu compte de la légère diffusion dans des pots témoins sans culture). Ces échanges isotopiques entre racines et milieu rendent impossible la détermination exacte des masses de P_2O_5 réellement fournies par E et SE (³). Néanmoins, étant donné que le rapport dans la plante de P_2O_5 originaire de E à P_2O_5 originaire de SE est toujours nettement supérieur (3 à 5 fois) au rapport des masses initialement présentes dans les deux compartiments (1,96), on doit en conclure que le compartiment E a cédé proportionnellement beaucoup plus de P_2O_5 que SE.

Conclusion. — 1° Il est possible de définir, au moyen d'isotopes, une masse de P_2O_5 du sol dont tous les ions PO_4 ont les mêmes chances de venir frapper la paroi des racines, ou de faire une incursion dans la plante pour retourner dans le sol, ou se retrouver dans les plantes à la récolte. Ils ont en outre la même probabilité d'être assimilés que ceux d'un phosphate soluble intimement mélangé au sol considéré. Leur masse est très supérieure à celle qui se trouve finalement assimilée.

2° Dans le cas d'un engrais soluble localisé, l'emploi d'isotopes a confirmé des observations antérieures (⁴), à savoir que la plante s'alimente proportionnellement davantage sur les compartiments à engrais, et qu'elle tend ainsi à niveler le potentiel phosphorique, c'est-à-dire à homogénéiser le milieu quant à la concentration des ions PO_4, (de même qu'elle tend à l'homogénéiser quant

(²) *Preprint Isotope Techniques Conference*, Oxford, juillet 1951.

(³) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 126.

(⁴) *C. R. Ac. Agric.*, 32, 1946, p. 89-92.

aux marques d'origine). Elle tend ainsi à faire disparaître la cause (excès local de concentration) qui favorise son alimentation. C'est là la seule raison plausible pour laquelle une fumure phosphatée à dose normale n'exerce pas d'arrière action notable.

ANATOMIE COMPARÉE. — *Sur la forme du cerveau de l'Éléphant* (Loxodonta africana *Blum.*), *au cours de la vie prénatale*. Note de M[lle] **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

L'évolution ontogénique du cerveau de l'Éléphant était tout à fait inconnue. Les recherches que j'ai poursuivies, au Musée de Tervueren (Belgique) (¹) et à l'Institut Tornblad d'Embryologie comparée de l'Université de Lund (Suède) (²), m'ont permis d'établir, en particulier, les faits suivants :

1. *Au début du développement fœtal* (stade 1), le cerveau (télencéphale) de l'Éléphant d'Afrique (*Loxodonta africana* Blum.) est très allongé et très surbaissé, morphologie qui contraste avec celle du cerveau de l'adulte, court et élevé, et aussi avec ce que nous savons de l'embryogénie des autres Mammifères, dont le cerveau, au début de l'évolution, est toujours plus ou moins subsphérique.

2. *Dans les stades fœtaux plus avancés* (2 et 3 : milieu de la gestation, 10 mois, et cours de la deuxième année), le cerveau augmente beaucoup de largeur et de la hauteur, par rapport à sa longueur, surtout en raison de la flexion, tardive, il est vrai, mais de plus en plus accusée, des hémisphères.

	Stade 1.	Stade 2.	Stade 3.
$I = \frac{La \times 100}{L}$	80	114,6	127,6

3. *Le stade adulte* (³), dans l'ensemble, ne diffère du stade fœtal avancé que par la flexion, un peu plus accusée encore, des hémisphères

$$I = \frac{La \times 100}{L} = 130,9;$$

le cerveau, large et élevé, possède, alors, un lobe frontal et un lobe temporal très marqués.

Au point de vue de la forme du cerveau, au cours du développement, ce qu'il y a de fort particulier, chez l'Éléphant, comme j'ai déjà eu l'occasion de le souligner, ici même (⁴), c'est que la flexion considérable du télencéphale commence très tard (vers le milieu de la gestation), alors que, chez les Primates

(¹) M. Friant, *Revue Zool. Bot. africaines*, Tervueren, 38, 1944, p. 75.
(²) M. Friant, *Kungl. Fysiografisc Säsllskapets Handlingar*, Lund, 62, 1952, p. 1.
(³) M. Friant, *Annales Soc. roy. Zool. Belgique*, 82, 1951, p. 51.
(⁴) M. Friant, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2137.

(l'Homme surtout), les Pinnipèdes, les Cétacés, parmi les Mammifères dont l'adulte possède un cerveau subsphérique, le reploiement est extrêmement précoce.

Ce développement cérébral si particulier ne peut s'interpréter que par la morphologie de la tête et du crâne, au cours de la vie prénatale.

Le très jeune fœtus d'Éléphant [5] possède une tête assez allongée, ressemblant, en quelque mesure, à celle du *Mœritherium* oligocène.

Dans les stades suivants, la tête (et, par suite l'ébauche du crâne) se raccourcit, rappelant celle des Mastodontes miocènes.

Enfin, près de la naissance, elle tend vers la brièveté et la hauteur exceptionnelles qu'elle atteint chez l'Éléphant adulte.

En corrélation avec cette morphologie de la tête et du crâne, le cerveau fœtal tend progressivement, bien qu'assez tard, vers la forme subsphérique.

Tête, crâne et cerveau des Proboscidiens actuels présentent donc, au cours du développement individuel, des transformations quelque peu comparables à celles qu'on observe au cours de l'évolution phylogénique de ce groupe mammalien étrange.

PHYSIOLOGIE. — *Étude de l'action narcobiotique sur les radicelles de plantes.* Note de MM. **Philippe Decourt**, **Georges Anguera** et **Guy Deysson**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude de l'action narcobiotique sur les radicelles des plantes donne des résultats analogues à ceux qui ont été obtenus sur d'autres matériels biologiques ; elle constitue un nouveau test de mesure, particulièrement simple, de cette action pharmacodynamique particulière. Celle-ci se traduit par une inhibition de l'activité mitotique qui porte sur toutes les phases de la mitose.

Les études entreprises par l'un de nous ont permis d'aboutir à un nouveau type d'action pharmacodynamique : l'action narcobiotique [1]. Des tests permettant d'en mesurer l'intensité ont été établis par deux d'entre nous, en partie en collaboration avec R. Grenat et R. Gastal, sur des Infusoires [2], sur des œufs d'Oursin [3], sur des Bactéries [4], sur des Fungi [5], [6], sur des Procordés (Ascidies) et sur des Poissons (*Gambusia affinis*) [5], [7].

---

(5) M. Friant, *Bull. Soc. Zool. France*, 62, 1937, p. 139.

(1) Ph. Decourt, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1195.

(2) Ph. Decourt et G. Anguera, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1445.

(3) Ph. Decourt, G. Anguera et R. Grenat, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2268.

(4) Ph. Decourt, R. Gastal et R. Grenat, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1109.

(5) Ph. Decourt, *Thérapie*, 1953, n° 6, p. 846-888.

(6) G. Anguera, *Thèse Doct. Médec.*, Paris, 1954.

(7) Ph. Decourt, G. Anguera et R. Grenat, *Soc. path. comparée*, 12 janvier 1954 (in *Rev. Path. Génér. et Comp.*, 1954, n° 655, p. 351).

Au cours d'expériences précédentes il avait été constaté que la chlorpromazine peut inhiber la germination des graines de *Lepidium sativum* à partir d'une concentration voisine de 1 pour 40 000 ([1]). Les études que nous rapportons aujourd'hui ont été effectuées sur des plantules de *Pisum sativum* L et des racines de bulbes d'*Allium cepa* L, avec une technique expérimentale déjà utilisée par l'un de nous pour l'étude des phénomènes de narcose en cytologie végétale ([8]).

Les expériences réalisées nous ont permis de constater que la chlorpromazine est, comme sur les autres matériels biologiques, le corps le plus actif. Avec cette amine dérivée de la phénothiazine, on ne trouve pas d'action à la concentration de 10^{-5}, mais une inhibition nette de la division cellulaire apparaît en moins de 24 h à la concentration de 2.10^{-5}. La mort cellulaire est produite en moins de 24 h à la concentration de 10^{-4}.

L'action exercée consiste en une disparition progressive des mitoses sans qu'on observe d'accumulation transitoire d'un stade particulier, ni de figures mitotiques anormales. Il faut insister particulièrement ici sur le fait que la chlorpromazine est dépourvue de propriétés mitoclasiques, ce qui constitue un nouvel argument à l'appui de l'idée que la théorie narcotique de la mitoclasie n'a qu'une valeur très limitée. L'action est plutôt du type « mitostatique » mais n'est réversible que lorsque l'activité mitotique est réduite : lorsque les cinèses ont totalement disparu, nous n'avons jamais réussi à obtenir une reprise de l'activité après interruption du traitement. Les racines de bulbes d'Oignon se montrent légèrement plus sensibles que les racines de Pois.

Conformément à ce que nous avions observé antérieurement ([1]), le corps le plus actif avec la chlorpromazine est un dérivé très voisin, le chlorhydrate de chloro-3 (diéthylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine : les concentrations actives sont pratiquement les mêmes, mais ce dernier corps a la particularité de provoquer une forte contraction des chromosomes et la formation de quelques stathmocinèses avant la disparition complète des mitoses.

Nous avons aussi étudié l'intensité de l'action narcobiotique de plusieurs « récepto-neurergiques » dont la spécificité d'action sur les récepteurs des cellules effectrices est très différente (antihistaminiques, « adrénolytiques »), et qui appartiennent à plusieurs séries chimiques très différentes. Nous avons constaté que l'intensité de l'action sur les radicelles des plantes varie de la même façon que sur les autres matériels biologiques étudiés antérieurement. Plus particulièrement intéressante est la comparaison de l'intensité d'action d' « adrénolytiques » appartenant à la série des benzodioxans, avec celle de la chlorpromazine qui possède une action

([8]) G. Deysson, *Thèse Doct. Pharm.* (État), Paris, 1948.

« adrénolytique » égale. Comme sur les autres tests on constate que les benzodioxans possèdent une action narcobiotique relativement importante, mais néanmoins beaucoup plus faible que celle de la chlorpromazine : la mort cellulaire en moins de 24 h est obtenue à la concentration de 10^{-2}, mais l'action est nulle à la concentration de 10^{-3}. Ceci confirme que l'efficacité thérapeutique particulière de la chlorpromazine correspond à la remarquable puissance de son action narcobiotique et non à son action « adrénolytique ».

La mesure de l'action narcobiotique sur les radicelles des plantes constitue un nouveau test; grâce à sa simplicité elle pourra faciliter le premier triage des corps pour la recherche de cette action pharmacodynamique particulière.

Le détail des expériences sera publié prochainement dans un autre travail ([9]).

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Au sujet de l'existence d'une convergence binoculaire nocturne.* Note (*) de M. **Alexandre Ivanoff** et Mlle **Clotilde Bourdy**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude de la convergence binoculaire en vision nocturne montre qu'aux faibles luminances la convergcnee tend vers une valeur limite. Ce phénomène pourrait expliquer l'existence de la « presbytie nocturne », qui serait en fait un manque de convergence ainsi que celle de la « myopie nocturne », qui serait due à une augmentation de la convergence du cristallin consécutive à la convergence binoculaire nocturne.

Nous avons étudié, par une méthode qui sera exposée par ailleurs ([1]), la convergence binoculaire de sept observateurs, la luminance du test variant de 1 à 10^{-6} nits. Le tableau ci-après fournit les résultats obtenus, le test étant disposé d'une part à 20 cm des yeux et d'autre part à 1,50 m. La convergence est indiquée en angles métriques, ou, si l'on veut, en dioptries (c'est l'inverse de la distance du point de convergence en mètres), positivement lorsque le point de convergence est situé devant les yeux du sujet (ce qui est le cas dans toutes nos mesures). Pour chaque observateur, on a indiqué la valeur de son amétropie en vision diurne (comptée négativement pour les hypermétropes, afin de garder la même convention de signe que pour la convergence), ainsi que celle de son hétérophorie telle que mesurée à la baguette de Maddox.

On voit qu'aux luminances inférieures à 10^{-2} ou 10^{-3} nits, la convergence tend rapidement vers une valeur limite atteinte à 10^{-6} nits (c'est-

(9) A paraître in *Rev. Path. Génér. et Comp.*

(*) Séance du 29 mars 1954.

(1) Aux *Annales d'Optique Oculaire.*

à-dire pratiquement dans l'obscurité totale), et indépendante évidemment de la distance du test, aux erreurs de mesure près. Cette valeur limite de la convergence ne semble avoir de rapport direct ni avec l'hétérophorie du sujet telle que mesurée à la baguette de Maddox, ni avec son amétropie en vision diurne. On remarquera toutefois que pour les cinq sujets non hypermétropes elle est comprise entre 1,7 et 2,1 dioptries, tandis que pour les hypermétropes elle semble être d'autant plus faible que l'hypermétropie est plus grande.

	Test à 20 cm (5 d).							Test à 1,5 m (0,7 d).						
Luminance du test (en nits)..	1.	10^{-1}.	10^{-2}.	10^{-3}.	10^{-4}.	10^{-5}.	10^{-6}.	10^{-6}.	10^{-5}.	10^{-4}.	10^{-3}.	10^{-2}.	10^{-1}.	1.
Observateur J. C. OD (170° — 1,50) — 2,25 OG (180° — 1,25) — 3,0 1° d exo	4,8	4,6	4,2	3,3	1,7	0,5	0,1	0,1	0,2	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7
Observateur A. I. OD (20° + 0,50) — 1,0 OG (160° + 0,50) — 1,0 eso < 0,5° d	4,9	4,9	4,9	4,8	3,0	1,0	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Observateur C. B. OD (180° — 1,25) + 0,25 OG (115° — 0,25) plan 1° d eso	4,7	4,6	4,0	3,2	2,5	1,8	1,8	1,5	1,2	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8
Observateur R. B. OD (90° + 0,50) — 1,0 OG (90° + 0,50) — 0,75 0,5° d exo	4,8	4,5	4,2	3,9	3,1	2,3	1,7	1,6	1,2	1,0	0,8	0,9	0,7	0,7
Observateur R. C. OD (85° — 0,50) + 2,50 OG (97° — 0,62) + 2,75 1° d exo	5,0	5,0	5,0	4,7	3,8	2,1	1,9	1,8	1,6	1,0	0,9	0,8	0,8	0,8
Observateur L. V. ODG plan eso < 0,5° d	4,8	4,9	4,7	4,8	4,7	3,9	2,0	2,0	1,8	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0
Observateur M. A. OD (90° — 0,25) plan OG plan eso < 0,5° d	4,6	4,5	4,3	4,0	3,9	2,2	2,1	2,1	1,8	1,3	0,9	0,9	0,7	0,8

Étant donnée la forte synergie existant entre la convergence et l'accommodation (la première commandant vraisemblablement la seconde), ce comportement de la convergence binoculaire aux faibles niveaux pourrait expliquer d'une part la « presbytie nocturne » (signalée dès 1944) comme étant un manque d'accommodation dû à un manque de convergence,

et d'autre part la « myopie nocturne », comme étant une augmentation de la convergence du cristallin ([2]) consécutive à la convergence binoculaire nocturne.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action féminisante partielle du propionate de testostérone chez* Xenopus lœvis *Daud.* Note de M. **Louis Gallien**, présentée par M. Maurice Caullery.

Dans le but d'analyser le mécanisme de certains effets paradoxaux des hormones sexuelles dans la différenciation du sexe chez les Amphibiens, nous avons éprouvé le propionate de testostérone chez un Anoure inférieur : *Xenopus lœvis* Daudin (famille des *Pipidæ*). L'hormone mâle, administrée en solution hydroalcoolique, est ajoutée pendant toute la vie larvaire à l'eau des bacs d'élevage, à la concentration de 600 γ/l d'eau; celle-ci et l'hormone sont renouvelées tous les trois jours. La densité des élevages est établie, d'abord à raison de 10 têtards pour 1 l d'eau, puis de 5 têtards pour 1 l. Taille initiale des têtards : 15 mm. Durée moyenne de la vie larvaire : 3 à 4 mois. La métamorphose est, en effet, assez étalée dans le temps et, pour limiter la mortalité au cours de cette période sensible, il est nécessaire de faire passer en eau normale les têtards, dès que les bras sortent de la cavité branchiale; 21 têtards ont atteint ou dépassé ce stade. Un premier lot de 9 animaux fut autopsié dans le mois qui suivit la transformation, un second lot de 12 animaux à l'âge de 14 et 15 mois.

Les Xenopus utilisés appartiennent à une race différenciée, à *sex-ratio* normale : une série de témoins élevés donne 5 femelles : 6 mâles.

Résultats. — L'examen, à la métamorphose, est, à première vue, surprenant. Immédiatement en arrière des lobes caractéristiques du corps adipeux, on observe, au lieu où normalement se développe la gonade, de part et d'autre du mésentère, une crête basse, parfois irrégulièrement gonflée par le développement de tissu adipeux. Une série de petits lobules arrondis de tissu germinal forme une série de bourgeons et l'ensemble a un aspect moniliforme irrégulier. Chaque lobule est faiblement développé; son épaisseur est de l'ordre de 500 μ, avec des variantes. Parfois, il reste d'un côté, deux à trois lobules seulement. Au total, le volume de ce qui représente la gonade est très déficient par rapport aux témoins. Ceci traduit un développement fortement inhibé, avec extension partiellement compensatrice de tissu adipeux. Cette situation est confirmée par l'examen

([2]) J. M. Otero a effectivement montré en 1951 (*J. Opt. Soc. Amer.*, 41, 942) que le cristallin prend dans l'obscurité une forme correspondant en moyenne à 1,2 d d'accommodation, ce qui s'accorderait bien avec une convergence voisine de 2 d, la liaison « accommodation-convergence » étant assez élastique.

histologique. Chaque lobule est un élément de gonade peu évoluée. Dans six cas, il s'agissait de tissu ovarien avec nids d'ovogonies en préméiose et d'auxocytes. On trouve une poche ovarienne irrégulière et faiblement développée. Dans trois cas, le cortex ovarien enserrait un axe compact de tissu médullaire. On peut interpréter ces figures comme des structures intersexuées. A la suite de ces observations, le reste des animaux traités fut élevé jusqu'à l'âge de 14 à 15 mois. A l'autopsie de ce lot, nous trouvons : 6 femelles, 4 mâles et 2 intersexués. Les uns et les autres sont très particuliers. Chez les femelles, l'ovaire se présente comme une série de digitations, souvent très pédiculées à la base et longues de plusieurs centimètres : il s'agit évidemment des lobules observés à la métamorphose et dont chacun s'est développé isolément. Chez les mâles, la gonade est irrégulière, le testicule pouvant être divisé en deux ou trois éléments jointifs. Enfin, l'un des intersexués montrait une série de lobes de tissu ovarien pur et, au milieu, un gros nodule testiculaire. Le second intersexué se présentait macroscopiquement comme un testicule plurilobé. Mais, en coupe, on trouve, au sein des ampoules, en pleine spermatogénèse, une masse d'auxocytes semés irrégulièrement, par groupes de quelques unités, ou franchement isolés.

Que conclure de ces résultats ? En premier lieu, il est clair qu'une inhibition généralisée du développement des gonades s'est manifestée chez tous les animaux jusqu'à la métamorphose, avec féminisation plus ou moins poussée du vestige gonadal restant. Par la suite, après cessation du traitement hormonal, les bourgeons vestigiaux de tissu germinal évoluent lentement, sans manifester aucune régulation dans les zones où la gonadogénèse fut abortive. Ce sont ces bourgeons qui donnent naissance aux lobes ovariens laciniés (6 animaux), aux testicules multiples et aux formations intersexuées. Dans ces deux derniers cas (6 animaux), il s'agit, selon toute vraisemblance, de mâles génétiques, qui ont fait un retour plus ou moins poussé vers le sexe mâle. Ajoutons que, dans une autre expérience, nous avions constaté, comme E. Witschi et Allison (1), que l'hormone mâle provoquait, immédiatement après la métamorphose, le développement, chez tous les animaux traités, d'une callosité caractéristique sur les bras, preuve que, sur ce territoire, l'action androgène est pure et très active.

Les résultats obtenus montrent que l'hormone mâle manifeste au niveau de la gonade, chez *Xenopus*, un effet de type paradoxal ménagé, qui rappelle, à l'ampleur près, celui qui est connu chez les Urodèles. Il n'est pas sans intérêt de rappeler que le Xénope, comme les Urodèles, réagit d'une manière identique par une féminisation directe et totale à l'hormone femelle (1), (2).

(1) *Anat. Rec.*, 108-abst., 1950, p. 590.

(2) L. Gallien, *Arch. Anat. micr.*, 39, 1950, p. 337; *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1565.

RADIOBIOLOGIE. — *Restauration par la catalase chez une bactérie lysogène irradiée. Production de bactériophage.* Note (*) de M. **Branimir Miletić**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La « restauration par la catalase » se manifeste, chez une bactérie lysogène irradiée, en augmentant les nombres non seulement des cellules survivantes (colonies bactériennes), mais aussi des complexes productifs survivants (clones de virus). On l'observe après action des rayons ultraviolets et des rayons X.

Les études effectuées sur la restauration par la catalase (C. R.) de bactéries irradiées, montrent que ce phénomène semble se manifester seulement chez les lysogènes ([1]). Une observation récente ([2]) peut expliquer cette particularité : les bactéries dans lesquelles un virus se multiplie (complexes) sont particulièrement sensibles à l'action toxique des hydroperoxydes organiques (h. p. o. x.). Or, on sait que : *a.* l'irradiation ultraviolette ou X produit des h. p. o. x. au sein du protoplasme bactérien; *b.* l'action toxique de ces substances est contrecarrée par la catalase; *c.* l'irradiation des bactéries lysogènes, dans des conditions appropriées, les « induit », c'est-à-dire les transforme en complexes ([3]). On comprend alors que la C. R. soit la manifestation inverse de l'action toxique des h. p. o. x. sur les complexes obtenus par irradiation de bactéries lysogènes. Comme cette action intéresse aussi bien l'aptitude des complexes à former du virus que la capacité de la cellule hôte à se diviser ([2]), la C. R. doit se manifester, après ensemencement de la culture traitée, par l'augmentation des nombres non seulement des colonies bactériennes, ainsi qu'on l'a constaté jusqu'ici ([1]), mais aussi des centres producteurs de virus. L'expérience suivante vérifie ce point particulier :

Une culture de *E. coli* lysogène K-12, en fin de croissance dans le milieu synthétique 56, est diluée 2 000 fois en tampon puis soumise à une forte dose, 2 200 ergs.mm^{-2} environ, de rayons ultraviolets (λ : 2 537 Å). La culture est alors diluée 100 fois, puis incubée en milieu 56 à 37°, avec et sans catalase. Après 40 mn, on ensemence sur gélose au bouillon avec un excès de bactéries K-12S, sensibles au phage λ produit par K-12. Après incubation, on dénombre les complexes producteurs de phage par les plages claires obtenues (il est important d'ajouter la souche K-12S le plus tard possible car elle apporte de la catalase avec elle). Les résultats fournis par six expériences sont les suivants :

(*) Séance du 29 mars 1954.

([1]) R. Latarjet, L. R. Caldas, B. Miletic et P. Morenne, *Brit. J. Radiol.*, 27, 1954, p. 54.

([2]) R. Latarjet et B. Miletic, *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 205.

([3]) A. Lwoff, L. Siminovitch et N. Kjeldgaard, *Ann. Inst. Pasteur*, 79, 1950, p. 815.

C. R. de K-12 *irradié avec les rayons ultraviolets.*

Expérience n°.	Nombre de cellules ensemencées.	Nombre de plages sans catalase.	Nombre de plages avec catalase.
1	1 800	26	61
		27	72
2	1 000	7	12
		10	20
3	4 900	400	660
		403	661
4	1 400	252	356
5	3 600	204	486
6	2 080	52	114

Cette augmentation du nombre des plages n'est pas due à l'action d'un hypothétique métabolite favorisant la croissance du virus, introduit par l'extrait impur contenant la catalase. En effet cette augmentation disparaît, lors d'un chauffage à 60°, en même temps que l'activité enzymatique de l'extrait.

On sait qu'à l'instar des rayons ultraviolets les rayons X sont puissamment inducteurs ([4]), et qu'ils produisent des h. p. o. x. dans le protoplasme cellulaire. En conséquence on devrait observer la même C. R. des complexes productifs après irradiation avec une forte dose de rayons X. C'est bien ce que montre l'expérience, conduite comme la précédente, avec une dose de 40 000 r :

C. R. de K-12 *irradié avec les rayons* X.

Expérience n°.	Nombre de cellules ensemencées.	Nombre de plages sans catalase.	Nombre de plages avec catalase.
1	1 300	89	216
		80	210
2	4 900	306	542
		306	507

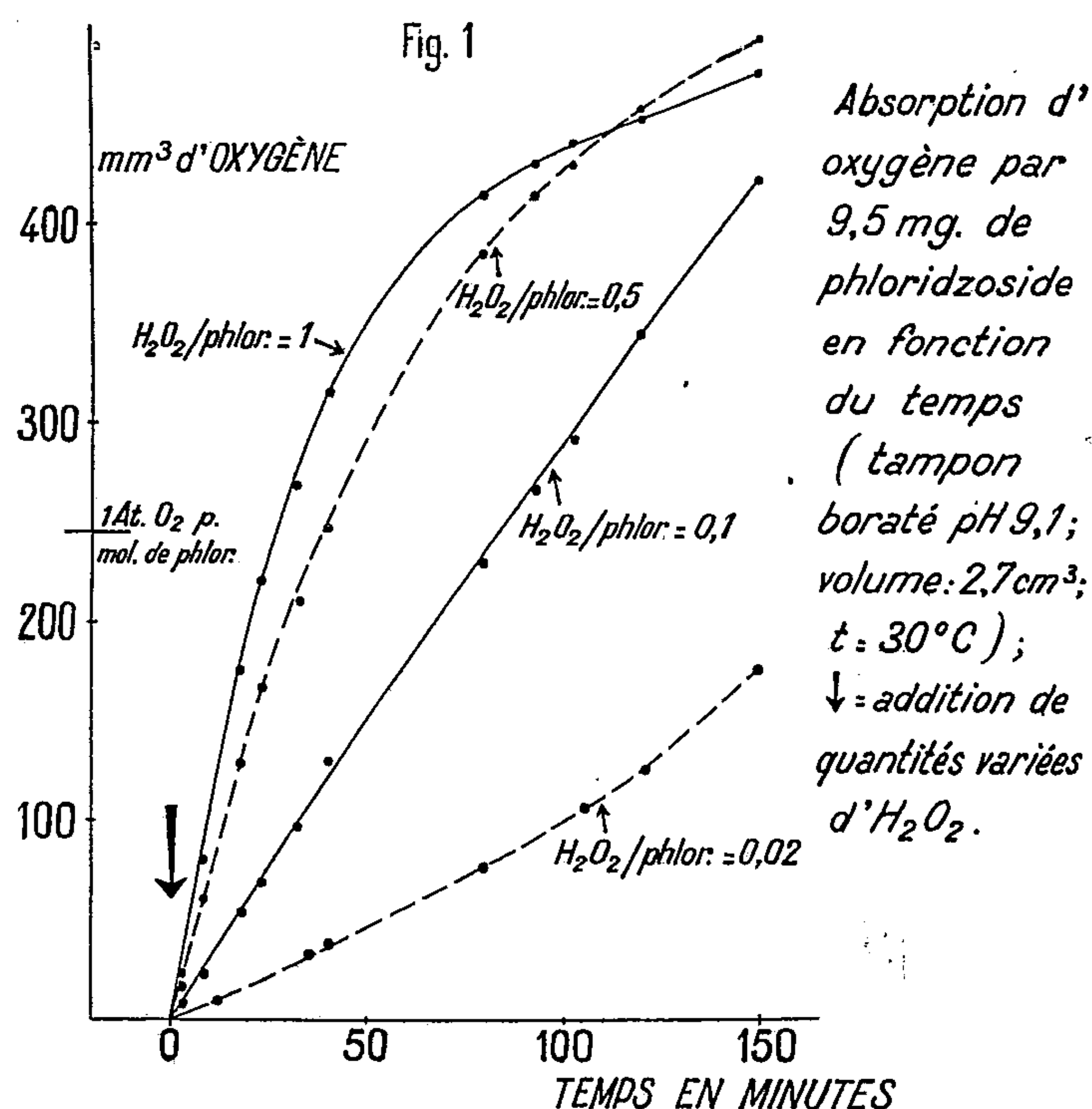
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'oxydation du phloridzoside induite par l'eau oxygénée; formation intermédiaire d'un corps réducteur autoxydable.* Note de M. **Joseph Neumann**, Melle **Geneviève Lehongre** et M. **Jean Lavollay**, présentée par M. Maurice Javillier.

A l'abri de l'air, H_2O_2 oxyde le phloridzoside en milieu alcalin en donnant une substance réductrice autoxydable. En présence d'air, cette substance absorbe de l'oxygène et donne un produit rouge déjà décrit. Une petite proportion de H_2O_2 suffisant à assurer l'autoxydation du phloridzoside, il est probable que l'autoxydation de la substance réductrice régénère l'eau oxygénée.

([4]) R. Latarjet, *Ann. Inst. Pasteur*, 81, 1951, p. 389,

L'oxydabilité du phloridzoside par l'oxygène moléculaire ne paraît pas avoir été étudiée depuis le travail de Stass [1]. Son oxydabilité par H_2O_2 en milieu alcalin a fait l'objet d'une publication antérieure dans laquelle nous avons décrit la formation d'un produit d'oxydation rouge [2].

Nous avons trouvé, depuis, que la couleur rouge prise par une solution alcaline de phloridzoside, après addition d'une *petite quantité* d'H_2O_2, est beaucoup moins intense si l'expérience est faite à l'abri de l'air. Il était donc probable que l'oxygène de l'air participe à la réaction. L'étude micromanométrique a confirmé cette intervention de l'oxygène et montré que les solutions de phloridzoside tamponnées, de pH 7,3 à 9,1, absorbent de l'oxygène (*fig.* 1)



dès que de l'H_2O_2 *leur est ajoutée* (simultanément ces solutions se colorent en rouge). En absence d'H_2O_2, l'absorption d'oxygène par le phloridzoside reste pratiquement nulle. La vitesse initiale d'absorption de l'oxygène augmente avec la concentration de l'H_2O_2 introduite, tant que le rapport moléculaire de H_2O_2 au phloridzoside reste inférieur à l'unité.

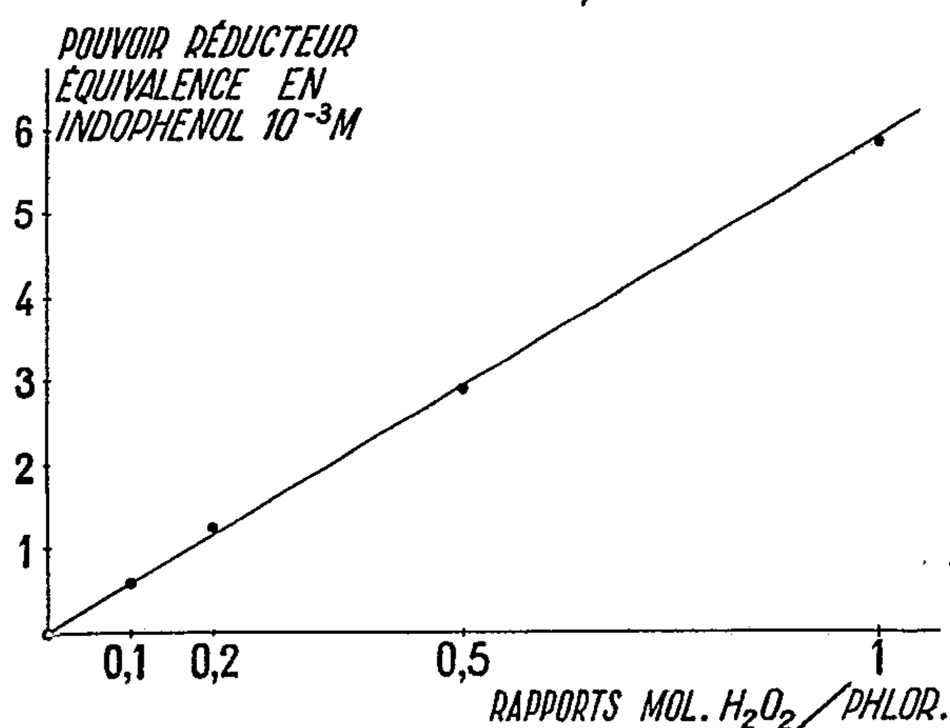
D'autre part, lorsque l'oxydation par H_2O_2 est réalisée à l'abri de l'air entre pH 7,3 et 9,1 dans un tampon dont la teneur en Cu^{++} est suffisamment faible

(1) *Ann. Chim. et Phys.*, 69, 1838, p. 367-401.

(2) G. Lehongre, J. Neumann et J. Lavollay, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 32, 1950, p. 1023-1030.

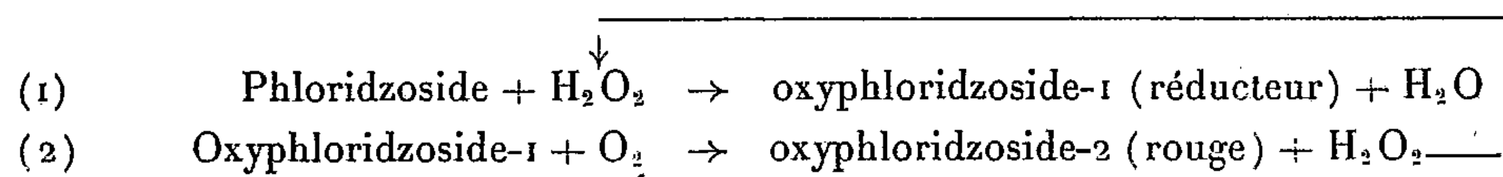
(2 μg pour 100 cm³), il se forme beaucoup moins de produit coloré mais il apparaît une substance réductrice qui peut être titrée au 2.6-dichlorophénol-indophénol. La vitesse initiale de formation, à l'abri de l'air, de la substance réductrice est proportionnelle à la concentration de l'H_2O_2 introduite, tant que le rapport moléculaire H_2O_2/phloridzoside reste inférieur ou au plus égal à 1 (*fig.* 2)

Fig. 2 – Oxydation par H_2O_2 à l'abri de l'air en milieu tamponné à pH 9,1 (borax - acide borique) Phloridzoside = 7,4. 10^{-3}M; H_2O_2 en proportions variées Pouvoir réducteur, 60 mn. après introduction de H_2O_2



Si les solutions réductrices sont exposées à l'air, elles perdent leur pouvoir réducteur et leur couleur rouge s'intensifie : l'augmentation de la densité optique en lumière verte est alors proportionnelle à la chute du pouvoir réducteur. Comme la même proportionnalité entre substance réductrice disparue et substance rouge formée se vérifie lorsque l'oxydation est réalisée par l'indophénol, il est évident que la substance réductrice est autoxydable et que la substance rouge est son produit d'oxydation.

L'oxydabilité du phloridzoside induite par H_2O_2 est donc la conséquence de sa transformation par oxydation en une substance réductrice autoxydable. L'oxydabilité du glucoside étant assurée par l'introduction d'une très petite proportion de H_2O_2, il est nécessaire de concevoir un mécanisme d'autoxydation de la substance réductrice qui permette l'entretien de la réaction. L'hypothèse la plus simple est que cette autoxydation donne naissance à une molécule de H_2O_2 en même temps qu'à une molécule de substance rouge. Le schéma suivant résume le mécanisme envisagé :



(1) Phloridzoside + H_2O_2 → oxyphloridzoside-1 (réducteur) + H_2O

(2) Oxyphloridzoside-1 + O_2 → oxyphloridzoside-2 (rouge) + H_2O_2

PATHOLOGIE DES INSECTES. — *Au sujet de l'action de la restriction alimentaire sur le développement des tumeurs héréditaires chez la Drosophile* (Drosophila melanogaster *Meig.*). Note de M. **Sabbas Ghelelovitch**, présentée par M. Émile Roubaud.

La sous-alimentation des larves diminue uniformément chez tous les individus la probabilité de la formation des tumeurs. Il existe des différences génotypiques quantitatives de sensibilité des larves à l'inanition. L'effet des conditions alimentaires subies par les larves dans leur jeune âge peut être annulé par une abondante nutrition ultérieure.

La diminution de la concentration en levure du milieu nutritif offert aux larves peut empêcher la formation des tumeurs héréditaires chez la Drosophile ([1]). L'inhibition du développement de ces mêmes tumeurs peut également être obtenue par l'élévation de la température. Le traitement thermique, tout en supprimant complètement la formation des tumeurs chez certains individus, reste sans effet chez d'autres. Chez ces derniers ni le nombre, ni les dimensions des tumeurs développées ne subissent aucune modification ([2]).

Par contre, les tumeurs formées chez les individus élevés sur les milieux pauvres sont nettement plus petites que celles des témoins. Les résultats des expériences, résumés dans le tableau ci-après, mettent en évidence les particularités de l'influence alimentaire et permettent de tirer quelques conclusions concernant son action sur le développement des tumeurs étudiées.

Contrairement à ce que l'on observe dans le cas du traitement thermique, non seulement la fréquence des individus sans tumeurs est augmentée par les mauvaises conditions alimentaires, mais les fréquences de toutes les autres classes (avec une tumeur, avec deux tumeurs, etc.) sont également changées. La distribution statistique des tumeurs chez les individus issus des larves sous-alimentées se rapproche de la série de Poisson, tandis qu'elle s'en écarte d'une manière significative chez les témoins. J'ai déjà montré antérieurement que les particularités de la distribution des tumeurs, chez des mouches témoins, pouvaient être expliquées par l'existence d'une interaction inhibitrice entre les tumeurs apparues chez un même individu ([3]). On peut donc admettre que la sous-alimentation agit en diminuant, de la même façon chez tous les individus, la probabilité de la formation des tumeurs.

Les résultats permettent également de confirmer le rôle joué par le génotype dans la sensibilité des tumeurs à l'inanition. Cependant les différences de

([1]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1776.
([2]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1574.
([3]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2279.

Lot expérimental et dilution du milieu.	Répartition des mouches d'après le nombre de tumeurs présentées. 0.	1.	2.	3.	4.	5.	Nombre total d'individus.	Nombre moyen de tumeurs par mouche. Lot entier.	Ayant au moins une tumeur.	Comparaison avec la série de Poisson χ^2.	Degré de liberté.
cl tu. — Témoins sur milieu 1/1.....	13	34	41	10	1	–	99	1,51±0,08	1,74±0,08	19,41	3
Série de Poisson..............	**21,9**	**33,0**	**24,9**	**12,5**	**6,7**		**99**	**1,51**			
Les deux premiers jours sur milieu 1/3.	11	29	32	9	1	–	82	1,51±0,08	1,75±0,09	13,46	3
Série de Poisson..............	**18,1**	**27,3**	**20,6**	**10,4**	**5,6**		**82**	**1,51**			
A partir du 3ᵉ jour sur milieu 1/3....	36	37	15	2	–	–	90	0,81±0,07	1,35±0,08	1,09	1
Série de Poisson..............	**40,1**	**32,4**	**17,5**				**90**	**0,81**			
Tout le développement sur milieu 1/3.	76	38	16	2	–	–	132	0,58±0,05	1,36±0,07	1,12	1
Série de Poisson..............	**74,2**	**42,7**	**15,1**				**132**	**0,58**			
tu vg bw. — Témoins sur milieu 1/1.	–	43	87	102	38	14	284	2,62±0,06	2,62±0,06	65,61	4
Série de Poisson..............	**20,7**	**54,2**	**71,0**	**62,0**	**40,6**	**35,5**	**284**	**2,62**			
Tout le développement sur milieu 1/3.	–	5	16	8	4	–	33	2,33±0,15	2,33±0,15	10,53	2
Série de Poisson..............	**3,2**	**7,5**	**8,7**	**6,8**	**6,8**		**33**	**2,33**			
Tout le développement sur milieu 1/10.	30	20	9	1	–	–	60	0,68±0,10	1,37±0,14	0,17	1
Série de Poisson..............	**30,4**	**20,7**	**8,9**				**60**	**0,68**			
Hybrides F_1 de ♀ *cl tu* × ♂ *tu vg bw*; ♂♂ témoins sur milieu 1/1.......	2	21	21	6	2	–	52	1,71±0,13	1,78±0,11	12,31	2
Série de Poisson..............	**9,4**	**16,5**	**13,8**	**7,8**	**4,5**		**52**	**1,71**			
♂♂ à partir du 3ᵉ jour sur milieu 1/8.	15	25	15	3	–	–	58	1,10±0,13	1,49±0,10	3,74	2
Série de Poisson..............	**19,3**	**21,7**	**11,7**	**5,8**			**58**	**1,10**			

sensibilité ne sont que de l'ordre quantitatif. Tandis que l'élevage de larves, à partir du troisième jour après l'éclosion, sur un milieu dilué au 1/3, suffit pour diminuer presque de moitié le nombre des tumeurs développées chez les mouches de la souche *cl tu*, l'évolution larvaire entière sur le même milieu n'a pas influencé significativement le nombre de tumeurs chez les mouches *tu vg bw*.

L'effet de l'inanition subie dans le jeune âge peut être annulé par une abondante nutrition ultérieure. A cet égard mes résultats sont en contradiction avec les conclusions de Friedman Harnly et Goldsmith (4); mais les souches sont différentes (5).

La séance est levée à 16 h.

R. C.

(4) *Cancer Research*, 11, 1951, p. 904-911.

(5) Les résultats de ces auteurs sont d'ailleurs susceptibles d'autres interprétations.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 15 février 1954.)

Note présentée le 8 février 1954, de M. *Klaus Krickeberg*, La nécessité de certaines hypothèses de Vitali fortes dans la théorie de la dérivation extrême de fonctions d'intervalle :

Page 764, 21[e] ligne, *au lieu de* $I \in I$, *lire* $I \in \mathfrak{I}$.
» 765, 5[e] ligne, *au lieu de* $x \in \mathfrak{J} \subseteq \mathfrak{I}$, *lire* $x \in J \subseteq I$.
» » 6[e] ligne, *au lieu de* sous-famille de K, *lire* sous-famille de $\mathfrak{K}$.
» » 11[e] ligne, *au lieu de* sous-famille de J, *lire* sous-famille de $\mathfrak{J}$.
» » 24[e] ligne, *au lieu de* $\sup_{\nu(\mathfrak{J}) \leqq \varepsilon} \psi(\mathfrak{T})$, *lire* $\sup_{\nu(\mathfrak{T}) \leqq \varepsilon} \psi(\mathfrak{T})$; *au lieu de* $\sup'_{\nu(\mathfrak{J}) \leqq \varepsilon} D(\psi, \mathfrak{T})$, *lire* $\sup'_{\nu(\mathfrak{T}) \leqq \varepsilon} D(\psi, \mathfrak{T})$.
» 766, 2[e] ligne, *au lieu de* (mod N^*), *lire* (mod $\mathfrak{N}^*$).

(*Comptes rendus du 22 mars* 1954.)

Notice nécrologique sur Pierre Jolibois, lue le 8 mars 1954 par M. *Paul Lebeau* :

Page 1274, 4[e] ligne, *au lieu de* phosphure, *lire* phosphore.
» 1275, 20[e] ligne, *au lieu de* monmet, *lire* moment.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 AVRIL 1954.

PRÉSIDENCE DE M. Louis FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Lyon, le 10 avril, de M. **Auguste Lumière**, Correspondant pour la Section de médecine et chirurgie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera présentée en l'une des prochaines séances par M. **Léon Binet**.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** adresse ampliation des décrets en date du 29 mars 1954, portant approbation des élections que l'Académie a faites de Sir **Alexander Fleming**, pour occuper, dans la Section des Associés étrangers, la place vacante par le décès de M. *Maurice Lugeon*, et de M. **Léopold Escande**, pour occuper, dans la Section des Membres non résidants, la place vacante par le décès de M. *Eugène Bataillon*.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 21 avril au lieu du lundi 19.

M. **Carl Størmer** adresse en hommage à l'Académie un fascicule intitulé : *Results of the Observations and photographic measurements of aurora in southern Norway and from ships in the Atlantic during the polar year* 1932-1933.

De la part de l'auteur, M. **Charles Jacob** offre l'Ouvrage : Joseph Grelier. *Aux sources de l'Orénoque*, dont il a écrit la *Préface*. On y trouvera le récit captivant d'explorations franco-vénézuéliennes dans le haut bassin de ce fleuve sud-américain en amont de la Esmeralda.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Paul Montel**, **Arnaud Denjoy**, **Gaston Julia**, **Jean Chazy**, **Joseph Pérès**, **René Garnier**, **Jean Leray** sont désignés pour représenter l'Académie au **Congrès international des Mathématiciens**, qui aura lieu à Amsterdam, du 2 au 9 septembre 1954.

La **Section de Chimie**, MM. **Albert Portevin** et **Louis Hackspill** sont désignés pour représenter l'Académie à la séance solennelle du **Congrès de l'Aluminium** organisé pour commémorer le Centième anniversaire de sa fabrication industrielle par **Henri Sainte-Claire-Deville**, qui aura lieu à la Sorbonne, le 16 juin 1954.

CORRESPONDANCE.

MM. **André Demay**, **Jean Orcel**, **Jean Piveteau**, **Pierre Pruvost**, **Jean Wyart**, prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Minéralogie, par le décès de M. *Emmanuel de Margerie*.

M. **André Couder** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Astronomie, par le décès de M. *Ernest Esclangon*.

La « **Rutgers University** », à New Brunswick, New Jersey, annonce la création d'un **Institut de Microbiologie**, qui sera dirigé par M. **Selman A. Waksman**.

Le Directeur des **Expéditions polaires françaises** adresse l'ensemble des Publications parues à ce jour, sur les résultats de ces Expéditions au Groenland et en Terre Adélie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Étude géologique de l'Atlas tunisien oriental*, par Gilbert Castany. Texte et planches.

2° William Henri Schopfer. *Plants and Vitamins*. Traduction de Norbert L. Noecker. Préface de William J. Robbins.

3° Instituto de Oleos (Rio de Janeiro). *Ensinar-Pesquisar Documentar-Cooperar. Dificuldades e facilidades de I. O. em* 1952, relatorio de JOAQUIM BERTINO DE MORAES CARVALHO.

4° *Au sujet de l'Orthopôle*, par VICTOR THÉBAULT.

5° Académie des Sciences de Lettonie. *Troudy Instituta eksperimentalinoi meditcini*. I.

6° id. Institut energetiki i elektrotekniki. *Voprosi energetiki*. I.

7° id. *Zootechnikas un zoohigienas Instituta Raksti*. I à III.

8° id. *Augsne un Raza. Augsnes zinibu un zemkopibas Instituta zinatniski petniecisko rakstu krajums*. I, II.

Il signale également des feuillets polycopiés : Comité National de Géographie. *Assemblée générale du* 20 *mars* 1954.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur les petits éléments d'un ensemble remarquable d'entiers algébriques*. Note de MM. **JACQUES DUFRESNOY** et **CHARLES PISOT**, présentée par M. Paul Montel.

Nous poursuivrons ici l'étude [1] des entiers algébriques $\theta > 1$ dont les conjugués autres que θ sont, en module, strictement inférieurs à 1. Nous désignerons par $P(z) \equiv \varepsilon z^s + \ldots + p_0$, où $p_0 > 0$, $\varepsilon = \pm 1$, le polynome irréductible dont θ est zéro et nous poserons $Q(z) \equiv \varepsilon z^s P(1/z)$. On a donc $Q(0) = 1$. Considérons le développement

$$\frac{P(z)}{Q(z)} = u_0 + u_1 z + \ldots + u_n z^n + \ldots;$$

il converge pour $|z| < 1/\theta$ et ses coefficients u_n sont des entiers rationnels.

Soit $D(z) \equiv D(u_0, u_1, \ldots, u_n; z)$ un polynome de degré $n+1$ tel que, si l'on pose $E(z) \equiv -z^{n+1} D(1/z)$, le développement de la fraction rationnelle $D(z)/E(z)$ commence par $u_0 + u_1 z + \ldots + u_n z^n$.

LEMME 1. — *Si* $D(z)$ *a deux zéros au moins dans la région* $|z| > 1$, *alors* $P(z)$ *est de degré* $n-1$ *au plus*.

En effet, $D(z)$ a $n-1$ zéros au plus dans $|z| < 1$. Le théorème de Rouché, appliqué à $\lambda QD - PE$ où λ est une constante de module supérieur à 1, montre, quand on fait tendre λ vers 1, que $QD - PE$, ou bien à n zéros au plus dans $|z| < 1$, ou bien est identiquement nul. Or $QD - PE$ est divisible par z^{n+1}; donc $QD - PE \equiv 0$ et P divise D; le quotient D/P, étant réciproque, est au moins du second degré, d'où la propriété énoncée.

---

(1) *Ann. Éc. Norm. Sup.*, Paris, 70, 1953, p. 105-133.

LEMME 2. — *Soit* $\hat{P}/\hat{Q}$ *la fraction rationnelle associée à un nombre* $\hat{\theta}$. *Si* $P\hat{Q} - Q\hat{P}$ *est divisible par* z^r *et si l'un des polynomes* P *ou* $\hat{P}$ *est de degré inférieur à* r, *on a* $P \equiv \hat{P}$.

C'est une conséquence du théorème de Rouché.

Ces propriétés permettent de dépasser nos résultats antérieurs dans la détermination des petits nombres θ. Nous avons déjà montré que $u_0 = u_1 = u_2 = 1$ entraîne $P(z) \equiv 1 - z^2 \pm z^{s-2}(1 + z - z^2)$. L'ensemble S_1 des nombres θ correspondants a pour seul point d'accumulation $\theta_\infty = (1 + \sqrt{5})/2$.

Nous considérerons les nombres θ particuliers θ_k et θ_k^* [zéros des polynomes P_k et P_k^* définis par les formules suivantes (²) :

$$(1 - z)P_{2n} \equiv 1 - z^{2n}(1 + z - z^2); \qquad (1 - z^2)P_{2n+1} \equiv 1 - z^{2n+1}(1 + z - z^2);$$
$$(1 + z)P_{2n}^* \equiv 1 + z^{2n}(1 + z - z^2); \qquad P_{2n+1}^* \equiv 1 + z^{2n+1}(1 + z - z^2).$$

On a $\ldots < \theta_k < \theta_{k+1} < \ldots < \theta_\infty < \ldots < \theta_{k+1}^* < \theta_k^* < \ldots$. Nous considérerons aussi θ^{**} zéro du polynome

$$P^{**} \equiv 1 - z + z^2 - z^3 + z^3(1 - z + 2z^2 - z^3);$$

on a $\theta_4 < \theta^{**} < \theta_5$. Introduisons enfin le polynome G_{2n} défini par

$$(1 + z)G_{2n} \equiv (n + 1)P_{2n+1} + (n + 2)zP_{2n-1}.$$

Nous utiliserons des polynomes $D(z)$ faisant intervenir les coefficients du développement

$$\frac{1}{1 - z - z^2} = v_0 + v_1 z + v_2 z^2 + \ldots + v_n z^n + \ldots.$$

Ce sont les polynomes suivants :

$$D(v_0, v_1, \ldots, v_{2n}, \quad v_{2n+1} - d_{2n+1};\ z) \equiv G_{2n+2} + d_{2n+1} z G_{2n};$$
$$D(v_0, v_1, \ldots, v_{2n-1}, \quad v_{2n} - d_{2n};\ z) \equiv P_{2n+1} + d_{2n}\ z P_{2n-1};$$
$$D(v_0, v_1, \ldots, v_{2n-1}, v_{2n} - 1, v_{2n+1} - d_{2n+1};\ z) \equiv (1 + z)P_{2n} + (d_{2n+1} - 2)zG_{2n};$$
$$D(v_0, v_1, v_2, v_3, v_4 - 1, v_5 - 1, v_6 - d_6;\ z) \equiv (1 + z)P^{**} + (d_6 - 2)zP_4.$$

Supposons alors que l'on ait $u_p = v_p$ pour $p < k$, $u_k = v_k - d_k$ avec $d_k \neq 0$ et posons $u_{k+1} = v_{k+1} - d_{k+1}$.

L'application du lemme de Schwarz à la fonction

$$\frac{P}{Q}\,\frac{1 - \theta z}{\theta - z} = \delta_0 + \delta_1 z + \ldots + \delta_n z^n + \ldots \qquad \text{donne} \quad |\delta_k| \leqq 1 - |\delta_0|^2.$$

On en déduit que $\theta < \theta_\infty$ entraîne $d_k > 0$.

Pour $d_k \geqq 2$, le polynome $D(v_0, v_1, \ldots, v_{k-1}, v_k - d_k;\ z)$ présente au moins deux zéros réels de modules supérieurs à 1. En vertu du lemme 1, P est de

(²) M. C. L. SIEGEL, *Duke Math. J.*, 11, 1944, p. 597-602 a signalé les nombres θ_k et les nombres de S_1 inférieurs à θ_∞.

degré $k-1$ au plus. Le lemme 2 où $r=k$, appliqué à $PQ_k - QP_k$, montre que $P \equiv P_k$; cela exige $d_k = 1$, en contradiction avec l'hypothèse.

Pour $d_k = 1$ et k impair, P_k est de degré k. Le lemme 2, où $r = k+1$, appliqué à $PQ_k - QP_k$, montre que $P \equiv P_k$.

Pour $d_k = 1$ et k pair, on peut supposer $k \geq 4$, car $k = 2$ donne l'ensemble S_1. Le polynome $D(\varphi_0, \varphi_1, \ldots, \varphi_{k-1}, \varphi_k - 1, \varphi_{k+1} - d_{k+1}; z)$, si $d_{k+1} \geq 3$ ou $d_{k+1} \leq 0$ ou $d_{k+1} = 1$ avec $k \geq 6$, présente deux zéros réels de modules supérieurs à 1. En vertu du lemme 1, P est de degré k au plus. Le lemme 2, où $r = k+1$, appliqué à $PQ_k - QP_k$, montre que $P \equiv P_k$; cela exige $d_{k+1} = 2$, en contradiction avec l'hypothèse.

Si $d_{k+1} = 2$, le lemme 2, où $r = k+2$, appliqué à $PQ_k - QP_k$, montre que $P \equiv P_k$.

Si $d_{k+1} = 1$ et $k = 4$, et si, de plus, $d_6 \geq 3$ ou $d_6 \leq 1$, P est de degré 5 au plus en vertu du lemme 1; le lemme 2, où $r = 6$, appliqué à $PQ^{**} - QP^{**}$, montre que $P \equiv P^{**}$; cela exige $d_6 = 2$, en contradiction avec l'hypothèse. Si $d_6 = 2$, le lemme 2, où $r = 7$, appliqué à $PQ^{**} - QP^{**}$, montre que $P \equiv P^{**}$.

On a ainsi obtenu tous les nombres $\theta < \theta_\infty$. Les polynomes

$$D(\varphi_0, \varphi_1, \ldots, \varphi_{2n-1}, \varphi_{2n} + 1, \varphi_{2n+1} - d_{2n+1}; z) \equiv (2n+3)(1+z)P^*_{2n} + (d_{2n+1} + 2)zG_{2n};$$
$$D(\varphi_0, \varphi_1, \ldots, \varphi_{2n}, \varphi_{2n+1} + 1, \varphi_{2n+2} - d_{2n+2}; z) \equiv 2P^*_{2n+1} + (d_{2n+2} + 2)zP_{2n+1};$$
$$D(\varphi_0, \varphi_1, \ldots, \varphi_{2n}, \varphi_{2n+1} + 1, \varphi_{2n+2} + 2, \varphi_{2n+3} - d_{2n+3}; z)$$
$$\equiv 4(1+z)P^*_{2n+1} + (d_{2n+3} + 3)z[G_{2n+2} - zG_{2n}]$$

permettent, par des raisonnements analogues, d'étudier les nombres θ peu supérieurs à θ_∞. L'ensemble des résultats est résumé dans le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Les nombres* $\theta < \theta^*_{16}$ *qui n'appartiennent pas à l'ensemble* S_1 *sont les nombres* θ_k, *les nombres* θ^*_k *où* $k > 16$, *le nombre* θ^{**}. *Le nombre* θ_∞ *est le seul point d'accumulation des nombres* $\theta < \theta^*_{16}$.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Critère d'utilisation du procédé de Runge-Kutta.* Note (*) de M. **Francis Ceschino**, présentée par M. Joseph Pérès.

Le critère obtenu dans une Note précédente est étendu aux systèmes différentiels et aux équations d'ordre supérieur à l'unité.

Soit le système :

$$(1) \quad \begin{cases} y'_i = f_i(x, y_1, \ldots, y_n), \\ y_i(x_0) = y_{i0} \qquad (i = 1, \ldots, n). \end{cases}$$

Quoique les résultats qui suivent s'étendent immédiatement aux différents choix des constantes, comme il a été montré dans le cas des équations du premier

(*) Séance du 5 avril 1954.

ordre ([1]) nous utiliserons, pour simplifier, les formules :

$$y_{i1} = y_{i0} + \frac{1}{6}(k_{i1} + 2k_{i2} + 2k_{i3} + k_{i4}), \tag{2}$$

où :

$$k_{i1} = hf_i(x_0, y_{10}, \ldots, y_{n0}),$$
$$k_{i2} = hf_i\left(x_0 + \frac{h}{2}, y_{10} + \frac{k_{11}}{2}, \ldots, y_{n0} + \frac{k_{n1}}{2}\right),$$
$$k_{i3} = hf_i\left(x_0 + \frac{h}{2}, y_{10} + \frac{k_{12}}{2}, \ldots, y_{n0} + \frac{k_{n2}}{2}\right),$$
$$k_{i4} = hf_i(x_0 + h, y_{10} + k_{13}, \ldots, y_{n0} + k_{n3}),$$

qui permettent de passer du point r au point $r+1$.

Soit E le vecteur dont les composantes sont les erreurs commises sur les composantes y_{i1} du vecteur Y_1, erreurs composées d'erreurs d'intégration ([2]) et d'erreurs d'arrondi, et qu'on peut estimer de l'ordre de h^5. L'erreur sur le vecteur $K_1 = (k_{11}, \ldots, k_{n1})$ due au vecteur erreur E est égale à $h\,GE$, où G est la matrice :

$$\left|\begin{matrix} \frac{\partial f_1}{\partial y_1} & \frac{\partial f_1}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial y_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial y_1} & \frac{\partial f_n}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial y_n} \end{matrix}\right|.$$

Le vecteur erreur correspondant à K_2 est

$$\left(\frac{h^2}{2}G^2 + hG\right)E.$$

De même pour K_3

$$\left(\frac{h^3G^3}{4} + \frac{h^2G^2}{2} + hG\right)E,$$

et enfin pour K_4

$$\left(\frac{h^4G^4}{4} + \frac{h^3G^3}{2} + h^2G^2 + hG\right)E;$$

c'est-à-dire que, d'après (2), nous aurons sur $Y_2 = (y_{12}, \ldots, y_{n2})$ l'erreur

$$E + \left(\frac{h^4G^4}{4!} + \frac{h^3G^3}{3!} + \frac{h^2G^2}{2!} + hG + I\right)E \approx (e^{hG} + I)E,$$

les hypothèses étant les mêmes que dans la Note citée plus haut. Ainsi l'erreur correspondante à Y_r est

$$(e^{(r-1)hG} + \ldots + e^{hG} + I)E = \frac{e^{rhG} - I}{e^{hG} - I}E = AE.$$

([1]) CESCHINO, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 986.
([2]) BIEBERBACH, *Z. Math., Phys.*, 2, 1951, p. 233.

Si l'on ne veut pas qu'au point r l'erreur d'intégration soit prohibitive, il est nécessaire que les valeurs caractéristiques de la matrice A soient de modules assez petits, c'est-à-dire, si l'on désigne par λ_i les valeurs caractéristiques de G, que

$$\left|\frac{e^{rh\lambda_i}-1}{e^{h\lambda_i}-1}\right|, \quad i=1, \ldots, n$$

soit relativement petit, ce qui sera vérifié si les λ_i se trouvent dans le demi-plan complexe négatif.

Dans le cas où (1) est le système équivalent à une équation d'ordre n, la matrice G prend la forme

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial y_n} & \frac{\partial f}{\partial y_{n-1}} & \cdots & \frac{\partial f}{\partial y_2} & \frac{\partial f}{\partial y_1} \\ 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \ldots & 0 & 0 \\ . & . & \ldots & . & . \\ 0 & 0 & \ldots & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

d'équation caractéristique

$$\lambda^n - \lambda^{n-1}\frac{\partial f}{\partial y_n} - \ldots - \frac{\partial f}{\partial y_1} = 0$$

ainsi que l'on sait. On retrouve bien la condition $\partial f/\partial y < 0$ dans le cas d'une équation du premier ordre.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Principe extrémal d'une chaîne de Markoff dans le mouvement Brownien*. Note (*) de M. **Otto Hittmair**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ([1]) les conditions pour un principe extrémal d'une chaîne de Markoff ont été données. L'équation pour la probabilité conditionnelle est valable en particulier dans le cas des distributions gaussiennes :

$$(1) \qquad f(x_{p+1} \mid x_0) = c_p \operatorname{extr} \{ f(x_{p+1} \mid x_p) f(x_p \mid x_{p-1}), \ldots, f(x_1 \mid x_0) \}$$

par rapport à $x_1, \ldots, x_p$.

La description phénoménologique du mouvement brownien d'une particule libre est donnée par l'équation de Langevin

$$(2) \qquad \dot{v} + \beta v = \varepsilon(t).$$

Pour la force aléatoire $\varepsilon(t)$ on fait l'hypothèse d'une distribution gaussienne

(*) Séance du 22 mars 1954.

([1]) O. Hittmair, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1469.

avec moyenne égale à zéro. Pour un intervalle assez petit ε_i représente donc le quotient de différences $[v_{i+1} - (1 - \beta\Delta t)\, v_i]/\Delta t$. La distribution des ε_i donne par conséquent la probabilité conditionnelle $f(v_{i+1} \mid v_i)$.

$$(3) \qquad f(v_{p+1} \mid v_0) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \sum_{i=1}^{p} \varepsilon_i^2(v) \right] dv_p \ldots dv_1$$

σ^2 est la variance de la distribution.

$$(4) \qquad f(v_{p+1} \mid v_0) \sim \exp\left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \left[\sum_{i=1}^{p} \varepsilon_i^2(v) \right]_{\min} \right\}$$

ou pour des intervalles assez fins

$$(5) \qquad f(v_{p+1} \mid v_0) \sim \exp\left[-\frac{1}{2\sigma'^2} \left\{ \int_0^{t_{p+1}} (\dot{v} + \beta v)^2\, dt \right]_{\min} \right\}.$$

Le minimum est évidemment

$$(6) \qquad \dot{v} + \beta v = 0,$$

équation qui décrit le mouvement moyen macroscopique de la particule.

Il s'agit donc de trouver la distribution de la grandeur $v - v_0\, e^{-\beta t}$. Sa relation avec la force aléatoire $\varepsilon(t)$ est donnée par

$$v - v_0 e^{-\beta t} = \int_0^t \psi(\xi)\, \varepsilon(\xi)\, d\xi$$

avec $\psi(\xi) = e^{\beta(\xi - t)}$.

La variance de la distribution des ε_i est déterminée par le postulat que (4) tend vers la distribution de Maxwell pour $t_{p+1} \to \infty$. Il en résulte, par le théorème d'addition des distributions gaussiennes ([2]), pour la distribution de $v - v_0 e^{-\beta t}$:

$$(7) \quad w(v - v_0 e^{-\beta t}) = f(v[t] \mid v_0) = \left(\frac{m}{4\pi k T \beta \int_0^t \psi^2(\xi)\, d\xi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m(v - v_0 e^{-\beta t})^2}{4\pi\beta k T \int_0^t \psi^2(\xi)\, d\xi} \right]$$

avec

$$\int_0^t \psi^2(\xi)\, d\xi = \int_0^t e^{2\beta(\xi - t)}\, d\xi = \frac{1}{2\beta}(1 - e^{-2\beta t}).$$

La variation dans (5) est équivalente au principe de la moindre dissipation d'Onsager ([3]) qui donne aussi l'équation (6).

([2]) S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.*, 15, 1943, p. 2.
([3]) L. Onsager, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1505.

Pour le déplacement r de la particule la distribution gaussienne de

$$\eta_i(r) = \int_{t_i}^{t_{i+1}} \varepsilon(\xi)\, d\xi$$

conduit à l'expression extrémale

$$(8) \qquad f(r[t] \mid r_0, v_0) \sim \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left\{ \int_0^t [r - r_0 - \beta^{-1}(v_0 - \dot{r})]^2\, dt \right\}_{\min} \right].$$

Avec cette fois $\psi(\xi) = \beta^{-1}(1 - e^{\beta(\xi - t)})$ il en résulte :

$$(9) \qquad f(r[t] \mid r_0, v_0) = \left(\frac{m\beta^2}{2\pi k T(2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left[-\frac{m\beta^2 [r - r_0 - \beta^{-1} v_0 (1 - e^{-\beta t})]^2}{2\pi k T(2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})} \right].$$

Pour $t \gg \beta^{-1}$ on obtient le résultat d'Einstein pour le déplacement quadratique moyen de la particule dans une certaine direction.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les fonctionnelles de certaines fonctions aléatoires*. Note (*) de M. **Robert Fortet** et Mlle **Édith Mourier**, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit $X_1, \ldots, X_j, \ldots$ une suite indéfinie d'éléments aléatoires mutuellement indépendants, de même loi, prenant leurs valeurs dans un espace de Banach $\mathfrak{X}$, tels que ([1])

$$E(X_j) = \theta, \qquad E(\|X_j\|^2) < +\infty;$$

posons

$$Z_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=1}^{n} X_j.$$

Lorsque n tend vers $+\infty$, la caractéristique ([2]) de Z_n tend vers la fonction définie positive « laplacienne »

$$\varphi(x^*) = \exp\left\{ -\frac{1}{2} E[\langle x^*, X_j \rangle^2] \right\};$$

nous ne savons pas, dans le cas général, si $\varphi(x^*)$ est ou n'est pas la caractéristique d'un élément aléatoire laplacien prenant ses valeurs dans $\mathfrak{X}$; mais si $\mathfrak{X}$

(*) Séance du 5 avril 1954.

([1]) Nous reprenons ici les définitions et les notations de E. Mourier, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1300.

([2]) E. Mourier, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 28; la notation $< x^*, x >$ désigne le nombre obtenu en appliquant à l'élément x d'un espace de Banach $\mathfrak{X}$ la fonctionnelle linéaire x^* élément du dual $\mathfrak{X}^*$ de $\mathfrak{X}$.

est un espace $\mathfrak{L}$ séparable, l'existence d'un tel élément laplacien Y est assurée ([3]).

1. Supposons que $\mathfrak{X}$ est un espace $\mathfrak{L}$ séparable et admettant une base, par exemple un espace L_α avec $\alpha \geq 2$; soit $f(x)$ une fonction numérique quelconque de $x \in \mathfrak{X}$, uniformément continue (avec la topologie forte dans $\mathfrak{X}$) sur toute sphère de $\mathfrak{X}$:

Théorème. — *La fonction de répartition de $f(Z_n)$ tend, lorsque $n \to +\infty$ vers celle de $f(Y)$.*

2. Soient u et t deux variables réelles ($0 \leq u \leq 1$; $-\infty < t < +\infty$) et $R(u; t)$ une famille de fonctions aléatoires de t, dépendant du paramètre u, telles que :

a. pour presque-tout u, $R(u; t)$ est presque-sûrement une fonction mesurable de t.

b. $E\left\{\left(\int |R(u;t)|^\alpha dt\right)^{\frac{2}{\alpha}}\right\}$ est une fonction sommable de u ($\alpha \geq 2$).

La fonction aléatoire $X(t) = R(U; t)$, où U est une variable aléatoire uniforme sur (0, 1), peut être considérée comme un élément aléatoire prenant ses valeurs dans L_α; soit $X(t), \ldots, X_j(t), \ldots$ une suite indéfinie d'éléments aléatoires mutuellement indépendants, de même loi que $X(t)$ et posons

$$Z_n(t) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=1}^{n} X_j(t) - \sqrt{n}\, E[X(t)]$$

et soit $Y(t)$ la fonction aléatoire Laplacienne définie par

$$E[Y(t)] \equiv 0, \qquad E[Y(t)Y(\tau)] = E[X(t)X(\tau)] - E[X(t)]\,E[X(\tau)].$$

Disons de toute fonctionnelle (numérique) $f[x(t)]$ de $x(t) \in L_\alpha$ qui est uniformément continue (avec la topologie forte dans L_α) sur toute sphère de L_α, qu'elle est une fonctionnelle de la classe C. D'après le théorème précédent, si $f[x(t)]$ est de la classe C, la fonction de répartition de $f[Z_n(t)]$ tend, lorsque $n \to +\infty$, vers celle de $f[Y(t)]$.

Exemple I. — On en déduit aisément une démonstration améliorée d'un théorème indiqué par M. Kac et R. Fortet ([4]).

Exemple II. — Prenons

$$f[x(t)] = \int_0^1 V[x(t)]\, dt \qquad \text{ou} \qquad V(\xi) = \begin{cases} 0 & \text{si } |\xi| \leq \lambda, \\ 1 & \text{si } |\xi| > \lambda, \end{cases}$$

([3]) R. Fortet et E. Mourier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 18.

([4]) M. Kac, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 59, 1946, p. 401; R. Fortet, *Ann. Inst. Poincaré*, 11, 1949, p. 175; M. Kac, *Proc. of the 2nd* Berkeley Symp. on *Math. Stat. and Probability*, Berkeley, 1951, Univ. of California Press; M. Donsker, *The Annals of Math. Stat.*, 23, 1952, p. 277.

de sorte que $f[x(t)]$ est la mesure-L de l'ensemble des valeurs de t pour lesquelles $|x(t)| > \lambda$. Bien que cette fonctionnelle ne soit pas de la classe C, on peut lui étendre le résultat ci-dessus, au moins si $Y(t)$ satisfait à certaines conditions.

Extension. — Soit $N(u)$ un processus de Poisson stationnaire sur $(0, 1)$, $[N(0) = 0]$, de densité ρ; posons :

$$Z'_\rho(t) = \frac{1}{\sqrt{\rho}} \int_0^1 R(u;\, t)\, dN(u) - \sqrt{\rho} \int_0^1 E[R(u;\, t)]\, du.$$

Si $f[x(t)]$ est une fonctionnelle de la classe C, la fonction de répartition de $f[Z'_\rho(t)]$ tend, lorsque $\rho \to +\infty$, vers la fonction de répartition de $f[Y(t)]$.

ÉLASTICITÉ. — *Jauge d'efforts photoélastique.* Note (*) de MM. **Roger Fleury** et **Félix Zandman**, présentée par M. Joseph Pérès.

On sait que la détermination des contraintes dans les pièces de machines et les Ouvrages du Génie Civil peut être déduite de l'examen, en lumière polarisée, de modèles en matière à biréfringence artificielle.

Cela suppose, évidemment, l'identité, dans le domaine élastique, de la répartition des contraintes dans la pièce à réaliser et dans le matériau photoélastique. D'autre part, les problèmes à trois dimensions exigent une expérimentation délicate, d'une interprétation souvent difficile.

L'objet de la présente Note est de montrer qu'on peut relever directement les contraintes à la surface des pièces réelles sans avoir besoin de passer par l'intermédiaire du problème plan.

L'idée d'analyser les contraintes par l'examen d'une lumière polarisée traversant deux fois une couche photoélastique déposée à la surface de la pièce à étudier est due à Mesnager qui n'avait pu en exploiter les possibilités en raison du peu de sensibilité des produits existant alors.

Les progrès réalisés dans l'élaboration des matières plastiques photoélastiques nous ont permis de fixer à la surface des pièces à étudier une couche extrêmement adhérente à base de résines éthoxyliques qui suit les déformations de la pièce et dont la biréfringence varie de manière importante avec la contrainte.

Elle adhère parfaitement aux métaux, bétons, bois, etc. et sa constante photoélastique est très élevée (de l'ordre de 50 Brewsters).

On en dépose une pellicule, de l'ordre de 1 mm d'épaisseur, à la surface de la pièce, préalablement polie ou enduite d'une peinture réfléchissante.

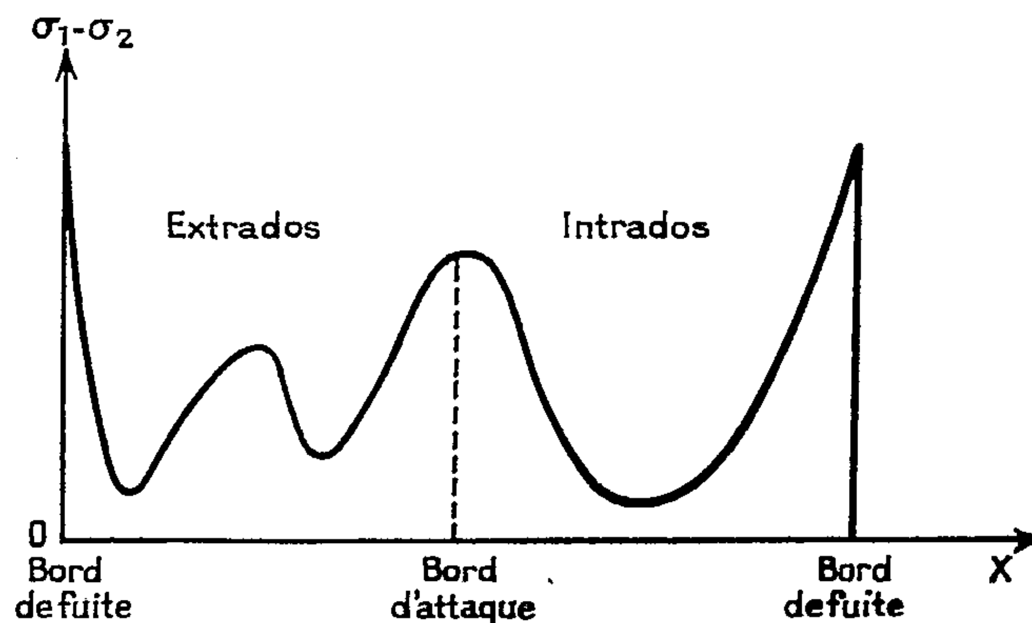
(*) Séance du 5 avril 1954.

Ce dépôt est réalisé, soit au pinceau, soit au pistolet, soit par collage de pastilles préfabriquées qui permettent de plus grandes épaisseurs, donc une sensibilité meilleure.

Après cuisson de 2 mn environ à 100° C, ou séchage à l'air libre pendant 24 h, la couche suit exactement les déformations de la pièce.

L'appareil de mesure est un microscope métallographique avec un système de polarisation analogue à celui de Nöremberg. La mesure de la biréfringence, qui est proportionnelle à la différence des contraintes principales, s'effectue au moyen de la compensation Tardy ou avec un compensateur de Babinet. Les directions des tensions principales sont déterminées en tournant l'ensemble analyseur-polariseur.

Il convient d'adapter l'épaisseur de la couche aux dimensions des accidents de forme à analyser. La méthode s'applique jusqu'à des épaisseurs de 0,3 mm. La sensibilité variable avec l'épaisseur est, pour des couches plastiques de 3 mm environ, égale à celle des jauges à fil résistant. L'emploi d'un microscope pour effectuer les visées permet une analyse des phénomènes particulièrement fine. L'examen des efforts dans les congés et entailles de petites dimensions, dont la nocivité sur la tenue des pièces est bien connue, est ainsi rendu possible, de même que l'examen des efforts au droit d'accidents métallurgiques très petits. Alors que les jauges à fil résistant ne peuvent qu'intégrer les efforts sur une surface dépassant couramment le centimètre carré, il nous est possible de faire porter notre examen sur des surfaces 1000 fois plus faibles.



Il est deux domaines extrêmement importants où la méthode ici présentée peut donner des informations utiles. C'est, d'une part, celui des déformations dans le domaine plastique (en effet, la matière employée est très extensible et peut supporter des allongements de 1,5 % sans que sa limite élastique soit dépassée) et, d'autre part, celui de la fatigue. En effet, l'étude des problèmes dynamiques périodiques peut se faire par

stroboscopie; d'autre part, l'usage de l'ultracinéma permet l'examen des phénomènes à évolution particulièrement rapide.

A titre d'exemple, nous citons ici l'étude de la distribution des contraintes dans le cas d'une aube creuse soumise à la traction statique.

La courbe ci-dessus qui donne la différence $\sigma_1 - \sigma_2$ des contraintes sur l'aube en fonction de la distance x du point étudié au bord de fuite, illustre bien les possibilités de la méthode photoélastique dans un cas industriel concret.

Nous avons pu ainsi déterminer que le coefficient de concentration de contraintes au bord de fuite était de 2,3 pour une section transversale de l'aube, ce coefficient étant défini par le quotient σ_M/σ_m de la contrainte maxima par la contrainte moyenne.

La précision de la méthode est de l'ordre de 4 %. Elle a été vérifiée dans plusieurs cas.

D'abord sur un montage permettant d'appliquer des efforts à des éprouvettes justiciables du calcul. Les contraintes calculées furent retrouvées expérimentalement.

Ensuite sur des pièces réelles, les déformations mesurées par des jauges électriques à résistance concordent bien avec celles que l'on mesure par la méthode photoélastique.

Enfin la valeur moyenne donnée par intégration de la courbe figurée ci-dessus correspond à la contrainte moyenne réellement appliquée (effort de traction rapporté à la section étudiée).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Quelques fonctions d'autocorrélation, et de répartitions spectrales d'énergie, pour la turbulence en aval de diverses grilles.* Note (*) de MM. **Alexandre Favre**, **Jean Gaviglio** et **Régis Dumas**, présentée par M. Maurice Roy.

Le spectre de la turbulence est influencé, dans le domaine des basses fréquences, par la forme des grilles génératrices des tourbillons cette influence est négligeable dans celui des fréquences moyennes et élevées.

Nous avons précédemment publié [1] : le principe, la description, le contrôle de fonctionnement de l'appareil de mesures statistiques de la

(*) Séance du 29 mars 1954.

[1] A. Favre, *VIe Congr. Intern. Mécan. Appl.*, 1946, Paris; *VIIe Congr. Intern. Mécan. Appl.*, 1948, Londres; *Publ. O. N. E. R. A.*, n° 67, 1949-1953, Paris; A. Favre, J. Gaviglio et R. Dumas, *Rapp. O. N. E. R. A.*, 15 juillet 1949; 4 rapp. 31 décembre 1949; *Publ. Scient. et Techn. Minist. de l'Air* n° 251, 1951, Paris; *Rapp. O. N. E. R. A.*, 30, juin 1950, 3 rapp.; 31 décembre 1950, 2 rapp.; *Coll. Nat. Mécan.*, 1952, Marseille, 3 rapp.; *Rapp. O. N. E. R. A.*, 12 juillet 1952, 2 rapp.; *VIIIe Congr. Intern. Mécan. Appl.* 1952, Istamboul; *La Rech. Aéron.*, nos 31 et 32, 1953, Paris; *La Rech. Aéron.*, n° 38, 1954, Paris; *Rapp. O. N. E. R. A.*, 9 juillet 1353, 11 juillet 1953, 20 février 1954, Paris.

corrélation dans le temps, la description de notre analyseur spectral, et de notre soufflerie à très faible turbulence, ainsi que des résultats de mesures d'autocorrélation, de fonctions spectrales d'énergie — obtenues d'une part par transformation des courbes d'autocorrélation, d'autre part par mesures directes avec l'analyseur spectral — et de corrélations dans le temps et l'espace, effectuées sur les fluctuations turbulentes de l'air en aval de grilles, en soufflerie.

Les présentes mesures concernent l'influence de la forme de la section des barreaux, et de la dimension des mailles carrées M de trois grilles : *a*. M = 1 pouce, barreaux de section circulaire, diamètre 0,5 cm, biplane; *b*. M = 1 pouce, barreaux de section carrée, côté 0,5 cm, biplane; *c*. M = 5 pouces, barreaux de section circulaire, diamètre 2,5 cm, monoplane.

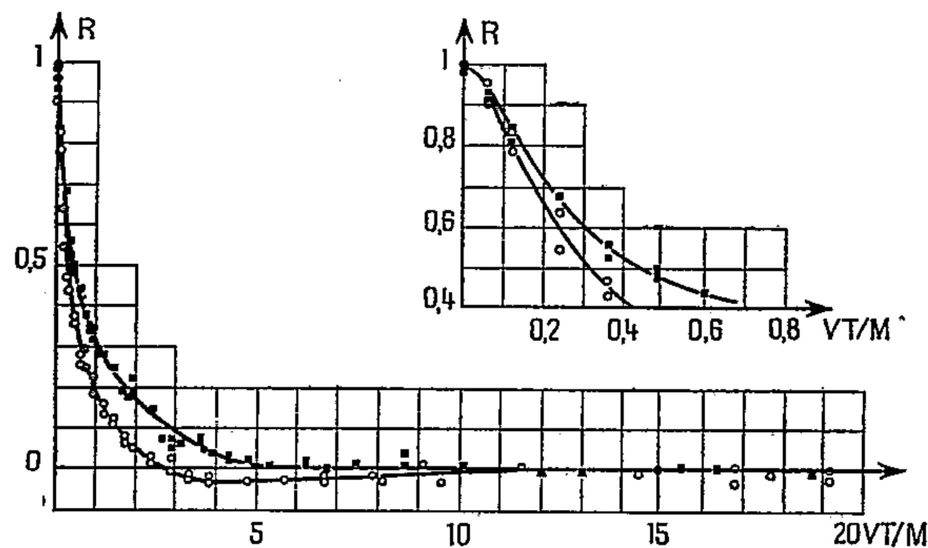


Fig. 1. — Autocorrélation des vitesses en aval des grilles de turbulence.
○ à barreaux de section circulaire *a* maille 1″ ■ à barreaux de section carrée *b* maille 1″
V = 12,20 m/s Dist. = 40 m. $\mathcal{R}_M$ = 21400.

La figure 1 présente les courbes d'autocorrélation R en fonction de VT/M (V = 12,20 m/s vitesse générale, T retard relatif, mesures effectuées à 40 M en aval de la grille) comparativement dans les cas des grilles *a* et *b*, pour un même nombre de Reynolds de maille $R_M = 21400$. Une importante influence de la forme de la section des barreaux sur les courbes d'autocorrélation apparaît, sauf en ce qui concerne le rayon de courbure à l'origine.

En effet, la fréquence équivalente N c/s de l'oscillation sinusoïdale unique dont la fonction d'autocorrélation aurait la même courbure à l'origine, déterminée à partir des courbes d'autocorrélation ou des mesures spectrales directes (N^2 est proportionnel au taux de dissipation de l'énergie), a pratiquement les mêmes valeurs dans les deux cas, à savoir respectivement : N = 470 et 500 c/s pour la grille *a*, et N = 470 et 450 c/s pour la grille *b*.

La figure 2 reproduit les spectres d'énergie F (*n*) en fonction de la fréquence *n* en cycles par seconde, correspondant aux mêmes expériences,

et déterminés d'une part par transformation de Fourier des courbes R de la figure 1, et d'autre part, à titre de vérification, par mesures directes à l'analyseur spectral.

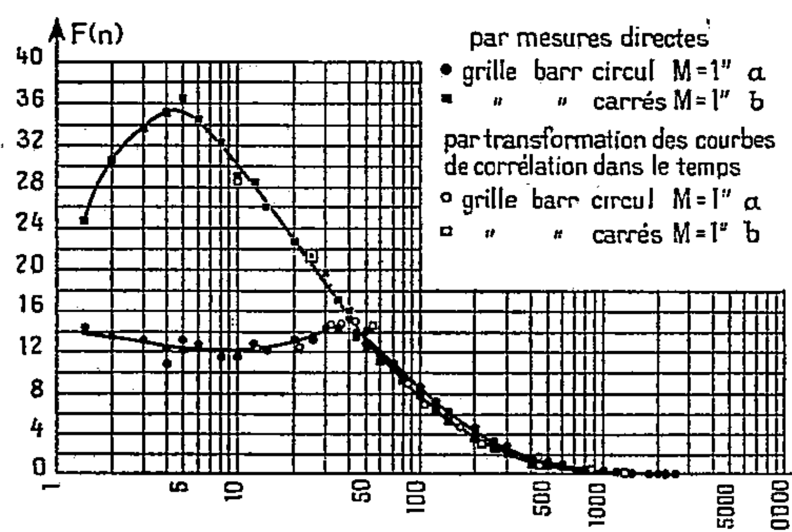


Fig. 2.

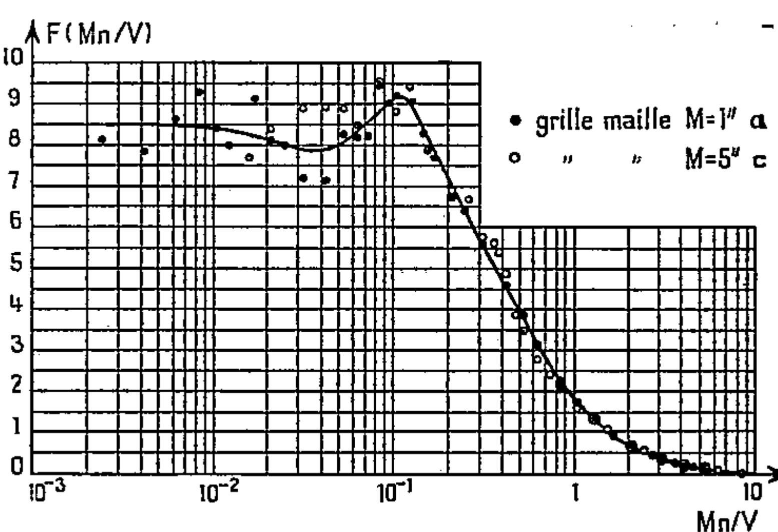


Fig. 3.

Fig. 2. — Spectres de turbulence en aval de grilles à barreaux de sections circulaires ou carrés.
V = 12,20 m/s Dist. = 40 m. $\mathcal{R}_M$ = 21400.

Fig. 3. — Spectres de turbulence en aval de grilles à barreaux de sections circulaires et de mailles différentes.
V = 12,20 m/s Dist. = 8 m.

Le spectre obtenu en aval de la grille *a* à barreaux de section circulaire présente, comme dans nos précédentes publications [1], un maximum à $\sim$ 38 c/s. Le spectre obtenu en aval de la grille *b* à barreaux carrés révèle un maximum analogue, mais à la fréquence $\sim$ 4,5 c/s, nettement moins élevée, et indique une énergie relative plus grande aux basses fréquences. Pour les valeurs de *n* supérieures à 50 c/s, les deux courbes présentées avec une même énergie totale coïncideraient pratiquement.

Le spectre de la grille *b* est plus proche de la forme conventionnelle.

La forme des barreaux des grilles influence donc profondément le spectre de la turbulence dans le domaine des plus basses fréquences, où la tendance à l'isotropie est la plus faible; au contraire cette influence est très faible dans celui des fréquences moyennes et élevées où la tendance à l'isotropie est la plus grande.

La figure 3 compare les répartitions spectrales d'énergie F en fonction de Mn/V obtenues avec les grilles *a* et *c*, dont les dimensions des barreaux et des mailles sont dans le rapport 5 (V = 12,20 m/s, distances en aval des grilles 8 M; nombres de Reynolds de mailles M = 21 400 et 107 000 respectivement).

Bien que les conditions de similitude ne soient réalisées qu'approximativement, la grille *a* étant biplane et la grille *b* monoplane, et les nombres de Reynolds étant notablement différents, la concordance des spectres est satisfaisante.

AÉRODYNAMIQUE. — *Calcul par analogie rhéoélectrique de l'effet d'épaisseur sur des ailes symétriques à la portance nulle.* Note (*) de MM. **René Duquenne** et **Charles Grandjean**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'analogie rhéoélectrique permet de déterminer les *effets d'épaisseurs* d'une aile de forme en plan quelconque, à profils symétriques et disposée à l'incidence de portance nulle. Cette méthode généralise les résultats déjà obtenus sur les surfaces portantes pour les effets d'incidence, de cambrure et de vrillage dont on a donné ailleurs [1] le mode de représentation analogique.

On considère une aile de forme en plan donnée, dont la loi d'épaisseur $z = G(x, y)$ est connue, placée dans un écoulement uniforme incompressible de vitesse U parallèle à Ox. Le potentiel des vitesses, pair en z, et harmonique peut s'écrire : $\Phi = Ux + \varphi(x, y, z)$ où φ est le potentiel de perturbation dont la vitesse a pour composantes (u, v, w).

Les conditions aux limites sont les suivantes :

a. Loin de l'obstacle, $\varphi(x, y, z)$ devient négligeable et Φ se réduit à Ux;

b. Sur l'obstacle $d\Phi/dn$ est nul (n : normale à la surface de l'aile);

ce qui donne

$$(U + u)G'_x + vG'_y - w = 0. \qquad (1)$$

Compte tenu de la symétrie on pourra se limiter à un demi-espace au-dessus du plan xOy, du côté des z positifs, par exemple.

L'analogie rhéoélectrique la plus immédiate consiste à identifier $\Phi(x, y, z)$ au potentiel électrique d'un bassin profond rectangulaire de grandes dimensions alimenté par deux électrodes verticales recouvrant deux bords opposés et portées à des potentiels différents. La maquette de l'aile, réduite à sa moitié du côté des z positifs, est construite en un matériau isolant pour tenir compte de la condition *b*. Elle est disposée dans le bassin électrique de façon que son plan de symétrie Oxy coïncide avec la surface libre du liquide. La mesure du potentiel électrique en divers points de la surface de l'aile donne les valeurs de $\Phi(x, y, z)$, dont on déduit ensuite par dérivation les survitesses u, v et w. Nous avons effectué plusieurs expériences analogiques de ce type qui ont montré que la détermination des vitesses de perturbation était délicate lorsque ces vitesses sont faibles par rapport à U (aile peu épaisse). La méthode présente par ailleurs un certain manque de souplesse car son application exige la réalisation d'autant de maquettes que de lois d'épaisseur.

Pour l'étude des ailes de *faible épaisseur* il est plus avantageux de représenter directement au bassin électrique le potentiel de perturbation $\varphi(x, y, z)$ en

(*) Séance du 5 avril 1954.

(1) L. Malavard et R. Duquenne, *La Recherche Aéronautique*, septembre 1951, p. 3-12.

adoptant les hypothèses classiques de la théorie *linéaire* : les dérivées de G et de φ étant supposées très petites on néglige leurs produits et l'on écrit la condition (1) :

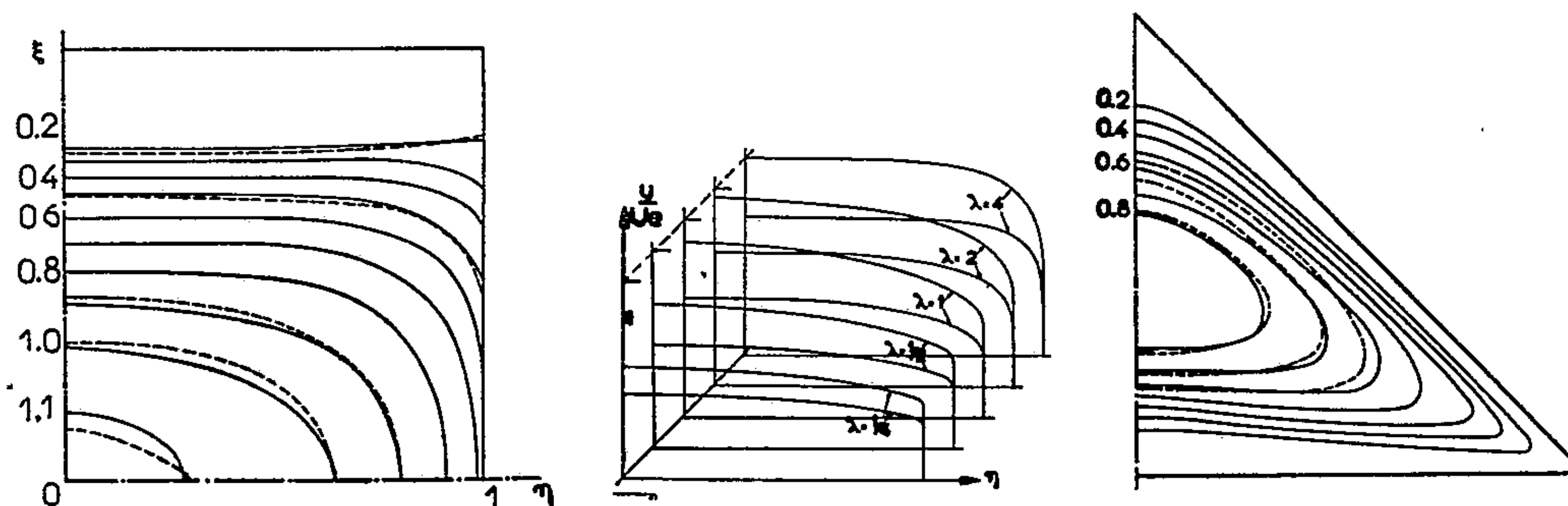
$$\varphi'_z(x, y, 0) = \mathrm{U}G'_x(x, y). \tag{2}$$

La traduction analogique de la condition (2) est classique [*cf.* (1)]. Le modèle qui représente la surface de l'aile est une plaque plane isolante recouverte d'un carrelage de petites électrodes que l'on vient placer au contact de la surface libre du bassin (plan xOy); chaque électrode, de surface ΔS, est alimentée de façon à débiter un courant électrique connu

$$i = -\sigma\varphi'_z\,\Delta S = -\sigma \mathrm{U}\,G'_x\,\Delta S$$

(où σ est la conductivité de l'eau).

A l'extérieur de l'aile le plan de symétrie xOy est représenté dans l'analogie par une frontière isolante que l'on peut faire correspondre avec la surface libre du liquide. La mesure du potentiel électrique de chaque électrode donne la valeur du potentiel de perturbation $\varphi(x, y, 0)$, et on en déduit, par dérivation, les valeurs de u et v sur l'aile.



Nos expériences ont été effectuées au Laboratoire d'Analogies électriques de l'O.N.E.R.A. dans une cuve profonde de $1{,}20 \times 0{,}80 \times 0{,}80$ m qui représente un quart de l'espace (les ailes étudiées étaient symétriques par rapport au plan xOz). Les maquettes étaient construites suivant la technique décrite en (1) : électrodes réalisées en recouvrant d'une peinture conductrice à l'argent une plaque de plexiglass. Le nombre d'électrodes était voisin d'une centaine pour une demi-aile. Pour établir les courants i nous avons utilisé la technique des grandes résistances : chaque électrode est alimentée par l'intermédiaire d'une résistance de grande valeur inversement proportionnelle au produit $G'_x\Delta S$; cette résistance est branchée au pôle positif ou négatif du générateur suivant le signe de i, c'est-à-dire de G'_x.

De nombreux essais ont déjà été effectués. Nous donnons, à titre d'exemple, quelques résultats sur la figure ci-dessus : *a* carte des survitesses $u/\mathrm{U}e$ (e étant

l'épaisseur relative) d'une aile carrée de centre O à profil parabolique et placée dans un vent parallèle à $O\xi$; les lignes tracées en pointillé correspondent à des valeurs calculées ([2]).

b. répartition suivant l'envergure de u/Ue, mesurée à 25 et 50 % de la corde, pour une série d'ailes rectangulaires d'allongements λ différents.

c. carte de u/U d'une aile en delta à profil parabolique évolutif et comparaison avec des courbes théoriques tirées de la référence ([2]).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le choix de la métrique et du champ électromagnétique en théorie unitaire d'Einstein.* Note de Mlle **Stamatia Mavridès**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous supposerons que les équations du champ sont les suivantes :

$$R_{\underline{\mu\nu}} = 0, \qquad R_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} + R_{\underset{\vee}{\rho\mu},\nu} + R_{\underset{\vee}{\nu\rho},\mu} = 0$$

et nous chercherons une solution statique à symétrie sphérique du type suivant :

$$r_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} + \varphi_{\mu\nu} = \begin{vmatrix} -\alpha & 0 & 0 & w \\ 0 & -\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\beta\sin^2\theta & 0 \\ -w & 0 & 0 & \gamma \end{vmatrix}.$$

Cette solution, calculée par A. Papapetrou ([1]), est

$$\beta = r^2, \qquad w = \frac{Vk}{r^2}, \qquad \frac{1}{\alpha} = 1 - \frac{2m}{(V^2 r)}, \qquad \gamma = \left(V^2 - \frac{2m}{r}\right)\left(1 + \frac{k^2}{r^4}\right).$$

Cette solution doit déterminer la métrique, à condition de savoir déjà définir celle-ci en fonction des $r_{\mu\nu}$. Or ([2]), le choix de la métrique demeure, dans une large mesure, arbitraire.

Pour nous guider dans ce choix, nous essaierons de définir une métrique et un champ qui permettent de retrouver les résultats les plus intéressants de la théorie de M. Born et L. Infeld ([3]).

Les champs et les inductions qui interviennent dans la théorie d'Einstein ([4])

$$r^{\mu\nu} = g^{\mu\nu} + f^{\mu\nu} \qquad \text{et} \qquad r_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} + \varphi_{\mu\nu}$$

([2]) O. Holme et F. Hjelte, *K. T. H. Aero*, 23, novembre 1952.

([1]) *Proc. Roy. I. Acad.*, 52 (A), 1948, p. 69.

([2]) M. Wyman, *Canad. J. of Math.*, 2, 1950, p. 427.

([3]) *Proc. Roy. Soc.*, A, 144, 1934, p. 425.

([4]) Dans ce qui suit, nous désignons toujours par la même lettre un élément et son mineur, de façon à avoir par exemple $\varphi_{\mu\rho}\varphi^{\mu\sigma} = \delta^\sigma_\rho$ (*cf.* M. A. Tonnelat, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 81).

se déduisent les uns des autres par des relations

$$\text{(I)}\qquad f^{\mu\nu}=\frac{[\varphi]}{[r]}\varphi^{\mu\nu}+\frac{[\gamma]}{[r]}\gamma^{\mu a}\gamma^{\nu b}\varphi_{ab},\qquad g^{\mu\nu}=\frac{[\gamma]}{[r]}\gamma^{\mu\nu}+\frac{[\varphi]}{[r]}\varphi^{\mu a}\varphi^{\nu b}\gamma_{ab}$$

formellement équivalentes à celles de la théorie de Born et Infeld ([5]).

Les formules (I) peuvent s'écrire en effet :

$$\sqrt{-[r]}f^{\mu\nu}=\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\varphi_{\mu\nu}},\qquad \sqrt{-[r]}g^{\mu\nu}=\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\gamma_{\mu\nu}}$$

en posant

$$\mathcal{L}=2\sqrt{-[r]}=2\sqrt{-[\gamma]}\,\mathrm{L},\qquad \mathrm{L}=\sqrt{\frac{[r]}{[\gamma]}}=\left(1+\frac{1}{2}\gamma^{ab}\gamma^{cd}\varphi_{ac}\varphi_{bd}+\frac{[\varphi]}{[\gamma]}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

La jonction avec la théorie de Born et Infeld se fera toutefois de façon très différente suivant les quantités qu'on reliera à la métrique $a_{\mu\nu}$ et aux champs $p_{\mu\nu}$ et $s_{\mu\nu}$ de cette théorie.

1. Le choix le plus simple consiste à identifier $\gamma_{\mu\nu}$ avec la métrique $a_{\mu\nu}$ et $\varphi_{\mu\nu}$ avec l'un des champs. Posons :

$$a_{\mu\nu}=\gamma_{\mu\nu},\qquad s_{\mu\nu}=\varphi_{\mu\nu}$$

on obtient $\mathrm{L}f^{\mu\nu}=(s^{\mu\nu}-\mathrm{G}s^{\mu\nu\star})/\mathrm{L}$, avec

$$\mathrm{L}=(1+\mathrm{F}-\mathrm{G}^2)^{\frac{1}{2}},\qquad \mathrm{F}=\frac{1}{2}s^{\mu\nu}s_{\mu\nu},\qquad \mathrm{G}=\frac{1}{4}s_{\mu\nu}s^{\mu\nu\star}.$$

On aura donc ([6]) $\mathrm{L}f^{\mu\nu}=p^{\mu\nu}$. Il est alors possible de calculer $s_{\mu\nu}$ et $p_{\mu\nu}$ dans le cas de la solution statique à symétrie sphérique. On trouve (si $kb=e$)

$$\mathrm{E}=bs_{14}=\frac{\mathrm{V}e}{r^2},\qquad \mathrm{D}=bp_{14}=b\,a_{11}a_{44}p^{14}=\frac{\mathrm{V}e}{r^2}\left(1+\frac{k^2}{r^4}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Ainsi, ce choix de la métrique ne conduit pas à des résultats satisfaisants car les deux champs deviennent infinis quand $r\to 0$.

2. Choisissons maintenant la métrique et les champs de la manière suivante :

$$a_{\mu\nu}=\sqrt{\frac{[r]}{[\gamma]}}\gamma_{\mu\nu},\qquad s_{\mu\nu}=\sqrt{\frac{[r]}{[\gamma]}}\varphi_{\mu\nu}.$$

On obtient après calculs : $f^{\mu\nu}=(s^{\mu\nu}-\mathrm{G}s^{\mu\nu\star})/\mathrm{L}$. Il faut donc poser $p^{\mu\nu}=f^{\mu\nu}$. La solution statique à symétrie sphérique conduit alors aux résultats suivants :

a. pour la métrique

$$a_{44}=\frac{-\mathrm{V}^2}{a_{11}}=\left(\mathrm{V}^2-\frac{2m}{r}\right)\left(1+\frac{k^2}{r^4}\right)^{\frac{1}{2}}\qquad\text{d'où}\qquad a_{11}a_{44}=-\mathrm{V}^2.$$

([5]) E. SCHRÖDINGER, *Proc. Roy. I. Acad.*, 51 A, 1948, p. 205.

([6]) Il faut bien noter que toutes les quantités $s^{\mu\nu}$, $p^{\mu\nu}$ sont formées en élevant les indices à l'aide de la métrique $a_{\mu\nu}$. Par contre, les quantités $f^{\mu\nu}$, $g^{\mu\nu}$, $\varphi^{\mu\nu}$, $\gamma^{\mu\nu}$ sont telles que l'on ait ([4]).

b. pour les champs ($k = e/b = r_0^2$) :

$$E = bs_{14} = \frac{V.e}{r_0^2\left(1+\frac{r^4}{r_0^4}\right)^{\frac{1}{2}}}, \qquad D = bp_{14} = V.\frac{e}{r^2}.$$

On a donc les résultats de la théorie de Born et Infeld, c'est-à-dire un champ électrique qui reste fini quand $r \to 0$.

Cette conclusion assimile φ_{14}, et non φ_{23}, au champ électrique. Beaucoup d'auteurs ont adopté la conclusion inverse parce que $\varphi_{[\mu\nu,\rho]}$, seul vecteur non nul de la théorie, devait représenter le courant. Nous montrerons que cette hypothèse ne s'impose pas.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les solutions à singularités localisées dans le mouvement rectiligne et uniforme du corpuscule de spin $\hbar$.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Détermination des solutions à singularités localisées à symétrie sphérique mobiles le long des trajectoires, dans le cas des équations d'ondes du corpuscule de spin $\hbar$ en mouvement rectiligne et uniforme.

Suivant les nouvelles conceptions proposées par M. Louis de Broglie (1) pour concilier les aspects corpusculaire et ondulatoire de la matière, nous avons déterminé dans une Note précédente (2) certaines solutions des équations d'ondes de Gordon et de Dirac comportant des singularités localisées mobiles le long des trajectoires des corpuscules en mouvement rectiligne et uniforme. Nous nous proposons ici de déterminer certaines solutions du même type pour les équations d'ondes des particules de spin $\hbar$ ou zéro (photons, mésons vectoriels, mésons pseudoscalaires).

Nous considérons l'équation d'ondes de corpuscule de spin total maximum $\hbar$:

$$(1) \qquad \left[p_0\frac{1}{2}(\alpha_0^{(1)}\alpha_4^{(2)}+\alpha_4^{(1)}\alpha_0^{(2)})+\left(\mathbf{p}.\frac{1}{2}[\boldsymbol{\alpha}^{(1)}\alpha_4^{(2)}+\alpha_4^{(1)}\boldsymbol{\alpha}^{(2)}]\right)+m_0c\,\alpha_4^{(1)}\alpha_4^{(2)}\right]\Phi_{i_1i_2}=0,$$

$$p_0 = -i\hbar\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \mathbf{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}, \qquad \boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\sigma}\rho_1, \qquad \alpha_4 = \rho_3\sigma_0, \qquad \sigma_p\sigma_q = i\sigma_r$$

$$(p, q, r = 1, 2, 3;\ i_1, i_2 = 1, 2, 3, 4).$$

Les seize fonctions d'ondes $\Phi_{i_1i_2}$ se répartissent en deux groupes.

1° Dix fonctions symétriques en i_1, i_2, $\Phi_{\underline{i_1i_2}} = [(\Phi_{i_1i_2}+\Phi_{i_2i_1})/2]$, Φ_{11}, Φ_{22}, Φ_{33}, Φ_{44}, $\Phi_{\underline{12}}$, $\Phi_{\underline{13}}$, $\Phi_{\underline{14}}$, $\Phi_{\underline{23}}$, $\Phi_{\underline{24}}$, $\Phi_{\underline{34}}$, représentant un corpuscule de spin $\hbar$ (photon ou méson vectoriel).

(1) Cours professés à l'Institut H. Poincaré, 1952-1953, 1953-1954.

(2) G. Petiau, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 998.

2° Six fonctions antisymétriques d'indices (réduites à 5 par une identité), $\Phi_{\underset{\vee}{i_1 i_2}}=[(\Phi_{i_1 i_2}-\Phi_{i_2 i_1})/2]$, $\Phi_{\underset{\vee}{12}}$, $\Phi_{\underset{\vee}{13}}$, $\Phi_{\underset{\vee}{14}}$, $\Phi_{\underset{\vee}{23}}$, $\Phi_{\underset{\vee}{24}}$, $\Phi_{\underset{\vee}{34}}$, représentant un corpuscule de spin zéro (méson pseudoscalaire).

Nous déterminerons la solution de l'équation (1) possédant dans le système propre une singularité localisée au point x_0, y_0, z_0. Dans ce système cette solution s'écrira

$$\Phi_{i_1 i_2}=\mathrm{F}_{i_1 i_2}(x, y, z; x_0, y_0, z_0)\, e^{\frac{i}{\hbar} m_0 c^2 (t-t_0)},$$

les 16 fonctions $\mathrm{F}_{i_1 i_2}$ étant indépendantes de t.

Si nous introduisons au lieu des indices i_1, i_2, deux systèmes d'indices variant sur 1 et 2, soient l_1, l_2 et k_1, k_2 correspondant respectivement aux matrices σ et ρ, intervenant dans la construction des α et si nous écrivons les $\mathrm{F}_{i_1 i_2}$ sous la forme $f_{l_1 l_2}^{k_1 k_2}$, le système (1) nous donne les équations

$$4 m_0 c f^{11}+(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}^{(1)}) f^{21}+(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}^{(2)}) f^{12}=0; \qquad (\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}^{(1)}) f^{12}+(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}^{(2)}) f^{21}=0;$$
$$2 m_0 c f^{12}+(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}^{(1)}) f^{22}-(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}^{(2)}) f^{11}=0; \qquad 2 m_0 c f^{21}-(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}^{(1)}) f^{11}+(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}^{(2)}) f^{22}=0$$

qui s'écrit encore

$$\mathbf{p}^2 f^{22}=0; \qquad f^{12}=-\frac{1}{2 m_0 c}(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}^{(1)}) f^{22}; \qquad f^{21}=-\frac{1}{2 m_0 c}(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}^{(2)}) f^{22};$$
$$f^{11}=\frac{1}{4 m_0^2 c^2}(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}^{(1)})(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}^{(2)}) f^{22}.$$

Pour une solution à symétrie sphérique autour du point x_0, y_0, z_0, correspondant à la valeur m du moment cinétique total, posant

$$x=x_0+r \sin\theta \cos\varphi, \qquad y=y_0+r \sin\theta \sin\varphi, \qquad z=r\cos\theta,$$
$$\lambda=i\hbar/2 m_0 c, \qquad \mathrm{Y}_l^m(\theta, \varphi)=\mathrm{P}_l^m(\cos\theta)\, e^{im\varphi}$$

et introduisant les constantes $a_{11}^{(lm)}$, $a_{22}^{(lm)}$, $a_{12}^{(lm)}$, $a_{21}^{(lm)}$,

$$c_{ij}^1=(l-m+1) a_{ij}-a_{11}, \qquad c_{ij}^2=(l-m) a_{22}-a_{ij} \qquad (i, j=1, 2),$$
$$d=(l-m+1)(l-m) a_{22}-(l-m+1)(a_{12}+a_{21})+a_{11},$$

nous obtenons la solution générale, finie à grande distance, à singularités localisées en x_0, y_0, z_0,

$$\mathrm{F}_{33}=f_{11}^{22}=a_{11} r^{-(l+1)} \mathrm{Y}_l^{m-1}+\mathrm{C}_{11}; \qquad \mathrm{F}_{34}=f_{12}^{22}=a_{12} r^{-(l+1)} \mathrm{Y}_l^m+\mathrm{C}_{12};$$
$$\mathrm{F}_{43}=f_{21}^{22}=a_{21} r^{-(l+1)} \mathrm{Y}_l^m+\mathrm{C}_{21}; \qquad \mathrm{F}_{44}=f_{22}^{22}=a_{22} r^{-(l+1)} \mathrm{Y}_l^{m+1}+\mathrm{C}_{22};$$

$$\mathrm{F}_{13}=f_{11}^{12}=\lambda r^{-(l+2)} \mathrm{Y}_{l+1}^{m-1}(l-m+2) c_{21}^1; \qquad \mathrm{F}_{23}=f_{21}^{12}=\lambda r^{-(l+2)} \mathrm{Y}_{l+1}^m c_{21}^1;$$
$$\mathrm{F}_{14}=f_{12}^{12}=\lambda r^{-(l+2)} \mathrm{Y}_{l+1}^m(l-m+1) c_{12}^2; \qquad \mathrm{F}_{24}=f_{22}^{12}=\lambda r^{-(l+2)} \mathrm{Y}_{l+1}^{m+1} c_{12}^2;$$

$$\mathrm{F}_{31}=f_{11}^{21}=\lambda r^{-(l+2)} \mathrm{Y}_{l+1}^{m-1}(l-m+2) c_{12}^1; \qquad \mathrm{F}_{32}=f_{12}^{21}=\lambda r^{-(l+2)} \mathrm{Y}_{l+1}^m c_{12}^1;$$
$$\mathrm{F}_{41}=f_{21}^{21}=\lambda r^{-(l+2)} \mathrm{Y}_{l+1}^m(l-m+1) c_{21}^2; \qquad \mathrm{F}_{42}=f_{22}^{21}=\lambda r^{-(l+2)} \mathrm{Y}_{l+1}^{m+1} c_{21}^2;$$

$$\mathrm{F}_{11}=f_{11}^{11}=\lambda^2 r^{-(l+3)} \mathrm{Y}_{l+2}^{m-1}(l-m+3)(l-m+2) d; \qquad \mathrm{F}_{22}=f_{22}^{11}=\lambda^2 r^{-(l+3)} \mathrm{Y}_{l+2}^{m+1} d;$$
$$\mathrm{F}_{21}=\mathrm{F}_{12}=f_{12}^{11}=f_{21}^{11}=\lambda^2 r^{-(l+3)} \mathrm{Y}_{l+2}^m(l-m+2) d.$$

Le corpuscule de spin $\hbar$ est caractérisé par les 10 fonctions symétriques en i_1, i_2, $F_{\underline{i_1 i_2}}$, dépendant des systèmes de trois constantes $a_{11}^{(lm)}$, $a_{22}^{(lm)}$, $a_{\underline{12}}^{(lm)} = (a_{12}^{(lm)} + a_{21}^{(lm)})/2$ pour les solutions singulières, C_{11}, C_{22}, $C_{\underline{12}} = (C_{12} + C_{21})/2$ pour la solution régulière.

On passe de la solution du système propre à la solution correspondante pour le corpuscule en mouvement d'énergie W, de quantité de mouvement p, par la transformation de Lorentz $m_0 c^2 t = \mathrm{W} t' - p z'$, $m_0 c^2 z = \mathrm{W} z' - p c^2 t'$, d'où

$$r^2 \to r'^2 = (x' - x'_0)^2 + (y' - y'_0)^2 + \left[\left(\frac{\mathrm{W}}{c}\right)(z' - z'_0) - pc(t' - t'_0)\right]^2 / m_0^2 c^2,$$

$$\mathrm{P}_0 = e^{\frac{i}{\hbar} m_0 c^2 (t - t_0)} \to \mathrm{P}' = e^{\frac{i}{\hbar}[\mathrm{W}(t' - t'_0) - p(z' - z'_0)]}$$

et par la transformation

$$\Phi'_{i_1 i_2}(x', t') = \mathrm{S}\Phi_{i_1 i_2}(x', t') = \frac{1}{2 m_0 c}\left[\left(\frac{\mathrm{W}}{c} + m_0 c\right) - p[\alpha_3^{(1)} + \alpha_3^{(2)}] + \left(\frac{\mathrm{W}}{c} - m_0 c\right)\alpha_3^{(1)}\alpha_3^{(2)}\right]\Phi_{i_1 i_2}(x', t').$$

Aux fonctions d'ondes spinorielles $\Phi_{i_1 i_2}$, correspondent par des combinaisons linéaires les fonctions d'ondes tensorielles $\Phi^{\mathrm{A}} = \sum_{i_1 i_2} (\mathrm{R}\alpha_{\mathrm{A}}^{*})_{i_2 i_1} \Phi_{i_1 i_2}$, $(\mathrm{R} = i\alpha_2 \alpha_4)$. Dans le cas du corpuscule de spin $\hbar$, on obtient ainsi notamment le potentiel vecteur Φ^0, Φ^1, Φ^2, Φ^3 qui dans le cas particulier où les constantes sont telles que l'on ait $d = 0$ se réduit dans le système propre à

$$\Phi^0 = 0, \qquad \Phi^3 = -2[a_{\underline{12}} r^{-(l+1)} \mathrm{Y}_l^m + \mathrm{C}_{\underline{12}}]\mathrm{P}_0$$
$$\Phi^1 = [r^{-(l+1)}(a_{11}\mathrm{Y}_l^{m-1} - a_{22}\mathrm{Y}_l^{m+1}) + \mathrm{C}_{11} - \mathrm{C}_{22}]\mathrm{P}_0;$$
$$\Phi^2 = i[r^{-(l+1)}(a_{11}\mathrm{Y}_l^{m-1} + a_{22}\mathrm{Y}_l^{m+1}) + \mathrm{C}_{11} + \mathrm{C}_{22}]\mathrm{P}_0.$$

Dans le système en mouvement,

$$\Phi'^0(x') = \frac{1}{m_0 c}\left[\frac{\mathrm{W}}{c}\Phi^0(x') - p\Phi^3(x')\right]; \quad \Phi'^3 = \frac{1}{m_0 c}\left[\frac{\mathrm{W}}{c}\Phi^3(x') - p\Phi^0(x')\right]; \quad \Phi'^1 = \Phi^1; \quad \Phi'^2 = \Phi^2.$$

Le corpuscule de spin 0 (méson pseudoscalaire) est représenté par les fonctions antisymétriques $F_{\check{13}}$, $F_{\check{23}}$, $F_{\check{24}}$, $F_{\check{34}}$, $F_{\check{12}} = 0$ dépendant des constantes $a_{\check{12}}^{(lm)}$ et $C_{\check{12}}$. Les fonctions tensorielles correspondantes se déduisent de l'invariant

$$\Phi^5 = -2i[a_{\check{12}} r^{-(l+1)}\mathrm{Y}_l^m + \mathrm{C}_{\check{12}}]\mathrm{P}_0, \qquad \Phi'^5(x') = \Phi^5(x').$$

CHRONOMÉTRIE. — *Sur la précision du pendule conique.*

Note (*) de M. **Raymond Chaléat**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Le pendule conique se présente, *a priori*, du point de vue chronométrique, comme un dispositif fort intéressant : il permet la *mesure continue* du temps

(*) Séance du 5 avril 1954.

sans toutefois faire intervenir des mécanismes compliqués, délicats et coûteux tels que les échappements mécaniques ou électriques des pendules circulaires. Pour entretenir la rotation continue du pendule, le dernier mobile du rouage porte une rainure dans laquelle s'engage la tige du pendule. Jules Haag a envisagé les conséquences du frottement de la tige dans la rainure sur la précision du dispositif ([1]); il a constaté que les variations de marche diurne correspondantes étaient de l'ordre de quelques secondes par jour. Mais *la principale cause de l'imprécision du pendule conique provient des variations inévitables du couple d'entraînement :* c'est ce que je me propose de montrer. J'utiliserai les notations de M. Haag que je rappelle rapidement.

2. Soit Oz la verticale descendante; dans le plan vertical xOz (Ox horizontal) le pendule peut osciller autour de l'axe perpendiculaire Oy. L'axe de symétrie OZ du pendule, dont la masse est m, fait avec Oz un angle θ, le centre de gravité G du pendule est situé sur OZ à la distance a de O. Le plan xOz est entraîné dans une rotation d'axe Oz à la vitesse angulaire ω par le couple Γ qu'exerce la rainure. Soient OX, OY, OZ des axes liés au pendule : OY confondu avec Oy, OX perpendiculaire à OY et OZ; soient A, B, C les moments d'inertie du pendule relatifs à ces trois axes. Le pendule est soumis aux résistances de l'air dont la résultante est supposée être appliquée en G, elle est opposée à la vitesse v de G et elle a pour expression $F(v)$. Le coefficient de frottement de la tige sur la rainure est f, et ε est une quantité comprise entre -1 et $+1$. Les équations différentielles du mouvement sont, en représentant par D et M les quantités $A - C$ et $A\sin^2\theta + C\cos^2\theta$:

$$(1)\qquad \begin{cases} M\omega' + \omega\theta' D \sin 2\theta = \Gamma - \dfrac{F(v)}{v} a^2\omega \sin^2\theta, \\ B\theta'' - \omega^2 D \sin\theta\cos\theta = -mga\sin\theta - \dfrac{F(v)}{v} a^2\theta' + \dfrac{\varepsilon f \Gamma}{\sin\theta}. \end{cases}$$

3. Le régime *stable* est défini par $\theta = \theta_0$, $\omega = \omega_0$ qui sont liés à v_0 par les trois relations

$$(2)\qquad v_0 = a\omega_0 \sin\theta_0,$$

$$(3)\qquad \Gamma = F(v_0) a \sin\theta_0,$$

$$(4)\qquad mga = \frac{\varepsilon f \Gamma}{\sin^2\theta_0} + \omega_0^2 D \cos\theta_0.$$

Supposons que Γ subisse un accroissement infiniment petit $\Delta\Gamma$ et cherchons l'accroissement correspondant ΔT de la période $T = 2\pi/\omega_0$ de la rotation uniforme du pendule, ou mieux la variation de marche diurne :

$$M = 86\,400 \frac{\Delta T}{T} = -86\,400 \frac{\Delta\omega_0}{\omega_0}$$

consécutive.

([1]) J. Haag, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1234.

Pour ce, différentions logarithmiquement les relations (2), (3) et (4). Dans la dernière nous négligerons le couple de frottement constant $\varepsilon f \Gamma$ devant le couple d'entraînement $\omega_0^2 D$. Nous obtenons

$$\frac{\Delta \rho_0}{\rho_0} = \frac{\Delta \omega_0}{\omega_0} + \operatorname{cotg} \theta_0 \, \Delta \theta_0, \qquad \frac{\Delta \Gamma}{\Gamma} = \rho_0 \frac{F'(\rho_0)}{F(\rho_0)} \frac{\Delta \rho_0}{\rho_0} + \operatorname{cotg} \theta_0 \, \Delta \theta_0$$

et

$$\Delta \theta_0 = \frac{2 \, \Delta \omega_0}{\omega_0} \operatorname{cotg} \theta_0.$$

En éliminant entre ces relations : $\Delta \theta_0 / \theta_0$ et $\Delta \rho_0 / \rho_0$ nous obtenons aisément :

$$\frac{\Delta \omega_0}{\omega_0} = \frac{\Delta \Gamma}{\Gamma} \frac{\operatorname{tg}^2 \theta_0}{2 + \dfrac{\rho_0 F(\rho_0)}{F(\rho_0)} (2 + \operatorname{tg}^2 \theta_0)}.$$

4. Pratiquement on peut admettre pour la fonction $F(\rho)$ les deux lois suivantes :

a. $F(\rho) = k\rho$ ($k = \text{const.}$) lorsque la vitesse de rotation autour de Oz est lente, la marche diurne correspondante est

$$M_1 = -86\,400 \frac{\Delta \Gamma}{\Gamma} \frac{\operatorname{tg}^2 \theta_0}{4 + \operatorname{tg}^2 \theta_0};$$

b. $F(\rho) = k\rho^2$ si la vitesse de rotation est plus rapide (cas habituel) la marche diurne est alors donnée par

$$M_2 = -43\,200 \frac{\Delta \Gamma}{\Gamma} \frac{\operatorname{tg}^2 \theta_0}{2 + \operatorname{tg}^2 \theta_0}.$$

Les valeurs numériques de M_1 et M_2 évaluées en secondes par jour pour $(\Delta \Gamma / \Gamma) = -(1/100)$ sont indiquées par le tableau ci-dessous en fonction de θ_0.

θ_0	10°.	20°.	30°.	40°.	50°.	60°.	70°.	80°.	90°.
M_1	6,65	27,6	66,5	130	227	371	565	770	864
M_2	6,60	26,8	61,7	112	180	259	340	406	432

Ainsi pour une variation relative de couple de 1/100e et pour une amplitude θ_0 de 30° la variation de marche est de l'ordre de 1 mn par jour. Or en raison de l'épaississement des huiles, de l'affaiblissement du ressort au cours de son déroulement ou au cours du temps, de l'encrassement du rouage, etc. il est légitime d'admettre des variations de couple de l'ordre du dixième, ce qui avec l'amplitude précédente correspondrait à des variations de marche de 10 mn par jour. On remarquera également que les variations de marche sont d'autant plus grandes que la vitesse de rotation du pendule autour de l'axe vertical est plus faible [loi $F(\rho) = k\rho$] et que l'amplitude de régime θ_0 est plus grande.

On peut donc conclure de ce qui précède que *la précision du pendule conique est fort médiocre : de l'ordre du centième en valeur relative* (la précision d'une pendule d'observatoire est ordinairement de 10^{-8}) et qu'en conséquence ce dispositif ne présente, malgré sa simplicité, aucun intérêt pour les mesures du temps sur une longue période.

SEMI-CONDUCTIBILITÉ. — *Sur la théorie de l'effet photomagnétomécanique.* Note (*) de MM. **Pierre Aigrain** et **Olivier Garreta**, présentée par M. Jean Cabannes.

Une expression de la force photodiamagnétique sur un semi-conducteur est donnée. Un nouvel effet, l'effet photomagnétomécanique, consistant en l'apparition d'un couple dans un champ homogène est prévu et calculé.

Dans une Note précédente Aigrain et Bulliard ([1]), ([2]) ont donné une théorie de l'effet photomagnétoélectrique. Si la surface d'un semi-conducteur est éclairée en présence d'un champ magnétique, il apparaît une tension perpendiculaire au champ.

Cette d. d. p. est due à la présence de courants superficiels de porteurs des deux types qui sont proportionnels à $\vec{H} \wedge \vec{n}$ ($\vec{n}$ vecteur normal à la surface éclairée). Si le spécimen est isolé ces courants sont compensés par des courants de retour répartis quasi uniformément à l'intérieur du spécimen. En conséquence, ces courants ne coïncidant pas dans l'espace, il doit apparaître des efforts mécaniques. En particulier, un effet de photodiamagnétisme (force agissant sur un spécimen éclairé dans un champ magnétique inhomogène) a été prévu très qualitativement par Frenkel ([3]) et Aigrain et Bulliard ([4]), mais nous allons voir que des effets d'un ordre supérieur (couple dans un champ même homogène) existent, qui n'avaient pas été prévus jusqu'ici.

Nous ferons pour nos calculs les hypothèses suivantes :

1° Le specimen est un cylindre de longueur grande devant ses dimensions transversales, l'origine des coordonnées cartésiennes est prise au centre de gravité du cylindre, Oz parallèle à l'axe.

2° Le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe du cylindre et admet yOz comme plan de symétrie. De plus, il est de la forme $H = H_0(1 + kx)$ ou $kx \ll 1$ dans la région qui nous intéresse.

3° Nous supposons le coefficient d'absorption des photons infiniment grand.

Dans ces conditions la force résultante sur les courants superficiels s'écrit

$$\vec{F}_1 = 2\frac{\mu}{c}\,\frac{eD}{\sigma + \beta D}\,h\int_L (1 + 2kx)\left(\vec{H}_0 \wedge \vec{H}_0 \wedge \vec{n}\right) L(\theta)\,dl$$

(*) Séance du 5 avril 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 595.

([2]) Bulliard; *Thèse*, 1953.

([3]) *Phys. Zeits. für Sov. Union* 5, 1935, p. 185.

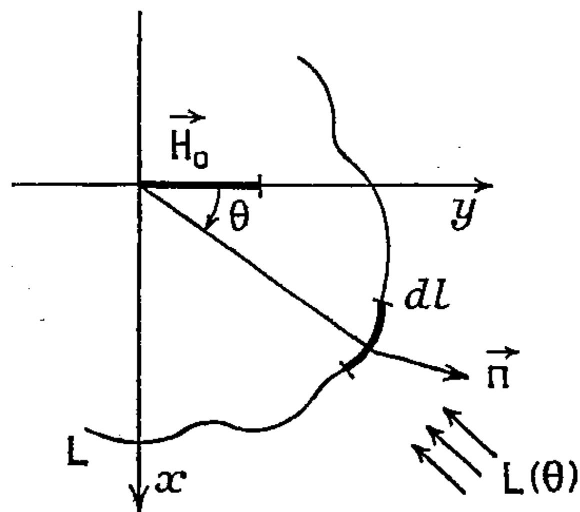
([4]) *J. Soc. franç. Phys.*, *Compte rendu* de la séance d'avril 1953 (décembre 1953).

et sur les courants de retour, distribués uniformément dans la masse

$$\vec{F}_2 = 2\frac{\mu}{c}\,\frac{eD}{\sigma+\beta D}\,h\int_L (1+kx)\left(\vec{H}_0 \wedge \vec{H}_0 \wedge \vec{n}\right)L(\theta)\,dl$$

avec

$L(\theta)$, nombre de photons par centimètre carré et par seconde;
h, hauteur du spécimen;
e, charge de l'électron;
σ, coefficient de recombinaison en surface;
D, coefficient de recombinaison en volume;
μ, mobilité « ambipolaire » $[= 2\mu_p\mu_n/(\mu_p+\mu_n)]$;



Tous calculs faits, il vient pour la force résultante totale (photodiamagnétisme) :

$$\vec{F} = \vec{F}_x = k.2\frac{\mu}{c}\,\frac{eD}{\sigma+\beta D}\,hH_0^2\int_L L(\theta)x\,dy.$$

Mais même dans un champ homogène ($k=0$), il apparaît un couple de valeur

$$\Gamma = 2\frac{\mu}{c}\,\frac{eD}{\sigma+\beta D}\,hH_0^2\int_L L(\theta)y\,dy$$

qui n'avait pas encore été prévu.

Nous nous sommes limités aux termes de premier ordre dans chaque cas. En prenant le cas d'un cylindre de germanium de 2 cm de haut et de 0,5 cm de diamètre éclairé sur le quart de sa surface avec $L = 5.10^{17}$ photons/cm²/s, les autres constantes étaient celles données dans une Note précédente de Aigrain et Bulliard [5], il vient pour $H_0 = 6000$ gauss $\Gamma = 0,25$ dynes/cm, valeur parfaitement mesurable.

Dans le cas où la photorésistance est importante, les résultats doivent être multipliés par R/R_0 (R, résistance entre les extrémités pour le spécimen éclairé, R_0 pour le spécimen dans l'obscurité). En particulier si, comme pour le

(5) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 672.

diamant, il n'y a que de la photoconductivité ($R_0 = \infty$); il n'y aura plus ni force ni couple.

Une prochaine publication donnera les résultats expérimentaux obtenus sur le Germanium.

MAGNÉTISME. — *Susceptibilités magnétiques principales d'un cristal de sidérose et du fluorure manganeux.* Note de MM. **Henri Bizette** et **Belling Tsai**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Sur les figures 1 et 2 se trouvent tracées respectivement, en fonction de la température, entre les températures de l'hélium liquide et la température ordinaire, d'une part les susceptibilités magnétiques principales, rapportées à un gramme, d'un cristal de sidérose provenant du gisement de Saint-Pierre-d'Allevard (renfermant environ 73,8 % de CO_3Fe), d'autre part les susceptibilités principales molaires du fluorure manganeux. Ces dernières ont été mesurées sur un petit bloc d'aiguilles, d'environ un centimètre de longueur, placées parallèlement les unes aux autres.

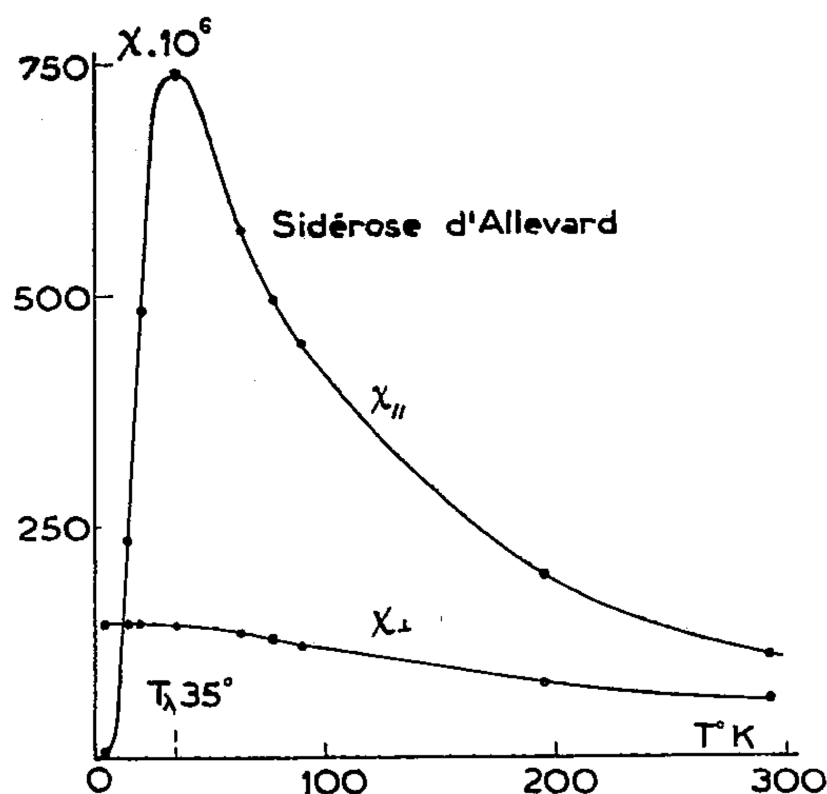


Fig. 1.

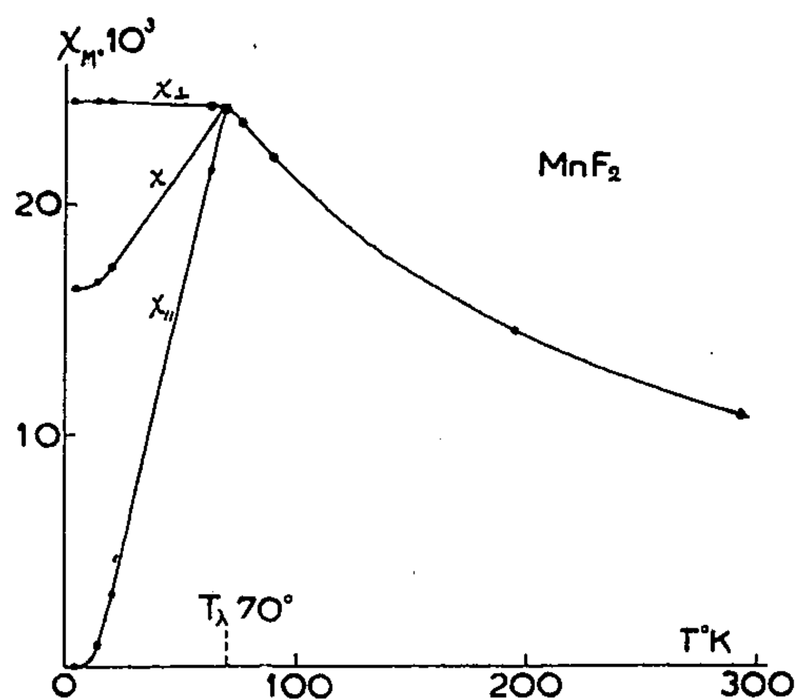


Fig. 2.

	T° K	4.	14.	20.	35.	63.	77.	90.	195.	293.
Sidérose.	$10^6\chi_{\parallel}$	2,8	235	485	736	568	492	445	196	112
	$10^6\chi_{\perp}$	145,2	145,2	145,2	145	135	128	120	81,5	62,7

	T° K	4.	14.	20.	63.	70.	77.	90.	195.	293.
MnF_2.	$10^3\chi_{M\perp}$	24,4	24,4	24,4	24,2	24,1	23,5	22	14,5	10,8
	$10^3\chi_{M\parallel}$	–	1	3,2	21,5	–	–	–	–	–
	$10^3\chi_M$	16,3	16,6	17,3	23,3	–	–	–	–	–

1° Les courbes représentant la susceptibilité parallèle à l'axe du cristal (rhomboédrique dans le cas de la sidérose, quadratique dans le cas de MnF_2)

sont tangentes à l'origine à l'axe des températures et rectilignes dans un grand intervalle de température, de 10 à 24°K pour la sidérose ($T_\lambda = 35°K$), de 20°K jusqu'à la température du point de transition pour MnF_2 ($T_\lambda = 70°K$). Elles ne peuvent être confondues avec un arc de parabole aux très basses températures [1]. Dans le cas de la sidérose $\chi_{\parallel}$ est proportionnelle au pouvoir rotatoire magnétique suivant l'axe mesuré par J. Becquerel [2].

2° La susceptibilité perpendiculaire à l'axe est au-dessous de T_λ quasi indépendante de la température; on peut néanmoins noter une très légère diminution de $\chi_{\parallel}$ quand la température croît de 0 à T_λ (*Voir* tableau).

3° Dans le cas de MnF_2, les mesures, effectuées par la méthode de Curie dans des champs variant entre 5 000 et 23 000 Oe, n'ont fait apparaître aucune variation des susceptibilités en fonction du champ. La susceptibilité moyenne $\chi = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3$, mesurée sur une poudre dont les grains avaient été immobilisés dans de la paraffine, est également indépendante du champ. Elle est, entre 0 et 4°K, égale aux deux tiers de la susceptibilité $\chi_{\perp}$. La variation de χ en fonction de H que nous avions précédemment signalée [3] et qui avait été également indiquée par de Haas, Schultz et Mlle Koolhass [4] est vraisemblablement due pour la plus grande partie à l'orientation de la poudre par le champ magnétique.

Les valeurs au-dessous de T_λ de $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ que l'on peut déduire de nos résultats sont en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales de M. Griffel et J. Stout [5]. Par contre, nos résultats expérimentaux diffèrent notablement des valeurs de $\chi_{\perp}$ et $\chi_{\parallel}$ que ces auteurs ont déduites de leurs mesures et de celles de de Haas, Schultz et Mlle Koolhaas.

4° Dans le cas du carbonate ferreux, on peut admettre qu'au-dessous de T_λ, par suite d'un échange indirect par l'intermédiaire des anions CO_3^{--}, les moments magnétiques de deux ions ferreux Fe^{++} séparés par un anion CO_3^{--} tendent à se coupler antiparallèlement suivant l'axe du cristal, et que, par suite d'une interaction directe et positive entre les ions Fe^{++} voisins, il se produit une coordination entre les 4 sous-réseaux en lesquels on peut subdiviser le réseau primitif, les plans renfermant les ions ferreux, perpendiculaires à l'axe ternaire, s'aimantant alternativement en sens opposé.

---

(1) Les théories qui font intervenir les ondes de spin conduisent, dans le cas d'une substance antiferromagnétique dont les cations forment un réseau cubique simple, à une susceptibilité $\chi_{\parallel}$ proportionnelle à T^2 au voisinage du zéro absolu, devenant approximativement linéaire quand la température croît.

J. Ziman, *Proc. Phys. Soc.*, 65 A, 1952, p. 540; R. Kubo, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 87; J. Tessman, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1132.

(2) J. Becquerel et de Haas, *Leiden Com. Suppl.*, n° 81 aux n° 241-252, p. 1.

(3) H. Bizette et B. Tsaï, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 119.

(4) *Physica*, 7, 1940, p. 57.

(5) *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1456.

LUMINESCENCE. — *La luminescence de la silice vitreuse en fonction de la température*. Note de M. **Vittorio Garino-Canina**, présentée par M. Charles Mauguin.

La silice vitreuse obtenue par fusion du quartz présente toujours, en ce qui concerne sa transparence aux rayons ultraviolets et visibles, des propriétés qui sont assez voisines de celles du quartz. Cependant, on constate, entre 2300 et 2600 Å, la présence d'une bande d'absorption qui a son maximum vers 2420 Å (*fig.* 1), ce maximum, étant compris entre 0,15 et 0,3 (densités optiques par centimètre), varie selon l'échantillon considéré. Cette absorption est due, vraisemblablement, à la présence d'une impureté métallique.

L'énergie absorbée dans cette région spectrale est réémise en partie, sous forme de rayonnement de luminescence.

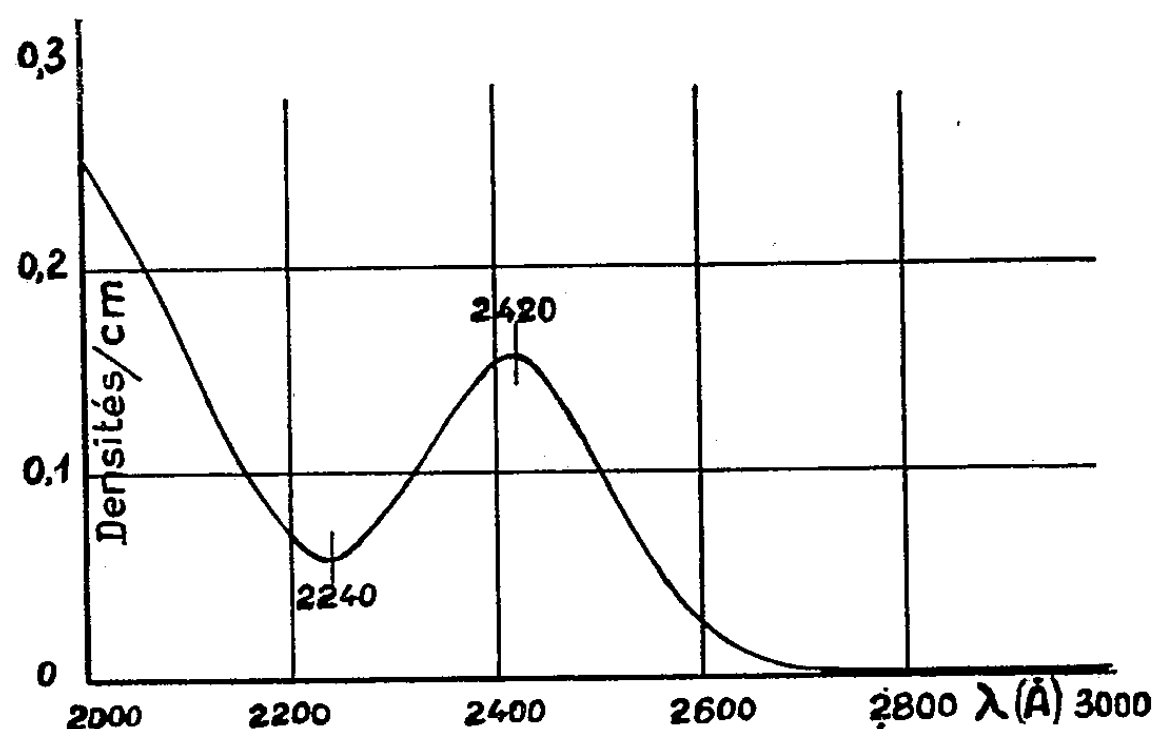


Fig. 1. — Courbe d'absorption de la silice vitreuse.

Nous avons étudié ce phénomène en utilisant comme source excitatrice une lampe à vapeur de mercure basse pression dont l'émission est particulièrement intense à 2537 Å, longueur d'onde qui tombe encore dans la région d'absorption; la lumière émise a été étudiée au moyen d'un spectrographe en quartz.

Dans ces conditions, la radiation émise par luminescence, se compose en général de deux bandes bien séparées, ayant leur maximum, la première à 2800 Å (bande α), la deuxième à 3960 Å environ (bande β). Ceci est vrai à la température ambiante. Si l'on étudie le rayonnement émis quand l'échantillon est porté à des températures plus élevées que la température ambiante, on trouve que ces bandes varient d'intensité et parfois de forme.

La bande α diminue toujours d'intensité pour s'annuler pratiquement vers 300-400° C.

L'évolution thermique de la bande β dépend au contraire du mode de

fabrication du verre de silice, c'est-à-dire des conditions physico-chimiques dans lesquelles la fusion a lieu.

Pour une certaine catégorie de silices vitreuses l'évolution thermique de la bande β est analogue à celle de la bande α (*fig.* 2) : l'intensité décroît simplement avec la température (ceci est un phénomène classique pour les corps fluorescents et il est interprété d'une façon assez satisfaisante par la théorie).

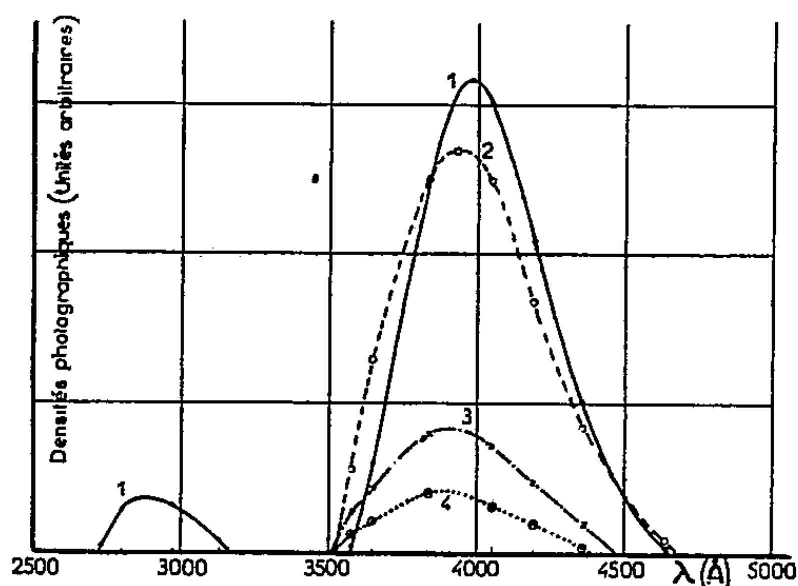


Fig. 2.

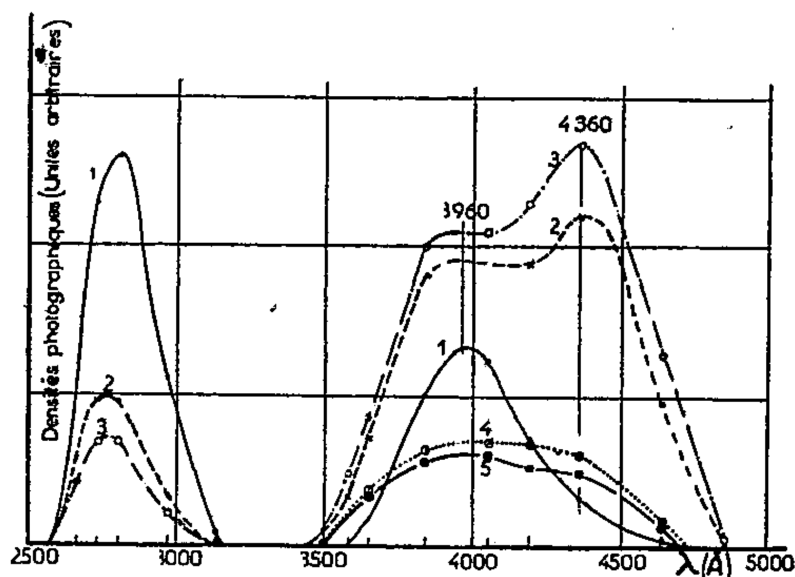


Fig. 3.

Fig. 2. — Luminescence d'un échantillon de silice vitreuse en fonction de la température. *Ordonnées :* Densités optiques mesurées sur la plaque photographique du microphotomètre, en unités arbitraires. *Courbe* 1 : 18°C. *Courbe* 2 : 270°C. *Courbe* 3 : 470°C. *Courbe* 4 : 580°C.

Fig. 3. — Luminescence d'un deuxième échantillon de silice vitreuse en fonction de la température. *Ordonnées :* Densités optiques mesurées sur la plaque photographique du microphotomètre, en unités arbitraires. *Courbe* 1 : 18°C. *Courbe* 2 : 210°C. *Courbe* 3 : 270°C. *Courbe* 4 : 540°C. *Courbe* 5 : 580°C.

Une autre catégorie de silices vitreuses présente en général une bande β qui évolue différemment : il y a dédoublement de la bande avec apparition d'un nouveau maximum à 4360 Å (*fig.* 3). Tout se passe comme si une deuxième bande β″ ayant son maximum à 4360 Å et présentant une évolution thermique dans laquelle l'intensité croît avec la température, existait à côté d'une bande β′ ayant son maximum à 3960 Å. Les courbes des figures 2 et 3 expriment ces résultats. (On trouve des résultats analogues dans l'étude des corps fluorescents : cette croissance de l'intensité émise avec la température n'est en général pas très bien expliquée par la théorie.)

Nous pensons que les conditions dans lesquelles on fond le quartz peuvent influer sur le mode d'association des impuretés avec la silice, ceci pourrait expliquer les différences qu'on a trouvées dans des échantillons de silice vitreuse de fabrications différentes.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Source d'ions hélium deux fois ionisés.* Note (*) de MM. **Richard Geller** et **François Prevot**, présentée par M. Francis Perrin.

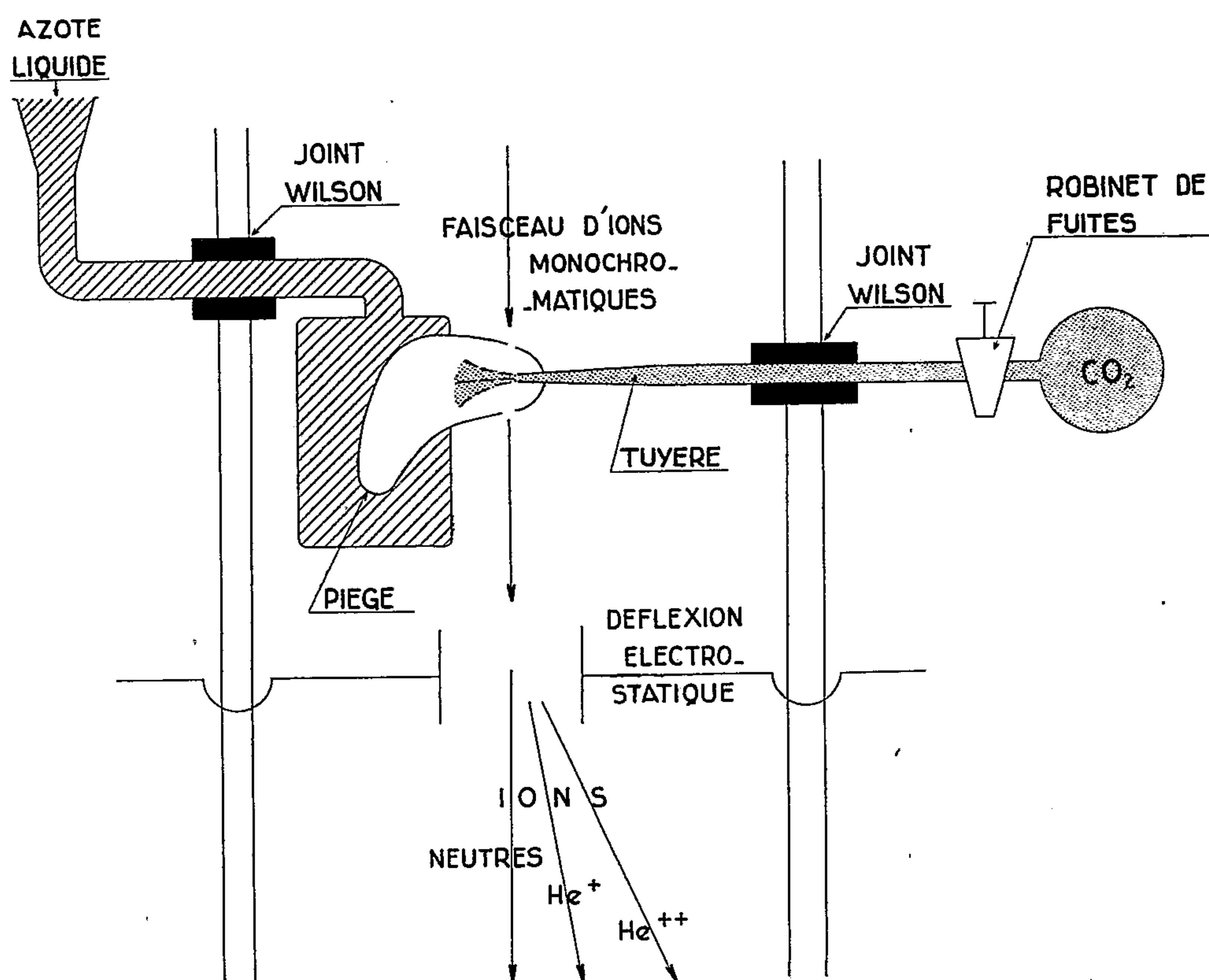
Nous avons obtenu un faisceau intense de particules α (He^{++}) en vue de

(*) Séance du 5 avril 1954.

l'utilisation dans un accélérateur électrostatique, par une méthode d'échange de charges (1).

Un faisceau He^+ focalisé, fourni par une source d'ions du type Philips, est accéléré par un petit Van de Graaff, dans un tube où règne une pression de 3.10^{-5} mm Hg, jusqu'à une énergie variant de 200 à 500 keV.

Ce faisceau traverse alors une lame gazeuse dont on peut faire varier la pression sensiblement de 10^{-3} à 1 mm Hg. Les ions He^+ subissent des chocs avec les atomes de la lame gazeuse. Il se produit une suite de captures et de pertes d'électrons qui aboutissent à un équilibre entre He, He^+ et He^{++}, fonction de l'énergie des particules incidentes et de la densité de la lame gazeuse.



Le dispositif à lame gazeuse comporte une fuite réglable qui admet du gaz carbonique, sous une pression plus ou moins forte, dans une tuyère d'où il est injecté dans le vide par une embouchure plate. Immédiatement après l'impact du faisceau, le gaz est condensé dans un piège à azote liquide placé lui-même dans le vide.

(1) F. PREVOT, *Une méthode de production des particules α*, Rapport Commissariat à l'Énergie Atomique, n° 188, juillet 1953.

Ce procédé permet d'obtenir une nappe importante de gaz, de densité réglable, parfaitement localisée et renouvelée en permanence sans pour autant augmenter la pression résiduelle dans le tube accélérateur. Par ailleurs, il ne semble pas apporter de limitation quelconque à l'intensité du faisceau ionique. Dans les conditions actuelles, un fonctionnement satisfaisant a pu être assuré pendant plusieurs heures.

Des résultats semblables ont été obtenus en utilisant, au lieu de gaz carbonique, la vapeur de paradichlorobenzène et, comme condenseur, un piège rempli de glace, ce qui présente l'avantage de simplifier l'alimentation en gaz du système. Plus généralement, toute vapeur non corrosive et facilement condensable se prête à l'opération.

L'énergie des ions He^+ et He^{++} étant la même, il suffit d'une déflexion électrostatique pour séparer les particules de charges différentes lorsqu'elles émergent de la lame gazeuse et observer leur présence par impact sur une cible de quartz.

Trois spots lumineux sont visibles :

a. le faisceau neutre;

b. le faisceau He^+;

c. le faisceau He^{++}.

L'intensité des faisceaux He^+ et He^{++} a été mesurée à l'aide d'une cible mobile, protégée contre l'émission des électrons secondaires. Le tableau suivant montre en fonction de l'énergie, les intensités de He^+ et He^{++} après échanges de charges dans la vapeur de CO_2.

Énergie des ions (keV).	$i(He^+)$ (μA).	$i(He^{++})$ (μA).	$\frac{i(He^{++})}{i(He^+)}$.
200	15	2	0,13
300	30	7	0,23
380	25	9	0,36
470	20	9	0,45
500	22	12	0,55

Les valeurs du rapport des intensités sont en accord avec celles trouvées dans d'autres gaz ([2]) ([3]) et pour des feuilles métalliques ([4]).

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'emploi du courant électrique en qualité de réactif dans des dosages potentiométriques.* Note (*) de M. **Eugène Lewartowicz**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le dosage potentiométrique d'un oxydant ou d'un réducteur consiste,

([2]) E. Snitzer, *Phys. Rev.*, 89, n° 6, p. 1237.
([3]) Bittner, Herb, Moffat, Weinman, *Bull. Amer. Physical Soc.*, 29, n° 1, p. 32.
([4]) G. A. Dissanaike, *Phil. Mag.*, 44, n° 357, p. 1051.

(*) Séance du 5 avril 1954.

comme on le sait, à suivre les variations du potentiel d'une électrode inattaquable (platine par exemple) placée dans la solution examinée, variations qui résultent des additions successives de quantités connues d'un réactif approprié. Les réactions d'oxydoréduction n'étant souvent que de simples échanges d'électrons, on peut envisager l'emploi du courant électrique pour remplacer un réactif titré.

En effet, si l'on place une solution oxydée dans le compartiment cathodique d'une cellule d'électrolyse et si l'on fait passer le courant électrique dans des conditions telles que, d'une part, le rendement de la réduction soit toujours égal à 100 % et que la diffusion et la migration à travers le diaphragme séparant les deux compartiments soient, d'autre part, négligeables, la quantité d'électricité, Q, débitée pour transformer entièrement l'oxydant en réducteur nous indique, par la loi de Faraday, la concentration équivalente, initiale de l'oxydant : $\gamma = Q/\mathcal{F}V$.

On peut, dans le cas des systèmes réversibles, tels que Fe^{+3}/Fe^{+2}, Ce^{+4}/Ce^{+3}, quinone/hydroquinone, obtenir un rendement de 100 % ([1]) aussi bien sur la cathode que sur l'anode, si l'on prend soin d'agiter la solution et de ne pas dépasser la densité limite de courant, I^{∞}, due à l'appauvrissement de la solution au voisinage de l'électrode. Pour empêcher la diffusion entre les deux compartiments, il suffit de choisir une paroi de séparation de faible porosité. La migration des ions considérés à travers cette paroi peut être rendue négligeable par l'utilisation d'un grand excès d'un électrolyte servant au transport de l'électricité, mais ne participant pas à la réaction sur l'électrode.

La présence d'un excès d'électrolyte étranger a, en outre, pour effet de stabiliser la force ionique de la solution, qui ne dépend alors pratiquement plus du rapport du réducteur à l'oxydant, rapport variable au cours de l'électrolyse. Dans ces conditions, il est possible d'appliquer aux concentrations l'expression du potentiel d'oxydoréduction :

$$E = E'_0 + \frac{RT}{\nu \mathcal{F}} \operatorname{Log} \frac{(Ox)}{(Red)}. \qquad (1)$$

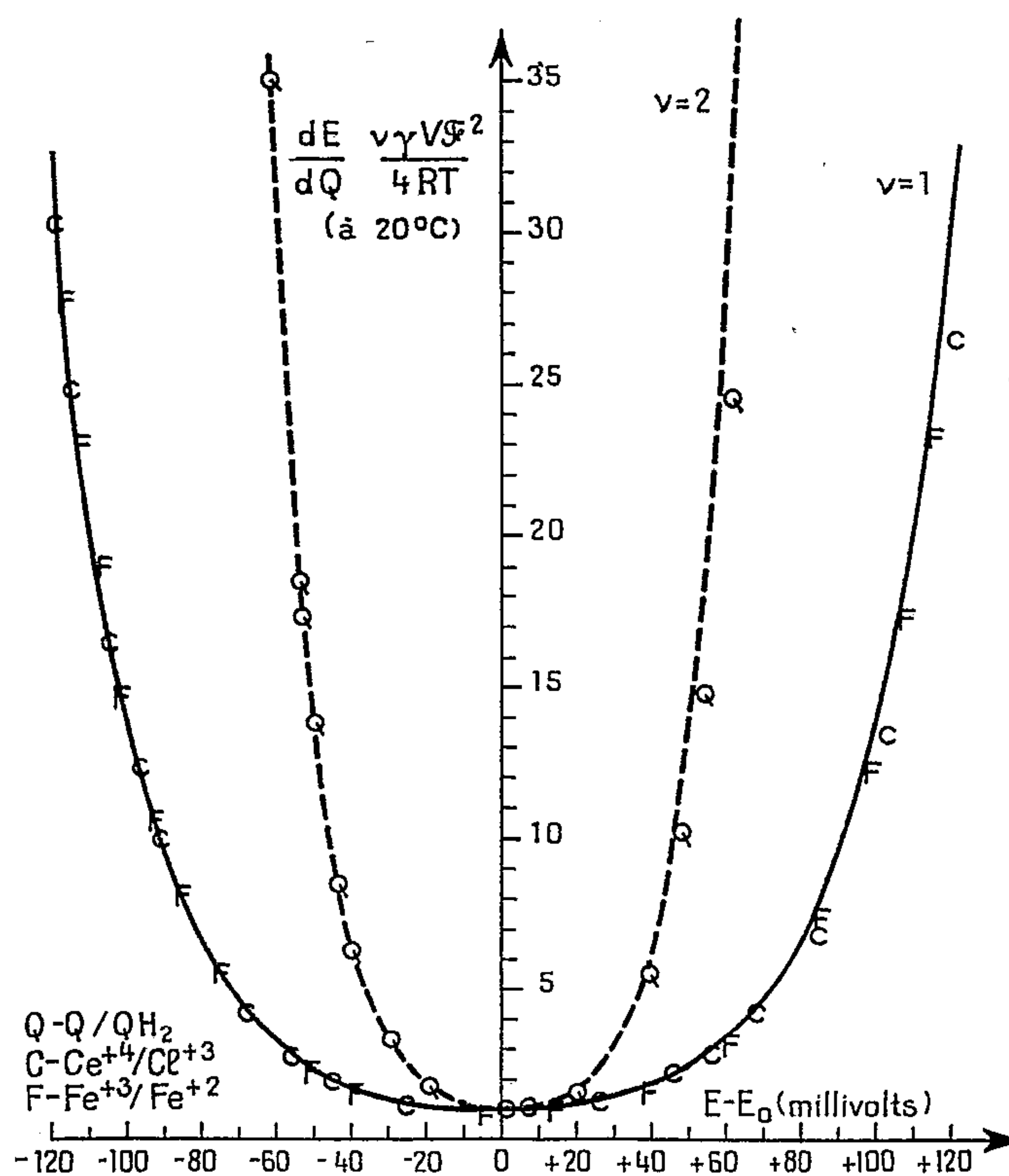
Dans cette formule, ν représente le nombre d'électrons échangés dans la réaction $Ox + \nu\theta \rightleftharpoons Red$ et E'_0, le potentiel normal, apparent, d'oxydoréduction.

Nous avons étudié de nombreuses solutions de composition connue, préparées dans SO_4H_2N avec des systèmes Fe^{+3}/Fe^{+2}, Ce^{+4}/Ce^{+3} et quinone/hydroquinone, la somme des concentrations $(Ox) + (Red)$ étant inférieure à 0,002 N. Nous avons trouvé que, dans ces conditions, la formule (1) se vérifie avec une grande précision.

Si l'on considère donc, en partant d'une solution entièrement oxydée, une suite de réductions cathodiques effectuées dans les conditions décrites, on

([1]) E. LEWARTOWICZ, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 573.

constate que les variations successives, ΔE, du potentiel d'oxydoréduction, provoquées par le passage de la même quantité d'électricité, ΔQ, deviennent d'autant plus faibles que la concentration du réducteur formé s'approche davantage de la concentration de l'oxydant restant. Cette variation du potentiel passe par un minimum lorsque $(\mathrm{Red}) = (\mathrm{O}x)$, puis elle augmente progressivement.



En effet, si l'on dérive par rapport à $(\mathrm{O}x)$ la fonction

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}'_0 + \frac{\mathrm{RT}}{\nu\mathcal{F}} \mathrm{Log} \frac{(\mathrm{O}x)}{\gamma - (\mathrm{O}x)},$$

on obtient

$$\frac{d\mathrm{E}}{d(\mathrm{O}x)} = \frac{\mathrm{RT}}{\nu\mathcal{F}} \left[\frac{1}{(\mathrm{O}x)} + \frac{1}{\gamma - (\mathrm{O}x)} \right]. \tag{2}$$

Il est facile de constater que $d\mathrm{E}/d(\mathrm{O}x)$ prend, pour $(\mathrm{O}x) = (\gamma/2)$, une valeur minimum égale à $4\mathrm{RT}/\nu\mathcal{F}\gamma$. Il en est de même en ce qui concerne la fonction

$$\frac{d\mathrm{E}}{d\mathrm{Q}} = \frac{\mathrm{RT}}{\nu\mathcal{F}^2\gamma\mathrm{V}} \frac{\left[1 + e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{\mathrm{RT}}(\mathrm{E}-\mathrm{E}'_0)}\right]^2}{e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{\mathrm{RT}}(\mathrm{E}-\mathrm{E}'_0)}}, \tag{3}$$

dont la valeur minimum, pour $\mathrm{E} = \mathrm{E}'_0$, est égale à $4\mathrm{RT}/\nu\mathcal{F}^2\gamma\mathrm{V}$. Pour compléter notre raisonnement, il suffit d'assimiler ΔE à dE et ΔQ à dQ.

Ainsi, en déterminant le minimum de la courbe de variation de $\Delta E/\Delta Q$ en fonction de E, on obtient la valeur de E'_0 et, à partir de la quantité d'électricité, Q, permettant d'atteindre ce potentiel, on calcule la concentration globale du système $\gamma = 2Q/\mathcal{F}V$.

Comme on le voit sur la figure, les courbes sont très aplaties au voisinage de leur minimum. On peut augmenter la précision dans la détermination de E'_0 si l'on cherche graphiquement l'axe de symétrie de la courbe expérimentale complète.

La difficulté principale de cette méthode de dosage est d'assurer le rendement théorique de l'oxydation ou de la réduction considérée. Pour cela il est indispensable de maintenir le potentiel de l'électrode dans des limites telles qu'aucune réaction accessoire ne puisse se produire. Pour des solutions préparées dans SO_4H_2N, il suffit que le potentiel de l'anode, mesuré par rapport à un demi-élément à calomel saturé, reste toujours inférieur à $+1{,}5$ V; de même, dans le cas de la cathode, le potentiel ne doit jamais descendre au-dessous de $-0{,}25$ V. Ces deux valeurs correspondent respectivement à l'apparition de l'oxygène sur l'anode et de l'hydrogène sur la cathode.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relations entre les structures fibreuses des copeaux d'usinage déterminées par rayons* X *et le mécanisme de déformation dans la coupe des métaux.* Note de MM. **Paul Bastien** et **Michel Weisz**, présentée par M. Albert Portevin.

On a reconnu depuis longtemps [1] que les copeaux d'usinage présentaient, à l'échelle micrographique, une structure fibreuse très marquée. Les auteurs se sont proposé l'étude de cette structure à l'échelle du réseau cristallin. Utilisant les méthodes classiques, ils ont pu montrer que la grande majorité des cristaux d'un copeau d'usinage obtenu dans des conditions normales de coupe orthogonale, avaient un axe cristallographique déterminé $\langle uvw \rangle$ suivant un vecteur $\vec{F}$ que l'étude micrographique et l'analyse des deux composantes de l'effort de coupe F_C et F_T ont permis d'identifier à l'effort résultant. On a constaté que cette structure n'était pas de révolution et que l'anisotropie de l'écoulement plastique dans la coupe imposait une condition supplémentaire à savoir qu'un plan $\{hkl\}$ était également orienté parallèlement au plan de cisaillement, ainsi que l'indique la figure 1. Ce plan $\{hkl\}$ est d'ailleurs un plan de glissement actif du système cristallin envisagé. Les directions de glissement de ce plan sont symétriques par rapport au plan vertical ZOY qui contient la résultante générale des efforts et l'écoulement résultant O'M (*fig.* 2) s'obtient par simple composition vectorielle. Ce type d'orientation peut être défini par la notation $\langle uvw \rangle \{hkl\}$.

(1) A. Portevin et P. Bastien, *Revue de Métallurgie*, 38, 1941, p. 165.

Cas des métaux cristallisant dans le système de cubes à corps centré (*c. c. c.*). — On a étudié six structures d'aciers ordinaires au carbone, d'aciers au soufre et d'aciers au chrome-molybdène. Dans tous les cas, la structure fibreuse principale est $<111>\{110\}$. Une structure $<100>$ très faible a été décelée correspondant, d'après Boas et Schmidt (²), à l'activité des plans de glissement $\{112\}$ et $\{123\}$.

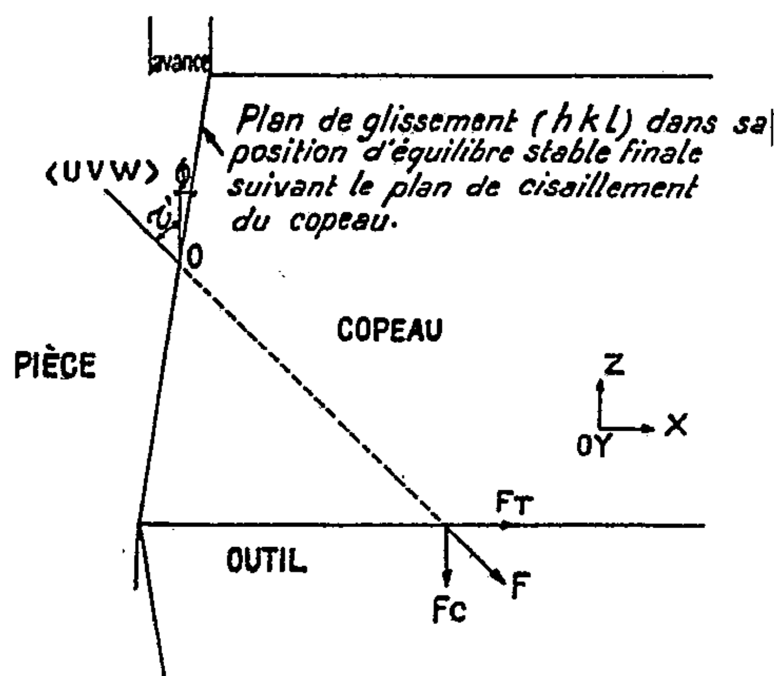


Fig. 1.

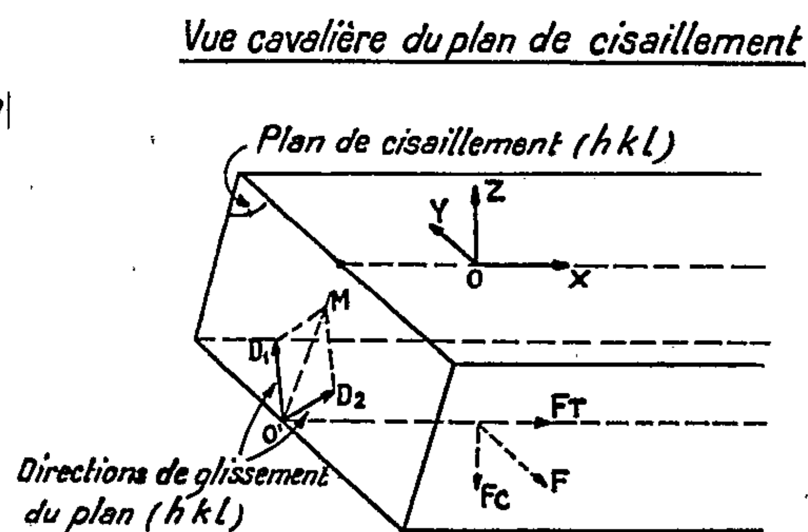


Fig. 2.

Cas des métaux cristallisant dans le système de cubes à faces centrées (*c. f. c.*). — On a étudié une austénite 18/10 et un alliage d'aluminium à 5 % de magnésium. Dans les deux cas, on a l'orientation $<110>\{111\}$.

Discussion des résultats. — Dans les cas envisagés, on aboutit à des structures classiques de compression auxquelles une direction de l'écoulement plastique a été imposée. Cette structure n'est évidemment pas parfaite : d'une part, la désorientation de $<uvw>$ par rapport à $\vec{F}$ peut atteindre 15°; d'autre part, l'amplitude de la variation autour de la position majeure $<uvw>\{hkl\}$ ne dépasse pas 50°.

Si l'on examine le mécanisme d'orientation à la lumière des théories actuelles (²), (³), (⁴), (⁵), on voit que la position finale $<uvw>\{hkl\}$ est la plus stable vis-à-vis du système de contraintes appliqué.

Interprétation des résultats. — Ces résultats expérimentaux nouveaux permettent de montrer que le schéma de la coupe habituellement considérée comme un glissement simple de plans ne peut être qu'une première approximation, car il ne saurait donner lieu à une orientation privilégiée des cristaux. Ils conduisent à admettre que le métal ne doit pas se comporter comme le corps

(²) W. Boas et E. Schmidt, *Zeit. tech. Physik*, 12, 1931, p. 71.
(³) Barret, *Trans.* A. I. M. E., 1938, octobre, p. 296.
(⁴) Taylor, *Journal Institute of Metals*, 62, 1938, p. 307.
(⁵) Pickos et Mathewson, *Journal Institute of Metals*, n° 5, 1938, p. 555.

idéal des théories de la plasticité, c'est-à-dire ne consolidant pas au cours de la déformation, comme l'ont admis certains auteurs ([6]), ([7]) et ceci malgré les grandes vitesses de déformation mises en jeu.

Ils permettent enfin de relier les trois variables essentielles du phénomène de coupe Φ, τ, α par la relation

$\Phi + \tau' = 54°44'$ pour les métaux c. f. c. : angle de l'axe [111] avec le plan (110);

$\Phi + \tau' = 54°44'$ pour les métaux c. c. c. : angle de l'axe [110] avec le plan $(11\bar{1})$.

avec

$$\tau' = \tau - \alpha, \qquad \operatorname{tg}\tau' = \frac{F_T}{F_C}$$

Φ, angle du plan limite où la déformation a acquis le caractère stable défini par la figure 1; τ, angle de frottement; α, pente d'affutage.

Cette relation très générale n'est vraie en toute rigueur que dans le cas idéal où *tous* les cristaux sont dans la disposition $\langle uvw \rangle \{hkl\}$ définie plus haut. Elle constitue une bonne approximation pour les cas pratiques de coupe où l'écrouissage est suffisant pour orienter *un grand nombre* de cristaux autour de cette position idéale, ainsi qu'il ressort de l'examen de nos résultats et de ceux de la littérature. L'intérêt de cette formule est davantage de donner une base physique nouvelle à l'étude d'un problème dont les solutions actuelles, basées sur des principes différents, ([8]), ([9]) ne semblent pas complètement satisfaisantes et générales, que d'être *numériquement* exacte.

CHIMIE THÉORIQUE. — *A propos des fonctions du champ « self consistent » dans le cas du* trans-*butadiène*. Note de M. **Carl Moser**, présentée par M. Louis de Broglie.

J. Pople ([1]) a récemment donné les formules générales donnant les fonctions d'onde du champ « self consistent » (S. C. F.) dans le cadre d'une nouvelle approximation empirique. Il a donné explicitement les orbitales S. C. F. pour la configuration correspondant à l'état fondamental du butadiène en utilisant les valeurs des énergies de résonance et de compression pour déterminer la valeur de l'une des intégrales.

Nous avons discuté le spectre ultraviolet du *trans*-butadiène selon un mode

([6]) Drucker, *Journal of Applied Physics*, nov. 1949.

([7]) Lee Shaeffer, *Journal of Applied Mechanics*, 18, n° 4, 1951, p. 405.

([8]) Mc Shaw, N. H. Cook et T. Finnie, *Transactions of the* A. S. M. E., 75, n° 2, 1953, p. 273.

([9]) R. Hill, *The Mathematical theory of plasticity*, Oxford University Press., p. 209.

([1]) *Transactions Faraday Society*, 49, 1953, p. 1375.

d'approximation voisin ([2]), ([6]). La principale différence entre la méthode que nous avons utilisée et celle de R. Pariser et R. Parr ([2]) est petite et consiste en l'omission des atomes d'hydrogène. Dans notre calcul une valeur issue du spectre a été introduite en vue du calcul d'une des intégrales.

Selon ce cadre on a calculé la fonction d'onde S. C. F. pour la configuration fondamentale du *trans*-butadiène et trouvé :

$$(1)\quad \begin{cases} \Phi_1 = 0,426(\chi_1+\chi_4)+0,564(\chi_2+\chi_3), \\ \Phi_2 = 0,536(\chi_1-\chi_4)+0,461(\chi_2-\chi_3), \\ \Phi_3 = 0,564(\chi_1+\chi_4)-0,426(\chi_2+\chi_3), \\ \Phi_4 = 0,461(\chi_1-\chi_4)-0,536(\chi_2-\chi_3). \end{cases}$$

Ces fonctions sont très voisines mais non identiques à celles de Pople, comme attendu.

TABLEAU I.

	(a).	(b).	(c).
$^1A_g \rightarrow {}^1B_u$	6,39 eV ($f = 0,93$)	6,0 eV ($f = 0,53$)	8,1 eV ($f = 1,04$)
$^1A_g \rightarrow {}^1A_g$	7,08 eV	7,2 eV	10,1 eV

Les énergies des deux plus bas états singulets (déterminées à partir d'une seule configuration d'après ces fonctions) sont données dans le tableau I(*a*). La valeur de f a été obtenue en utilisant l'énergie de transition calculée ainsi. La comparaison des énergies de transition calculées avec les valeurs expérimentales [tableau I(*b*)] ([3]) montre un bon accord. L'accord entre théorie et expérience pour f est bien moins bon.

L'accord est dans l'ensemble meilleur que celui obtenu à partir d'un calcul S.C.F. non empirique ([5]) [tableau I(*c*)] ([4]) (toujours dans le cas de l'emploi d'une seule configuration). On ne voit pas clairement dans la littérature si les calculs non empiriques de f contiennent la valeur théorique ou la valeur expérimentale de l'énergie de transition. Il est intéressant de noter que l'introduction de l'interaction de configuration entraîne dans les calculs non empiriques un croisement entre le premier état excité ^1A_g et les plus bas états ^1B_u; de sorte que les meilleures fonctions d'onde ainsi obtenues donnent pour ordre des transitions : $^1A_g \rightarrow {}^1A_g$ puis $^1A_g \rightarrow {}^1B_u$, exactement à l'opposé de l'expérience.

Dans la méthode empirique les meilleures fonctions sont connues et le croisement n'a pas lieu; l'ordre des transitions est $^1A_g \rightarrow {}^1B_u$ puis $^1A_g \rightarrow {}^1A_g$.

Le premier potentiel d'ionisation a été calculé ([5]) à partir des fonctions

---

([2]) *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466, 767.

([3]) R. S. MULLIKEN, *Rev. Mod. Phys.*, 14, 1942, p. 265.

([4]) (*a*) R. LEFEBVRE, *Ph. D. Thesis*, University of London, 1953; (*b*) A. PULLMAN et J. BAUDET, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 241.

([5]) R. PARR et R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1338.

([6]) C. MOSER (à paraître).

d'onde (I). On trouve 12,5 eV (en prenant $W_{2p} = -11,28$ eV) soit environ 40 % en plus de la valeur expérimentale qui est de 9 eV ([3]).

L'erreur est plus grande que dans le cas de l'emploi des fonctions S.C.F. non empiriques (9,68 eV)[5] et beaucoup plus grande que la valeur calculée par Pople (8,77 eV).

Ces faits suggèrent que l'emploi de la nouvelle méthode empirique correspondra à un domaine plus restreint que celui auquel on aurait pu songer *a priori*.

Pour étudier une grandeur associée à l'état fondamental il faut prendre une valeur empirique correspondant à cet état en vue du calcul des intégrales. Pour étudier les énergies d'excitation la valeur empirique choisie doit appartenir à cette classe de grandeurs.

Bien que les fonctions construites sur un seul déterminant diffèrent peu, en apparence, l'énergie associée dépend appréciablement de la source des paramètres empiriques. On retrouve là une difficulté bien connue dans la simple méthode L. C. A. O. Il semble nécessaire de choisir en spectroscopie une intégrale empirique différente de celle qui convient aux études de réactivité chimique par exemple.

Il est intéressant de noter que l'approximation empirique utilisée ici conduit à une bonne valeur de l'énergie de l'état fondamental (à l'aide d'une seule configuration) soit $4W_{2p} - 49,22$ eV au lieu de $4W_{2p} - 48,93$ eV en méthode S. C. F. non empirique. Cependant l'interaction de configuration n'abaisse pas autant ce niveau dans l'approximation empirique ([6]) que dans l'approximation non empirique ([4]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide perbenzoïque sur l'alloocimène.* Note (*) de MM. **Georges Dupont**, **Raymond Dulou** et M[me] **Yvonne Chrétien-Bessière**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide perbenzoïque réagissant sur une double liaison isolée donne, on le sait, un époxyde : nous avons ainsi obtenu l'époxyde du tétrahydromyrcène (alloocimène hydrogéné sur nickel Raney) : $\acute{E}_{26}\,90^{\circ}$; $n_{19}^{D}\,1,425$.

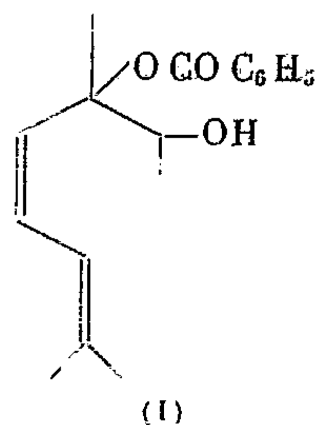
Dans le cas de deux doubles liaisons conjuguées, on sait que l'acide perbenzoïque réagit de préférence sur la plus substituée des deux ([1]). Dans le cas de l'alloocimène (trois doubles liaisons conjuguées) nous avons constaté qu'au lieu d'époxyde, on obtient un monoester benzoïque d'un glycol.

Nous avons fait réagir l'alloocimène et l'acide perbenzoïque en quantités équimoléculaires. La réaction est exothermique et très rapide. Le produit obtenu peut être séparé du carbure en excès par chromatographie; c'est une

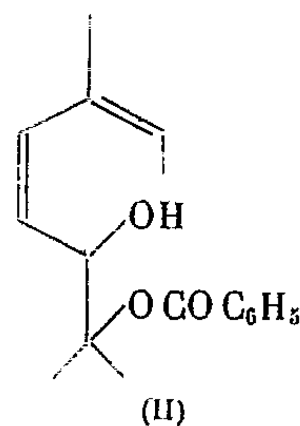
(*) Séance du 5 avril 1954.

([1]) *Monographie de* W. R. Wragg, *Bull. Soc. Chim.*, n° 11-12, 1952, p. 912.

huile jaune incristallisable à laquelle on est conduit à attribuer l'une des formules (I) ou (II) :



(I)

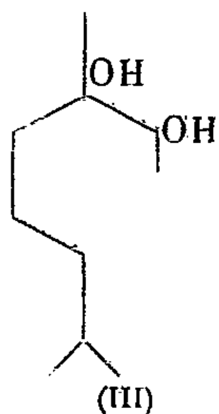


(II)

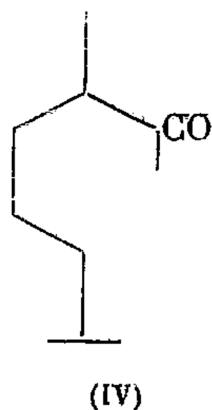
Le dosage de la fonction alcool et l'indice de saponification confirment cette composition.

L'hydrogénation est presque quantitative sur nickel Raney; ceci rend hautement probable la formule (I).

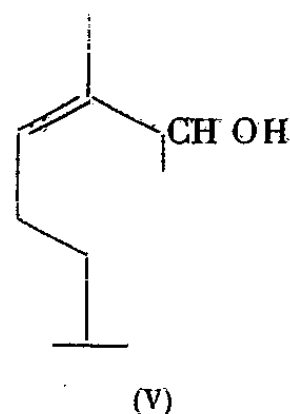
La saponification, suivie de l'hydrogénation, donne un produit très visqueux ($É_{15}$ 132°) qui est le glycol saturé (III).



(III)



(IV)



(V)

Pour confirmer cette formule, nous avons oxydé ce glycol par le tétracétate de plomb. Nous avons effectivement obtenu la méthylheptanone, d'odeur très caractéristique, identifiée par sa semicarbazone, par la non-dépression du point de fusion du mélange de celle-ci avec la semicarbazone de la méthylheptanone et par l'analyse.

N % théorique : 22,68; N % trouvé : 22,67.

La déshydratation sur l'iode ou l'acide oxalique de ce glycol saturé conduit à un mélange, en proportions à peu près égales de cétone saturée (IV) (méthylcétone donnant un dérivé bisulfitique, et le test à l'iodoforme positif), et d'un alcool éthylénique qui décolore le brome, vraisemblablement (V).

La cétone donne une 2.4-dinitrophénylhydrazone jaune : F 58° et une semicarbazone : F 65°.

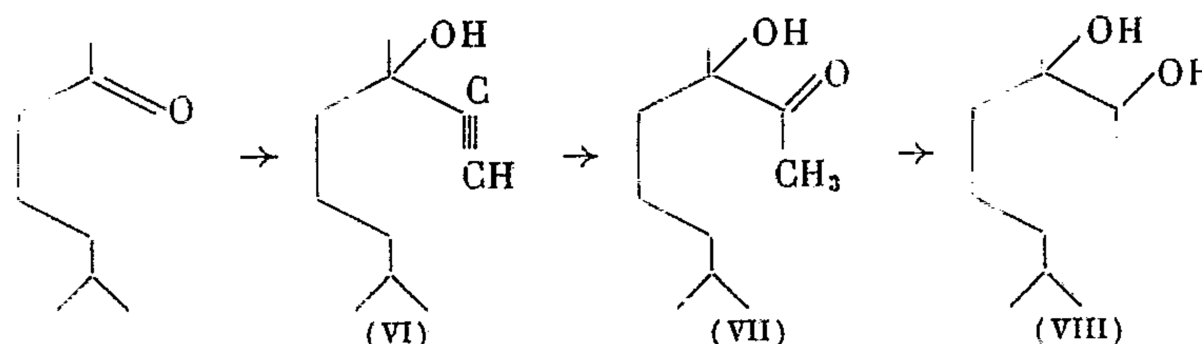
L'alcool donne un 3.5-dinitrobenzoate : F 86°.

Nous avons fait la synthèse du glycol (III) de la façon suivante : la méthylheptanone potassée, traitée par l'acétylène en solution dans le méthylal ([2]), ([3])

([2]) VAVON, DULOU, et LOZAC'H, *Manipulations de Chimie organique*, Masson, Paris, p. 58.

([3]) RUPE et GIESLER, *Helvet. Chim. Acta*, 2, 1928, p. 656.

donne un alcool acétylénique (VI); celui-ci est hydraté en cétone-alcool (VII) en présence de sulfate mercurique; la réduction suivant la méthode de Meerwein-Verley-Pondorf, conduit au glycol (VIII) :



Ce glycol a été soumis aux mêmes réactions d'oxydation et de déshydratation que le glycol (III) et s'est comporté tout à fait de la même manière.

On doit toutefois signaler que ce glycol peut exister sous deux formes stéréochimiques. L'absence de dérivés cristallisés ne nous a pas permis de distinguer ces deux formes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des points de fusion des amides N-monosubstitués*. Note (*) de MM. **Christian Froger** et **André Parisot**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude systématique de l'influence de la position du groupe CONH sur les propriétés physiques de substances de la forme R—CONH—R', où R et R' sont des radicaux hydrocarbonés linéaires est susceptible d'apporter une utile contribution à l'interprétation des interactions entre molécules plus complexes possédant ce groupe fonctionnel, telles, par exemple, les polyamides.

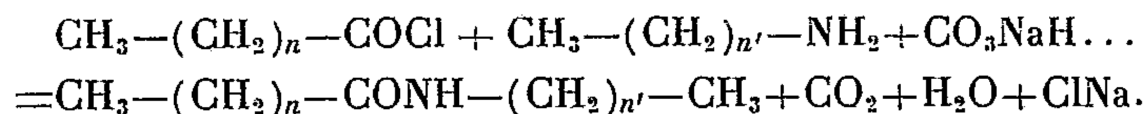
Dans les séries de composés de la forme générale



$$CH_3-(CH_2)_n-CONH-(CH_2)_{n'}-CH_3,$$

la somme des coefficients n et n' a été choisie constante et égale à 16 dans une première série, à 17 dans une deuxième, à 18 dans une troisième et à 19 dans une quatrième.

Ces substances ont été préparées en faisant réagir les chlorures d'acide sur les amines primaires en milieu benzénique en présence de bicarbonate de sodium solide.



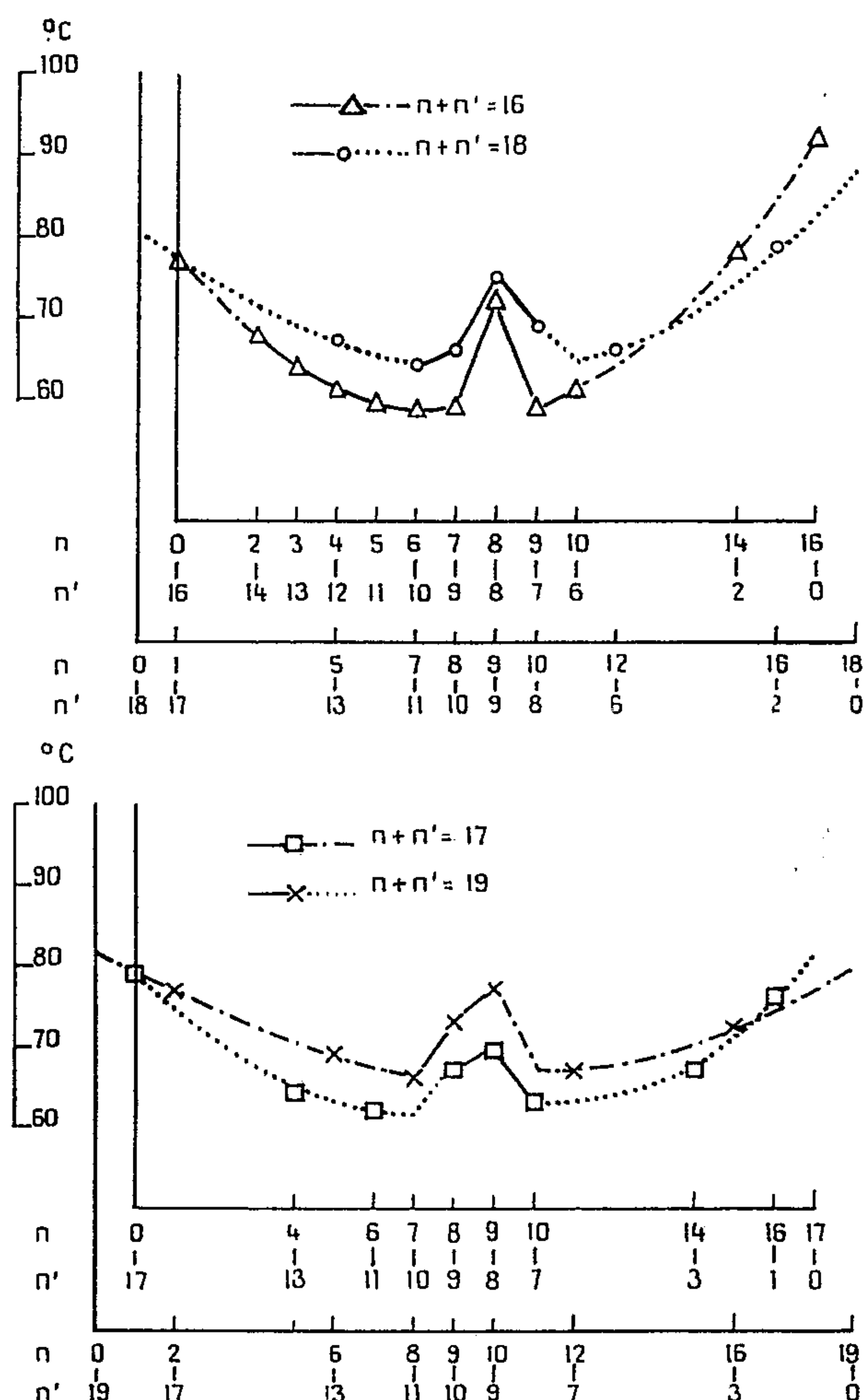
$$CH_3-(CH_2)_n-COCl + CH_3-(CH_2)_{n'}-NH_2+CO_3NaH\ldots$$
$$=CH_3-(CH_2)_n-CONH-(CH_2)_{n'}-CH_3+CO_2+H_2O+ClNa.$$

Le mode opératoire adopté conduit à des rendements de l'ordre de 90 % après la première cristallisation dans l'éthanol aqueux.

Les points de fusion des produits obtenus ont été déterminés d'après la

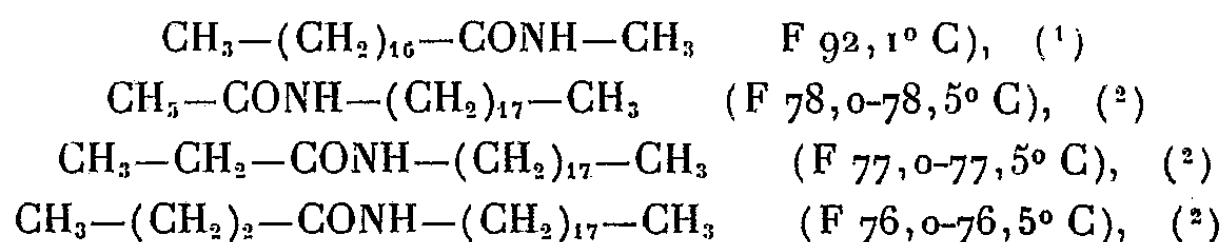
(*) Séance du 5 avril 1954.

méthode de Maquenne, donnant en l'occurence les résultats les mieux reproductibles.



Courbes représentatives des points de fusion de substances de la forme :
$CH^3—(CH^2)_n—CONH—(CH^2)_{n'}—CH^3$ en fonction de la position du groupe —CONH—.

La littérature, indique seulement les points de fusion des composés suivants s'inscrivant dans le cadre de la présente étude :



$CH_3-(CH_2)_{16}-CONH-CH_3$ F 92,1° C), (1)

$CH_3-CONH-(CH_2)_{17}-CH_3$ (F 78,0-78,5° C), (2)

$CH_3-CH_2-CONH-(CH_2)_{17}-CH_3$ (F 77,0-77,5° C), (2)

$CH_3-(CH_2)_2-CONH-(CH_2)_{17}-CH_3$ (F 76,0-76,5° C), (2)

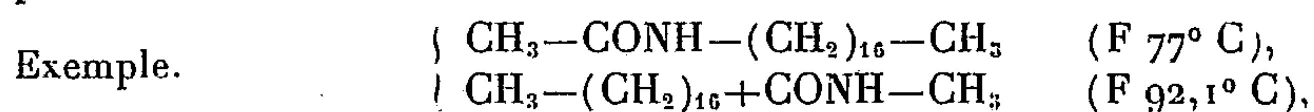
(1) A. Parisot, *Constantes et données numérique des corps purs de la Chimie des corps gras*, Dunod, Paris, 1949, p. 206.

(2) A. W. Ralston, *Fatty acids and their derivates*, John Wiley and sons inc., New-York, 1948, p. 595-596.

Outre les corps ci-dessus, 33 autres amides N-monosubstitués ont été préparés par la méthode précédente.

Les courbes représentatives des points de fusion de ces composés en fonction de la position du groupe —CONH— (*fig.* 1) permettent les constatations suivantes :

1° Lorsque la fonction amide se trouve à l'une des extrémités de la chaîne moléculaire, le point de fusion est plus élevé quand l'atome d'azote est le plus proche de l'extrémité de la chaîne :



Exemple. $CH_3-CONH-(CH_2)_{16}-CH_3$ (F 77° C), $CH_3-(CH_2)_{16}-CONH-CH_3$ (F 92,1° C),

Cette remarque est surtout valable dans le cas où la somme $n+n'$ est un nombre pair.

2° Pour chaque série, le point de fusion s'abaisse dès que la fonction s'éloigne d'une extrémité de la chaîne.

3° Lorsque la fonction occupe une position centrale dans la chaîne, le point de fusion se relève :

a. Dans les deux séries où la somme des coefficients $n+n'$ est un nombre pair, cette élévation se produit apparemment uniquement dans le cas particulier où $n=n'$.

b. Dans les deux séries où la somme des coefficients $n+n'$ est un nombre impair, on remarque une élévation du point de fusion pour les deux cas où l'une des conditions suivantes est satisfaite :

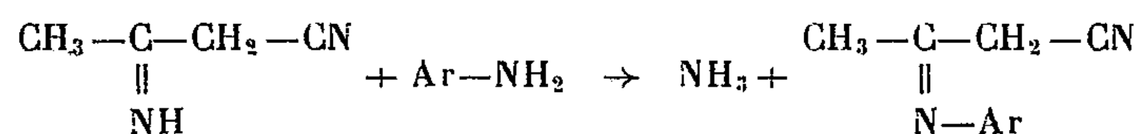
$$n=n'-1 \quad \text{ou} \quad n=n'+1$$

Ces constatations montrent l'influence de la symétrie de la molécule sur son point de fusion.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés* N-*substitués de l'imino-*2 *cyanocyclopentane*. Note (*) de M. **Maurice Lamant**, présentée par M. Marcel Delépine.

De nouveaux imino-2 nitriles N-substitués ont été préparés à partir de l'imino-2 cyanocyclopentane et de la cyano-2 cyclopentanone. Par hydrogénation chimique on obtient les aminométhyl-2 cyclopentylamines N-substituées.

E. von Meyer [1] a montré que l'action des amines primaires aromatiques en solution acétique sur l'imino-2 butyronitrile donne les dérivés N-substitués de cet iminonitrile.



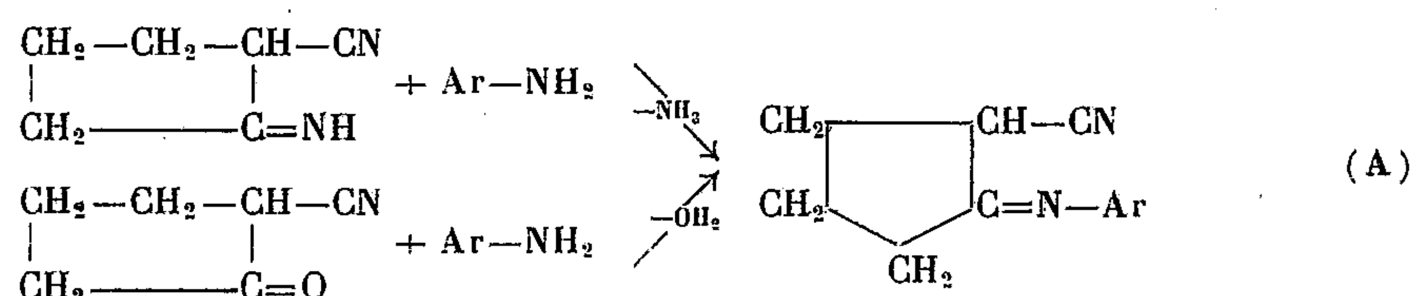
$CH_3-C(=NH)-CH_2-CN + Ar-NH_2 \rightarrow NH_3 + CH_3-C(=N-Ar)-CH_2-CN$

(*) Séance du 5 avril 1954.

(1) *J. prakt. Chem.*, 78, 1908, p. 497-534.

Par hydrolyse ces composés régénèrent l'amine primaire de départ et la cyanacétone.

Appliquée à l'imino-2 cyanocyclopentane ou à la cyano-2 cyclopentanone, cette méthode nous a permis de préparer avec les amines aromatiques primaires les dérivés N-substitués de la cyanimine (A). Nous avons constaté toutefois que l'emploi de la cyano-2 cyclopentanone permet d'éviter des purifications pénibles et donne des rendements presque quantitatifs.



Nous avons résumé dans le tableau I les caractéristiques de ces composés (A).

TABLEAU I.

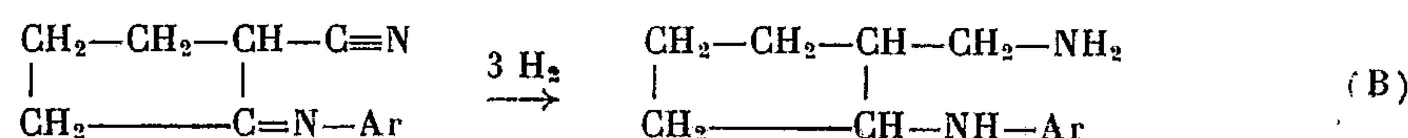
CH_2—CH—CN / CH_2—$C{=}N$—Ar / CH_2 (cycle)

Formule brute.	F (°C).	C %. Calculé.	C %. Trouvé.	H %. Calculé.	H %. Trouvé.	N %. Calculé.	N %. Trouvé.
(Ar = Phényl)							
$C_{12}H_{12}N_2$	105	78,26	78,05	6,52	6,75	15,21	15,40
(Ar = Tolyl)							
$C_{13}H_{14}N_2$ *o*-	101	78,78	77,95	7,07	7,05	14,14	14,40
$C_{13}H_{14}N_2$ *m*-	117	78,78	79,90	7,07	8,1	14,14	14,25
$C_{13}H_{14}N_2$ *p*-	119	78,78	78,25	7,07	7,30	14,14	13,60
(Ar = α — naphtyl)							
$C_{16}H_{14}N_2$	121	82,05	81,60	5,98	6,25	11,96	12,30

Ces dérivés, insolubles dans l'eau et l'éther, recristallisent bien dans l'alcool absolu et le benzène.

Inaltérés en milieu basique (pH 13), ils sont facilement hydrolysés en milieu acide (pH 1) en cyano-2 cyclopentanone et sel d'amine.

Par hydrogénation chimique de ces imino-2 nitriles au moyen du sodium et de l'alcool absolu, nous avons obtenu avec des rendements de 70 à 80 % les aminométhyl-2 cyclopentylamines N-substituées (B).



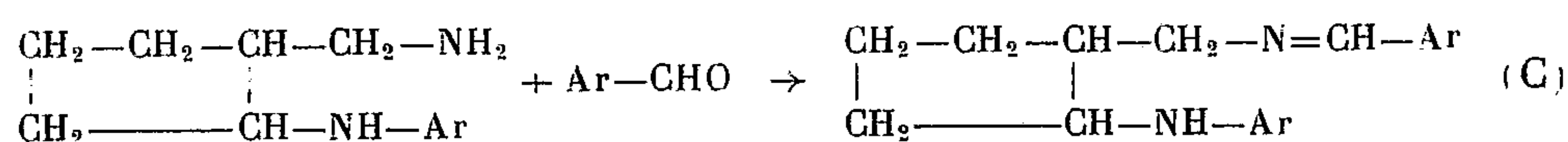
Les caractéristiques de ces nouvelles diamines primaires-secondaires 1-3 sont résumées dans le tableau II.

TABLEAU II.

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-CH_2-NH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} CH-NH-Ar \end{array}$$

Formule brute.	$É_p$ (°C).	C %. Calculé.	C %. Trouvé.	H %. Calculé.	H %. Trouvé.	N %. Calculé.	N %. Trouvé.
		(Ar = Phényl)					
$C_{12}H_{18}N_2$.......	$É_{19}$ 192	75,78	76,10	9,47	9,65	14,73	14,50
		(Ar = Tolyl)					
$C_{13}H_{20}N_2$ o-...	$É_{16}$ 190	76,47	75,50	9,80	9,90	13,72	13,75
$C_{13}H_{20}N_2$ p-...	$É_{15}$ 188	76,47	76,25	9,80	10,05	13,72	13,15

Ces produits (B) se condensent avec les aldéhydes aromatiques pour donner les amino-imines (C).



$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-CH_2-NH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} CH-NH-Ar \end{array} + Ar-CHO \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-CH_2-N=CH-Ar \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} CH-NH-Ar \end{array} \quad (C)$$

L'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'aminométhyl-2 phénylaminocyclopentane conduit à l'imine ($C_{19}H_{22}N_2$) de formule (C) dans laquelle Ar = C_6H_5 ($É_{11}$ 244°; n_D^{13} 1,5995; d_4^{13} 1,062).

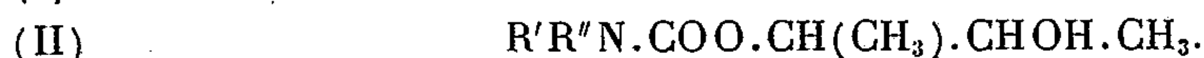
CHIMIE ORGANIQUE. — *Carbamates de méthyl-1 chloro-2 éthyle, carbamates de méthyl-1 chloro-2 propyle et les amino-alcools résultant de leur décarboxylation.* Note de MM. **Pierre Chabrier, Henry Najer** et **René Giudicelli**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une méthode de préparation des N-monoalcoylamino-1 méthyl-1 propanols-2, dont aucun représentant ne semble connu jusqu'ici et indiquent un nouveau mode d'obtention des N-monoalcoylamino-1 propanols-2 à partir des carbamates de méthyl-1 chloro-2 éthyle.

Dans une récente Note ([1]) nous avons montré que le carbonate interne de propylène diol-1.2 et le carbonate interne de butylène diol-2.3 réagissaient sur les amines aliphatiques formant respectivement les carbamates de méthyl-1 hydroxy-2 éthyle (I) et les carbamates de méthyl-1 hydroxy-2 propyle (II).



(I) $R'R''N.COO.CH(CH_3).CH_2OH$,

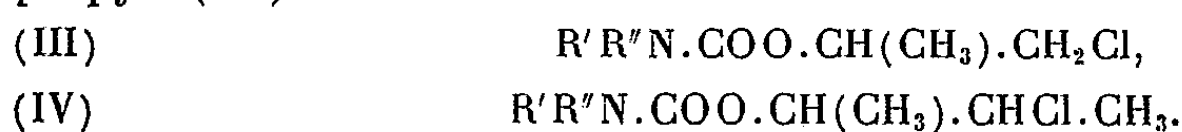


(II) $R'R''N.COO.CH(CH_3).CHOH.CH_3$.

([1]) H. Najer, P. Chabrier et R. Guidicelli, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 690.

Si l'on traite ces carbamates hydroxylés par un excès de chlorure de thionyle, sans milieu intermédiaire, le groupement hydroxylé est remplacé par un atome de chlore.

Suivant le carbamate mis en œuvre, il se forme soit un carbamate de méthyl-1 chloro-2 éthyle (III) soit un carbamate de méthyl-1 chloro-2 propyle (IV).

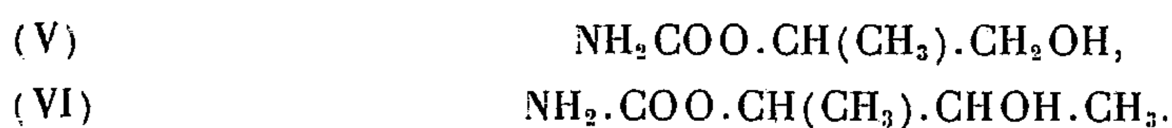


(III) $R'R''N.COO.CH(CH_3).CH_2Cl$,

(IV) $R'R''N.COO.CH(CH_3).CHCl.CH_3$.

Nous avons pu constater que le remplacement du groupement alcoolique secondaire du composé (II) n'est guère plus difficile que le remplacement du groupement alcoolique primaire du composé (I).

Les rendements de cette substitution sont en général excellents, exception faite des deux premiers termes (V) et (VI) de chaque série :



(V) $NH_2COO.CH(CH_3).CH_2OH$,

(VI) $NH_2.COO.CH(CH_3).CHOH.CH_3$.

Dans le cas de ces deux composés, il se forme à côté d'un peu du dérivé chloré cherché une grande quantité de chlorure d'ammonium ; le rendement de la réaction se trouve ainsi considérablement abaissé.

D'autres auteurs ([2]) avaient déjà observé des décompositions analogues, au cours de l'action du chlorure de thionyle sur le carbamate d'éthyle.

Les composés (III) et (IV) monosubstitués à l'azote, soumis à l'action d'un grand excès de soude ou d'alcoolate de sodium, se décarboxylent, formant, suivant le cas, des N-alcoylamino-1 propanols-2 (VII) ou des N-alcoylamino-1 méthyl-1 propanols-2 (VIII)



(VII) $RHN.CH_2.CHOH.CH_3$,

(VIII) $RNH.CH(CH_3).CHOH.CH_3$.

Les composés (VII) sont bien connus : ils résultent de l'action de l'oxyde de propylène sur les amines monosubstituées. Les composés (VIII) par contre, ne semblent pas encore décrits.

A titre d'exemple, nous donnons la préparation du N-méthylamino-1 méthyl-1 propanol-2.

Technique. — Dans un ballon de 500 cc, à 3 tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, et contenant une solution de 30 gr (0,75 mol gr) de soude solide dans 150 cc d'eau, on verse 24,7 gr de méthyl carbamate de méthyl-1 chloro-2 propyle (0,15 mol gr).

On chauffe le mélange au bain d'huile à 110-115° en agitant continuellement. Peu à peu la couche huileuse surnageante formée par le méthyl carba-

([2]) G. Schroeter et M. Lewinski, *Ber. Chem. Gesells.*, 26, 1893, p. 2171-2174.

mate de méthyl-1 chloro-2 propyle disparaît. Au bout de trois heures de chauffage le mélange s'est homogénisé, indiquant par cela même, la fin de la décarboxylation.

On le laisse refroidir, l'alcalinise à nouveau par 25 g de soude solide, puis l'extrait sept fois successivement par 100 cc d'éther. Les extraits éthérés réunis sont séchés pendant une nuit sur sulfate de sodium anhydre, puis l'éther est chassé.

Le résidu, liquide jaunâtre, sentant fortement l'amine, est rectifié à pression normale. On recueille une fraction principale passant à 160-166°, qui, soumis à nouveau fractionnement fournit 10 g de N-méthylamino-1 méthyl-1 propanol-2, liquide incolore passant à 159-162°.

Dans le tableau ci-dessous, figurent les constantes physiques d'un certain nombre de composés dont il est question dans cette Note.

(III) : R'R''N.COO.CH(CH$_3$).CH$_2$Cl ; (IV) : R'R''N.COO.CH(CH$_3$).CHCl.CH$_3$; (VIII) : R'R''N.CH(CH$_3$).CHOH.CH$_3$

R'.	R''.	(III) Const. physique (°C).	Rdt (%)	(IV) Const. physique (°C).	Rdt (%).	(VIII) Const. physique (°C).	Rdt (%).
H...........	H	F = 66- 67	20	F = 128	5	–	–
CH_3.........	H	$É_{0,7}$ = 88- 90	87	$É_{0,08}$ = 69- 70	95	$É_{760}$ = 159 -162	65
C_2H_5........	H	$É_{0,08}$ = 80- 81	98	$É_{0,09}$ = 90- 91	98	$É_{760}$ = 171,5-173	54
$C_6H_5CH_2$....	H	$É_{0,5}$ = 163-165	69	F = 52	70	–	–
$C_6H_5(CH_2)_2$..	H	$É_{0,1}$ = 156-159	66	$É_{0,1}$ = 160-161	77	–	–
C_6H_{11}.......	H	F = 55- 56	92	F = 72- 73	72,5	–	–

$(CH_2)_n$[NH.COO.CH(CH$_3$).CH$_2$Cl]$_2$; $(CH_2)_n$[NH.COO.CH(CH$_3$).CHCl.CH$_3$]$_2$

n..........		Const. physique (°C).	Rdt (%).	Const. physique (°C).	Rdt (%).		
2..........	–	F = 129	72	F = 123	53	–	–
6..........	–	F = 90	80	F = 73	62	–	–

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la dl-lysine*. Note de MM. **Marcel Servigne** et **Étienne Szarvasi**, présentée par M. Marcel Delépine.

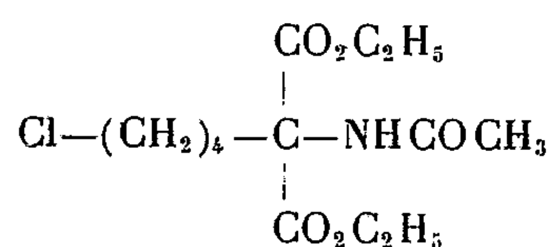
L'importance des acides aminés dans les processus biologiques, l'intérêt qu'ils présentent en matière de nutrition, justifient les nombreux travaux de

synthèse dont ces composés sont l'objet depuis les résultats fondamentaux de E. Fischer (¹).

Pour la synthèse de la lysine, en particulier, on peut noter un grand nombre d'essais variés à partir d'un choix nombreux de matières premières. Cependant, malgré l'élégance de certains de ces travaux, seules la synthèse réalisée dans les Laboratoires de la Société du Pont de Nemours (²) et celle d'Eck et Marvel (³) modifiée par Galat (⁴) sont assez simplement réalisables pour être portées en production industrielle et avoir par là un retentissement sur la nutrition animale ou humaine.

Nous avons choisi comme point de départ certaines matières premières abondantes, soit théoriquement l'acétylène et plus pratiquement le tétrahydrofuranne qui dérive directement de l'acétylène depuis les réalisations industrielles de Reppe. Le tétrahydrofuranne est transformé d'une manière connue en δ-chlorobutanol et en bromo-1 chloro-4 butane (⁵). Ce dernier produit ayant deux halogènes différents dans sa molécule, permet la fixation de deux groupements différents aux extrémités de la chaîne butane.

On condense le bromo-1 chloro-4 butane avec l'acétamidomalonate d'éthyle sodé, pour obtenir le δ-chlorobutylacétamidomalonate d'éthyle $C_{13}H_{22}O_5NCl$ avec un rendement de 88-92 %



Le composé est purifié par recristallisation dans l'alcool, F 53°.

Analyse. — Trouvé %, C 50,76; H 7,10; N 4,7; Calculé %, C 50,73; H 7,14; N 4,54

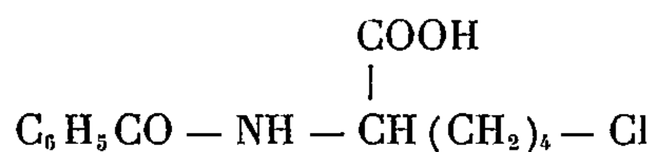
Cette substance est soluble dans la plupart des solvants organiques, insoluble dans l'eau.

Il est possible de simplifier le mode opératoire en ce sens que l'isolement du δ-chlorobutylacétamidomalonate d'éthyle sous forme cristalline peut être évité.

Le δ-chlorobutylacétamidomalonate d'éthyle chauffé dans de l'acide chlorhydrique dilué pendant plusieurs heures, se transforme en le chlorhydrate de l'acide α-amino-ε-chlorocaproïque. Ce produit, que l'on n'isole pas, est benzoylé en solution aqueuse en présence de soude; on obtient ainsi l'acide N^{α}-benzoyl-

(¹) FISCHER et WEIGERT, *Ber. der dtsch. chem. Gesel.*, 35, 1902, p. 3772-78.
(²) Brevet États-Unis n° 2 498 300 du 26 novembre 1948, au nom de du Pont de Nemours.
(³) *Org. Syntheses Col.*, Vol. II, p. 374-376.
(⁴) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, p. 86.
(⁵) STARR et HIXON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, p. 1595.

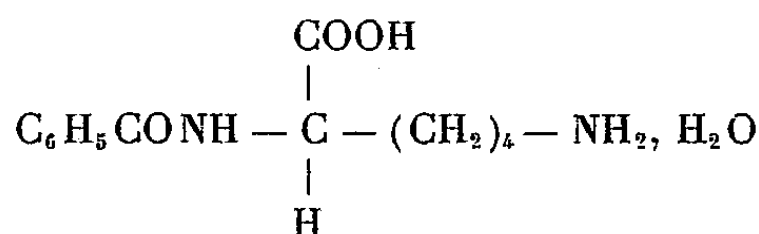
amino ε-chlorocaproïque $C_{13}H_{16}O_3NCl$ avec un rendement de 90 % (environ). F 143-144°; P. M. par l'indice d'acidité, trouvé : 267,9; calculé : 269,7



Analyse. — trouvé % N 5,11; calculé % 5,19

Cet acide chauffé pendant deux jours à 55° dans une solution aqueuse d'ammoniaque se transforme en le monohydrate de la N^{α}-benzoyle-*dl*-lysine $C_{13}H_{18}O_3N_2$, H_2O avec un rendement de 79 %. F. 227-229°.

Analyse. — trouvé %, N, 10,24; calculé 10,44



Insoluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acétone. Soluble dans 2500 parties d'eau froide et dans 100 parties d'eau bouillante.

Ce produit, réputé d'accès difficile, n'a pu être obtenu jusqu'à présent que par voie détournée : soit à partir de la N^{ε}-benzoyllysine par benzoylation et hydrolyse successives ([6]), soit à partir de l'acide lysurique (N-N' dibenzoyllysine par hydrolyse acide ([7]), ou basique ([8]).

Il est à remarquer que la voie suivie dans la présente synthèse de la lysine, fournit, chemin faisant et de façon aisée, ce composé, la N^{α}-benzoyle-*dl*-lysine, qui présente par ailleurs quelque importance : il permet de préparer les lysines N^{ε}-méthylés (notamment la N^{ε}-bétaïne) ([8]) et certaines possèdent déjà la moitié de l'activité physiologique de la *l*-lysine ([9]).

La N^{α}-benzoyle-*dl*-lysine est transformée en monochlorhydrate de *dl*-lysine par hydrolyse chlorhydrique. On ne purifie pas le bichlorhydrate de *dl*-lysine intermédiairement formé. Celui-ci est traité par de l'alcool à l'ébullition. La fraction insoluble, est séparée par filtration et le filtrat est traité d'une façon connue, par la quantité théorique de pyridine. La partie insoluble dans l'alcool fond — après un séchage prolongé dans un dessiccateur à vide — à 258°. Le point de fusion mixte avec un échantillon de monochlorhydrate de *dl*-lysine de chez Eastman Kodak, n'accuse pas de dépression.

([6]) GREENSTEIN, *J. Org, Chem.*, 2, 1937, p. 480-483.
([7]) FISCHER et WEIGERT, *Ber. der Dtach. Chem. Gesel.*, 35, p. 3776.
([8]) ENGER et HALLE, *Ztschr. Physiol. Chem.*, 191, p. 103-111.
([9]) NEUBERGER et SANGER, *Biochem. J.*, 1944, p. 125-129.

Donc dans l'hydrolyse chlorhydrique de la N^{α}-benzoyle-*dl*-lysine, il se forme — en même temps que le bichlorhydrate — une faible quantité de monochlorhydrate de *dl*-lysine.

Le rendement en monochlorhydrate à partir du dérivé benzoylé, est de 81 %.

Le monochlorhydrate de *dl*-lysine purifié, fond à 262-263° et le point de fusion mixte avec l'échantillon de monochlorhydrate de *dl*-lysine d'Eastman Kodak Co, n'accuse pas de dépression ([10]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'addition du chloral au nopinène initiée par les peroxydes.* Note de M. **Michel Vilkas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre de recherches effectuées sur l'addition de dérivés halogénés aux terpènes ([1]), nous avons entrepris l'étude de la fixation du chloral sur la double liaison semi-cyclique du nopinène sous l'influence des radicaux libres provenant de la décomposition thermique du peroxyde de benzoyle. L'on sait ([2]) que dans ces conditions les dérivés halogénés du type XCR_3 se fixent sur les doubles liaisons terminales par un mécanisme de réactions en chaîne en donnant le produit d'addition $R—CHX—CH_2—CR_3$. Dans le cas plus particulier du nopinène, il y a ouverture simultanée du pont cyclobutane, ce qui conduit à un dérivé d'un homologue supérieur du limonène ([3]); l'ensemble pont-double liaison se comporte comme un système conjugué susceptible d'additions en 1-4 ([4]).

Avec le chloral, les possibilités sont de deux sortes : 1° migration d'un atome de chlore, pour donner le produit d'addition (I); 2° migration de l'hydrogène et formation de (II), puisque les aldéhydes sont également susceptibles de se combiner aux doubles liaisons terminales ([5]). Les résultats obtenus vérifient la première hypothèse et montrent que l'attaque de la molécule de chloral par un radical libre se fait préférentiellement sur un chlore que sur l'hydrogène.

Dans une expérience-type, on chauffe un mélange de 54 g (0,4 mole) de nopinène et 60 g de chloral pendant 4 h à 90° en y faisant tomber goutte à goutte une solution de 2,4 g (0,01 mole) de peroxyde de benzoyle dans 30 g de chloral. Le produit de la réaction est repris par de l'acide acétique et précipité par l'eau sous forme d'un magma cristallin blanc qu'on lave à l'éther de pétrole et recristallise dans le benzène [F 95-125° avec déshydra-

---

([10]) Tous les points de fusion étudiés au cours de ce travail — à l'exception de celui du monochlorhydrate de *dl*-lysine — ont été déterminés sous un microscope à platine chauffante du type Kofler.

([1]) Communication précédente : Mlle G. Clément, *Bull. Soc. Chim.*, 21, 1954, p. 228.

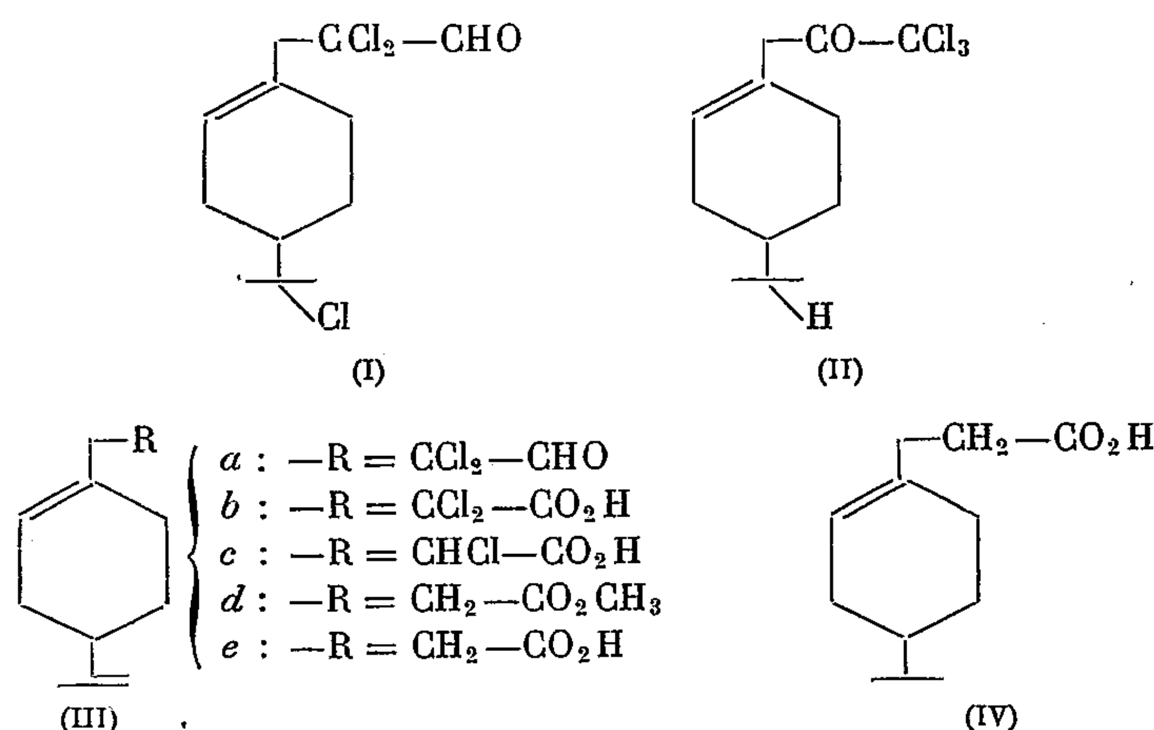
([2]) M. S. Kharasch, E. Jensen et W. H. Urry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1100.

([3]) G. Dupont, R. Dulou et Mlle G. Clément, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 257.

([4]) G. Dupont et R. Dulou, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. C. 29.

([5]) M. S. Kharasch, W. H. Urry et B. M. Kuderna, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 248.

tation; $C_{12}H_{18}O_2Cl_3$, trouvé %, Cl 35,78; calculé %, Cl 35,26; Rdt 45 % de la théorie]. C'est l'hydrate de (I), ainsi que le montrera l'étude de sa structure. Par déshydratation prolongée sous vide sulfurique, les cristaux se liquéfient en donnant l'aldéhyde trichloré (I) [$C_{12}H_{17}OCl_3$, trouvé %, C 50,92; H 6,26; Cl 36,89; calculé % C 50,81; H 6,04; Cl 37,50].



La saponification à froid par un excès de soude aqueuse consomme 1,1 mole d'alcali et le produit obtenu est neutre; ceci exclut déjà la formule (II). L'enlèvement du chlore tertiaire peut s'effectuer également par le nitrate d'argent alcoolique; en 5 mn de chauffage à 100°, suivi de titration Charpentier-Volhard de l'excès de réactif, 0,98 mole de NO_3Ag est consommée et l'on obtient l'aldéhyde dichloré (III_a) [$É_{0,1}$ 95-100°; d_4^{19} 1,1615; n_D^{20} 1,5160; $[\alpha]_j^{20}$ — 58° (*c.* 4,7 % dans $CHCl_3$); $C_{12}H_{16}OCl_2$, trouvé %, C 58,09; H 6,87; Cl 28,90; R. M. 64,26; calculé %, C 58,31; H 6,53; Cl 28,69; R. M. 64,23].

Celui-ci est oxydé par l'oxyde d'argent naissant à froid (méthode de Delépine) ([6]) en un mélange d'acides mono- et dichlorés (III*c*) et (III*b*) qu'on estérifie ensuite par le diazométhane [$E_{0,08}$ 96-98°; d_4^{19} 1,1081; n_D^{20} 1,5005; $[\alpha]_j^{19}$ — 60° (c. 5,3 % dans $CHCl_3$); trouvé % : Cl 18,58; calculé pour $C_{13}H_{19}O_2Cl$ % : Cl 14,7; pour $C_{13}H_{18}O_2Cl_2$ %, Cl 25,6].

Le mélange d'esters méthyliques ainsi obtenu est complètement déchloré par le couple zinc-cuivre de Gladstone et Tribe dans l'alcool à 80° en présence d'iodure de sodium pendant 8 h à 100°; l'on obtient avec un rendement de 80 % l'ester (III*d*), purifié par chromatographie sur alumine [d_4^{21} 0,9754; n_D^{20} 1,4820; $[\alpha]_j^{20}$ — 65° (c. 2,4 % dans $CHCl_3$); $C_{13}H_{20}O_2$, trouvé %, C 75,08; H 9,69; R. M. 60,87; calculé %, C 74,96; H 9,68; R. M. 60,77] dont la saponification conduit à l'acide correspondant (III*e*) [F 58-62°; $[\alpha]_j^{20}$ — 77° (c. 2,6 % dans $CHCl_3$); $C_{12}H_{18}O_2$, trouvé %, C 74,18; H 9,61; calculé %, C 74,19; H 9,34].

([6]) M. DELÉPINE et P. BONNET, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1909, p. 879.

Cet acide est identique à celui qu'on obtient par fixation du bromacétate d'éthyle sur le nopinène en présence de peroxyde d'acétyle ([3]) [F 62-63°; $[\alpha]_D$—66°(c.10 % dans $CHCl_3$); F du mélange 59-52°]. Leurs produits d'hydrogénation sur nickel Raney sont identiques (IV) [F 54-55°; $C_{12}H_{20}O_2$, trouvé %, C 73,61; H 10,33; calculé %, C 73,43; H 10,27]. Par déshydrogénation au moyen de charbon palladié, on obtient dans les deux cas l'acide *p*-isopropyl-phényl-3-propanoïque (F 73-74°).

Cette suite de réactions établit sans ambiguïté la structure (I) pour le composé d'addition du chloral au nopinène.

Signalons enfin une propriété spécifique des aldéhydes et cétones α-dichlorés : en présence des réactifs caractéristiques de la fonction, ils se comportent comme des composés α-dicarbonylés et réagissent avec deux molécules par exemple de chlorhydrate de semicarbazide en donnant une *di*-semicarbazone, avec départ de leurs atomes de chlore ([7]). Ainsi nous avons préparé la dioxime de (III*a*) [F 153-154°; $C_{12}H_{18}O_2N_2$, trouvé %, C 64,60; H 8,10; N 12,55; calculé %, C 64,84; H 8,16; N 12,60] et sa *di*-2,4-*di*-nitrophénylhydrazone [F 221-222°; $C_{24}H_{24}O_8N_8$, trouvé %, N 19,84; calculé, % N 20,28], dans les conditions usuelles d'utilisation des réactifs correspondants.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure de la glutinone, cétone triterpénique de l'écorce d'aulne,* Alnus glutinosa. Note de Mme **Sylvette Chapon** et M. **Serge David**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Nous avons appelé glutinone, la cétone triterpénique $C_{30}H_{48}O$ isolée de l'écorce d'aulne de certaines provenances ([1]) et qui ne semble pas avoir encore été décrite dans la littérature. Nous avons maintenant pu relier la glutinone au taraxérol. Comme par ailleurs, celui-ci a été transformé en $\Delta^{13,18}$ oléanène, la glutinone se trouve indirectement rattachée au groupe β-amyrine-lupéol des triterpènes.

En traitant la glutinone (1 molécule) par l'acide osmique (1 molécule) dans le chloroforme, et en reprenant le mélange après un temps de réaction prolongé, dans les conditions utilisées habituellement pour isoler le glycol, on obtient de la taraxérone pure avec un rendement variable, mais supérieur ou égal à 28 %. Aucun autre produit défini n'a pu être isolé.

Comme la glutinone avait été isolée à partir d'une source possible de taraxérone, nous avons pris les plus grandes précautions pour vérifier qu'il ne s'agissait pas seulement d'un isolement de taraxérone, l'acide osmique ayant réagi

---

([7]) E. E. Blaise, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1915, p. 425.

([1]) Mme Chapon et David, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 333.

de façon préférentielle sur l'autre constituant du mélange. L'acide osmique n'attaque pas le taraxérol ([2]).

L'extrait brut de 17 kg d'écorce d'aulne (20,470 g), dissous dans l'éther de pétrole, est chromatographié sur alumine Merck (600 g). On réunit les fractions I—X(5,970 g, F 246-248°; $[\alpha]_D + 31°$).

Par recristallisations répétées, le point de fusion et le pouvoir rotatoire restent constants.

Cette cétone purifiée est réduite en glutinol (I) (Rdt 99 %). Celui-ci (200 mg) a été chromatographié sur alumine (6 g). Par élution au benzène, on recueille un alcool brut (195 mg, F 197-199°). Une recristallisation dans l'alcool absolu donne le glutinol pur. (F 200-201°), $[\alpha]_D + 60°$.

Deux cristallisations consécutives ne changent plus le point de fusion. Le taraxérol est très peu soluble dans l'alcool absolu (0,15 % à l'ébullition).

On a préparé l'acétate de glutinol par la méthode à la pyridine et à l'acide acétique, et on l'a recristallisé dans la méthyl-éthylcétone, jusqu'à point de fusion constant (Rdt 86 %) (F 240-241°, $[\alpha]_D + 41°,4$. Par hydrolyse alcaline de l'acétate pur, on retrouve le glutinol (constantes du produit brut : F 199,5-201°, $[\alpha]_D + 60°$) (Rdt 100 %).

Par oxydation du glutinol, soit par l'acide chromique (Rdt 97 %), soit par l'isopropylate d'aluminium et l'acétone (Rdt 38 %), on obtient une glutinone dont les constantes sont rigoureusement identiques à celle de la glutinone naturelle. C'est la glutinone préparée de cette façon qui a été traitée à l'acide osmique.

L'isomérisation se produit également, avec un rendement plus faible (7 %) à partir de l'acétate de glutinol. Au moins un cas analogue a déjà été décrit dans la littérature ([3]).

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Répartition des dimensions des domaines cristallins dans une cellulose (ramie).* Note de MM. **Michel Oberlin** et **Jacques Mering**, présentée par M. Charles Mauguin.

La fonction P′(*r*) de répartition des distances interatomiques horizontales dans les fibres d'une ramie est analysée de proche en proche. L'analyse conduit à la statistique pondérale des épaisseurs (001) des domaines cristallins. 33 % de la substance ne participent pas à l'organisation cristalline.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit une méthode d'analyse de la fonction de répartition équatoriale des distances interatomiques dans les fibres de ramie.

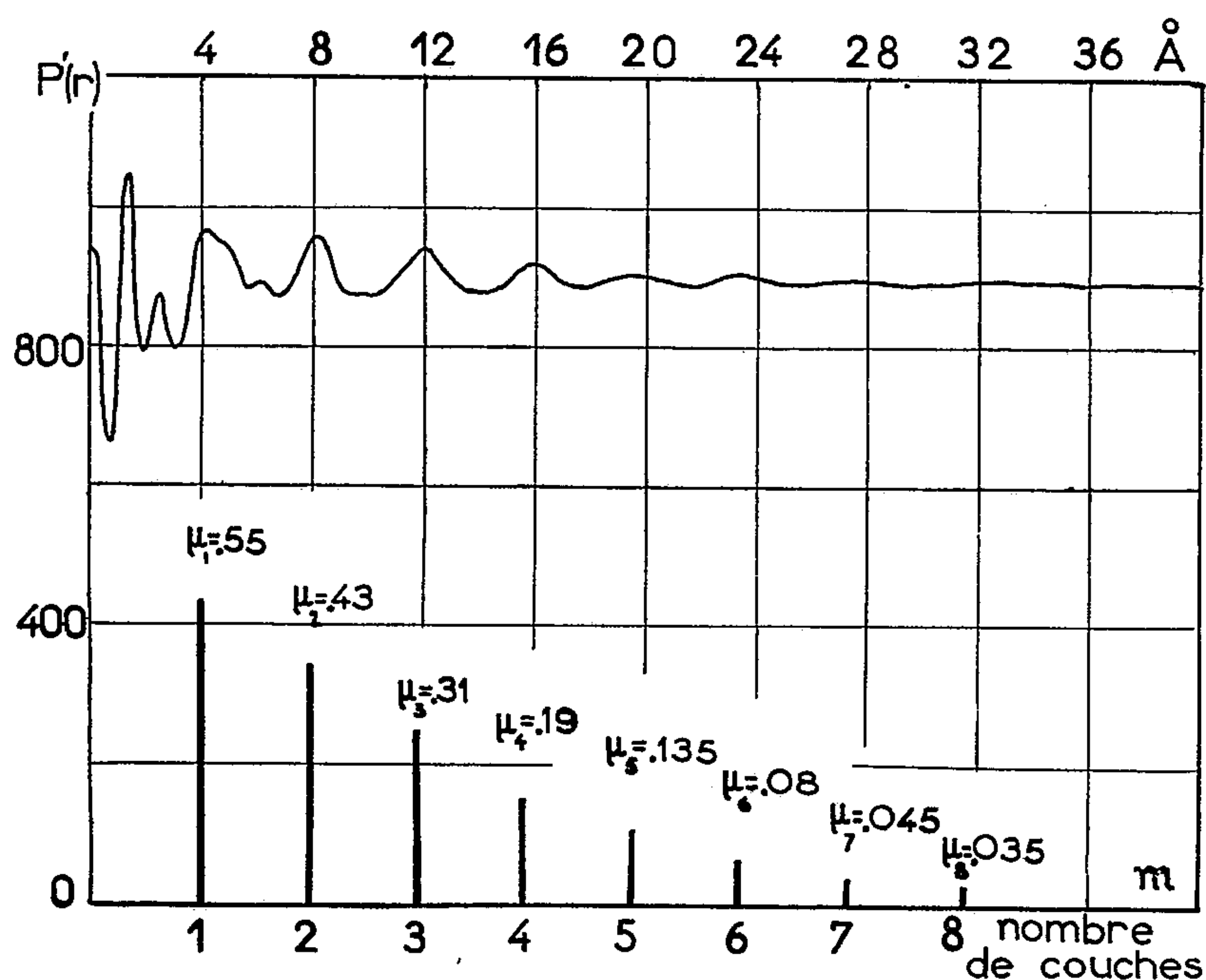
([2]) Koller, Hiestand, Dietrich et Jeger, *Helv. Chimica Acta*, 33, p. 1050.

([3]) Butenandt et Dannenberg, *Annalen der Chemie*, 568, p. 83.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1046.

L'analyse, basée sur la confrontation de la fonction P′(r) expérimentale (déduite des données des rayons X) aux éléments de la fonction P′(r) synthétique, conduit à la détermination des coefficients de fréquence relatifs aux paires de chaînes distantes, en projection horizontale, d'un vecteur de translation donné. L'opération appliquée précédemment [1], aux paires de chaînes immédiatement voisines, a été étendue aux paires de chaînes d'éloignement mutuel croissant.

L'égalité des coefficients tels que β et γ [1] se retrouve à toutes les distances : les coefficients de fréquence relatifs aux translations $[n_1 \, o \, n_3]$ ne dépendent que de l'indice n_3. (Les indices n sont des multiples entiers de 1/2). Nous pouvons donc remplacer les coefficients de fréquence définis pour les paires de chaînes par les coefficients μ_m mesurant la fréquence des paires de feuillets [2], parallèles au plan (001), distants de m fois d_{002}(3,9Å). La figure représente la fonction P′(r) expérimentale, ainsi que les valeurs successives de μ_m déterminées par nous pour une ramie séchée à 60° dans le vide.



Soit p_N la fraction pondérale de la substance organisée en éléments critallins associant N feuillets (001). Cette fraction est donnée par la formule

$$p_N = N(\mu_{N-1} - 2\mu_N + \mu_{N+1}).$$

Nos résultats conduisent aux valeurs suivantes de p_N

N	1	2	3	4	5	6	7	≧ 8
p_N	0,33	0	0	0,26	0	0,12	0,17	0,12

(2) J. LONGUET-ESCARD et J. MERING, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1683.

On voit que la majeure partie de la portion critallisée de la ramie est constituée soit par des cristallites à quatre couches (environ 16 Å) soit par des cristallites à six ou sept couches (environ 26 Å).

Le tiers de la masse ($p_1 = 0,33$) est exclu de l'organisation cristalline tridimentionnelle. Ce nombre s'accorde avec le « taux de substance amorphe » déduit des courbes de sorption d'eau et des mesures de densité ([3]).

La notation utilisée par nous, suggère que cette portion non cristalline est constituée de feuillets (001) non organisés entre eux (réseaux à deux dimensions). Ce mode d'organisation de la fraction non cristalline découle de la valeur du coefficient de fréquence α (voisin de l'unité) ([1]). La détermination de ce coefficient appelle toutefois des réserves : la forme étalée de la courbe II ([1]) affaiblit sa contribution aux fluctuations de la fonction $P'(r)$ synthétique, ce qui diminue la précision de l'évaluation de α.

L'incertitude, quant à l'organisation de la portion non cristalline de la cellulose, découle en dernière analyse, de l'imprécision des données sur la structure *exacte* de la chaîne cellulosique. Le modèle approximatif de Meyer et Misch suffit à la détermination de l'organisation dans la direction (001). Ce modèle se révèle insuffisant pour être utilisé dans la direction (100). La constitution feuilletée de la portion non cristalline n'est donc, pour l'instant, qu'une suggestion.

Dans la fraction cristalline de la substance, l'organisation en paquets de feuillets (001) découle de l'égalité des coefficients de fréquence du type β et γ ([1]).

GÉOLOGIE. — *Sur la présence du Pliocène marin dans la région de Fez-Meknès (Maroc occidental.)* Note de MM. **Jean Margat** et **Pierre Taltasse**, présentée par M. Paul Fallot.

A l'Est de la vallée de l'Oued Beth, dans la région du Plateau de Meknès, au Miocène marneux (Vindobonien, faciès tortonien), se superpose une série de sables et grès marins attribués jusqu'ici au Vindobonien terminal (encore appelé Vindobonien, faciès « Sahélien »).

Cette série est à son tour localement recouverte par des sables, des grès et des cailloutis continentaux, dits « sables fauves », rapportés au Pliocène ([1]), et plus généralement par les formations lacustres du Plateau de Meknès pouvant être attribuées au Villafranchien inférieur.

Les difficultés d'ordre structural, que soulevait l'assimilation de cette

---

([3]) P. H. Hermans, *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, New-York, 1949, p. 316.

([1]) P. Taltasse, *Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc*. N° 115; Rabat, 1953.

série marine à un faciès régressif du cycle vindobonien, incitaient déjà à la rajeunir, en même temps qu'évoluaient les idées sur le Pliocène marin du Maroc occidental ainsi que l'interprétation de la coupe de Dar bel Hamri ([2]).

De récents travaux de révision cartographique, l'exécution de nouveaux puits et forages dans cette région conduisent à rapporter cette série au Pliocène marin.

Cette attribution repose à la fois sur des arguments structuraux et paléontologiques.

La série des sables et grès marins ne peut être considérée comme le faciès régressif du cycle vindobonien.

Au Sud de Meknès elle se présente comme une formation nettement transgressive qui dépasse largement la limite méridionale d'extension du Vindobonien.

Une discordance très nette sépare en certains secteurs la série des marnes du Vindobonien, des sables et des grès. Au Jebel Lgart en particulier, au Sud d'Aïn Taoujdat, une barre gréseuse repère, fossilifère, s'appuie, sensiblement horizontale, sur la surface ravinée des marnes du Vindobonien. Au Sud de Meknès, entre Boufekrane et El Hajeb, des forages décèlent un ravinement du Vindobonien, du Lias et du Trias par la série sableuse et une discordance entre celle-ci et le Vindobonien.

Cette série rappelle par sa position transgressive vis-à-vis du Vindobonien, ainsi que par ses faciès (lumachelles, grès coquilliers, sables), le Pliocène marin de la Meseta marocaine.

Enfin, au Nord-Est de Meknès, ces sables et grès reposent sur les formations lacustres de la Plaine de Fez (Plaine du Saïs), attribuées, par suite de leur discordance sur le Vindobonien, au Pliocène, et, par conséquent, antérieures à celles du Plateau de Meknès. Ce seul fait suffirait d'ailleurs à établir l'âge pliocène de la série sablo-gréseuse marine ([3]).

La macrofaune, représentée par des Pectens et des Huîtres s'est révélée, jusqu'ici, assez pauvre : *Gryphea gryphoïdes*, *G. Virleti*, présentant la forme pliocène, *Ostrea lamellosa*, *O. digitalina*, *Flabellipecten fraterculus*, *F. Larteti*, *Chlamys tauroperstriata* ([4]).

Cette faune ne fournit pas de renseignement irrécusable. Seule G. Virleti réalise, selon M. Lecointre, sa variété pliocène typique. Pour les autres formes, toutes d'extension verticale assez grande, nous pouvons seulement

---

([2]) G. Lecointre, *Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc*. N° 99; Rabat, 1952.

([3]) J. Margat, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1146.

([4]) Détermination de MM. A. Chavan, G. Lecointre, J. Roger.

dire qu'on les connaît dans le Pliocène de Dar bel Hamri, du Fouarat, d'Agadir, qu'aucune n'est cantonnée dans le Miocène et que leur association n'exclut pas un âge pliocène.

Puisque l'extension des sables évoqués ici se montre différente de celle du Vindobonien qu'ils recouvrent, et que leur faune peut être pliocène nous nous croyons en droit de leur attribuer cet âge.

Dès lors le Pliocène marin dessinerait dans le domaine Sud-rifain un golfe évoquant celui du Sous, étendu jusqu'entre Fez et Aïn Taoujdat où sa puissance serait voisine de 100 m.

Au plus près de ce couloir, l'extension du Pliocène ([5]) était jusqu'ici limitée aux gisements de Kerkour bel Hadj et de Dar bel Hamri, c'est-à-dire à la rive gauche de l'Oued Beth où, dès 1932, J. Bourcart ([6]) fixait le littoral pliocène atlantique.

La mise en évidence de l'existence d'un golfe pliocène dans le couloir Sud-rifain permettra de préciser la paléogéographie et l'orogénèse pliocène de cette région du Nord-marocain.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude comparative des effets exercés sur les mitoses des cellules végétales par la méthyl* bis-(β-*chloroéthyl*) *amine et son N-oxyde*. Note de MM. **René Truhaut** et **Guy Deysson**, présentée par M. René Souèges.

Dans les diverses expériences effectuées sur des plantules de Pois et des bulbes d'Oignon, la méthyl *bis*-(β-chloroéthyl) amine (HN_2) s'est montrée nettement plus toxique que son N-oxyde (nitromine); les effets observés sont, dans les deux cas, de même type, mais, pour des concentrations assez élevées, la nitromine est seule capable, avant de provoquer la mort, d'exercer une action mitoclasique intense.

En 1946, Stahmann et Bergmann ([1]) préparèrent, à partir de diverses amines tertiaires de la série grasse renfermant au moins deux chaînes β-chloréthyle-CH_2—CH_2Cl (amines dites « moutardes azotées »), les N-oxydes correspondants. Comme les N-oxydes d'alcaloïdes (génalcaloïdes de M. et M. Polonovski), ces derniers se sont révélés posséder, en général, une toxicité très atténuée par rapport aux corps générateurs. Or, certains de ces derniers sont utilisés pour le traitement des tumeurs du système lymphoïde et de la maladie de Hodgkin et leur nocivité vis-à-vis de certains tissus normaux, moelle osseuse et muqueuse intestinale en particulier, constitue un gros inconvénient par les limites de posologie qu'elle impose. D'où l'intérêt accordé aux N-oxydes des moutardes (par ailleurs pratiquement sans action sur la peau et les muqueuses)

([5]) Ed. Roch, *Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc*. N° 80, Rabat, 1950.

([6]) *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1031.

([1]) M. A. Stahmann et M. Bergmann, *J. Org. Chem.*, 11, 1946, p. 586-591.

surtout lorsque les chercheurs japonais, en particulier Ishidate et collaborateurs ([2]), eurent démontré que ces composés conservaient l'activité anticancérigène. Pour diverses raisons, le composé retenu en clinique humaine a été le chlorhydrate du N-oxyde de méthyl *bis*-(β-chloréthyl) amine, désigné sous le nom de *nitromine*.



Dans le cadre des recherches que nous poursuivons sur l'action cytotoxique des composés chimiques dits radiomimétiques ([3]), nous avons comparé les modalités des actions exercées par ces deux composés sur la division des cellules végétales. Nos expériences ont été effectuées, selon notre technique habituelle, d'une part sur des plantules de *Pisum sativum* L., d'autre part sur des bulbes d'*Allium Cepa* L.

1° *Expériences effectuées sur les plantules de* Pisum sativum. — Des lots de plantules ont été traités pendant 24 heures avec des solutions de nitromine dans le liquide de Knop au demi à des concentrations allant de 10^{-7} à 10^{-3}. De 10^{-7} à 10^{-4}, on n'a pas observé de modification sensible de la croissance des racines (allongements moyens : témoin = 71 %; 10^{-7} = 73 %; 10^{-6} = 79 %; 10^{-5} = 70 %; 10^{-4} = 67 %); les méristèmes montrent de nombreuses mitoses dont le fonctionnement fusorial est toujours normal, mais, pour la concentration de 10^{-4}, il existe, chez certaines d'entre elles, des fragmentations chromosomiques qui semblent réparties au hasard. Les solutions à 10^{-3} inhibent totalement l'allongement des racines qui sont toutes mortes après 24 heures de traitement. Les noyaux quiescents présentent des nucléoles très dilatés et, par endroits, un début de chromatolyse. Les figures mitotiques sont nombreuses (index mitotique : 141,7 % dans un méristème) et l'on observe, d'une part, une action mitoclasique presque totale (93,8 % de l'ensemble des méta-, ana- et télophases sont des stathmocinèses), d'autre part, une accumulation des prophases et des stathmométaphases (les prophases représentent 52,5 % des mitoses et les stathmométaphases, 42,5 %.) Les solutions à 5.10^{-4} exercent une action de même nature; si le traitement est interrompu après 8 heures, la reprise de la croissance est impossible, mais la mort n'est pas survenue immédiatement, car, le lendemain, les méristèmes ne présentent plus aucune image mitotique.

([2]) M. Ishidate, K. Kobayashi, Y. Sakurai, H. Sato et T. Yoshida, *Proc. of the Japan Academy*, 27, 1951, p. 493; *cf.* également : *Gann*, 43, 1952, p. 171; *J. Pharm. Soc. Japan*, 72, 1952, p. 1297.

([3]) G. Deysson et R. Truhaut, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2329 et *Bull. Soc. Chim. biol.*, 35, 1953, p. 1019-1026.

Des expériences comparatives effectuées avec la « moutarde azotée » (HN_2) ont montré une action inhibitrice nette sur la croissance à partir de la concentration de 10^{-5}. Après 24 h de traitement, les mitoses ont presque complètement disparu, mais celles qui restent ont un fonctionnement fusorial normal (on a dénombré, par exemple, dans un méristème, 34 cinèses en tout, ainsi réparties : 23 prophases, 2 métaphases, 3 anaphases dont 2 présentaient des ponts chromosomiques et 6 télophases). Pour 10^{-4} et 5.10^{-4}, on n'observe plus aucune cinèse, à l'exception de quelques prophases abortives et les noyaux quiescents sont peu altérés ; pour 10^{-3}, les racines sont flaccides, les méristèmes ne présentent aucune cinèse et les noyaux quiescents sont souvent déformés.

2. *Expériences effectuées sur les bulbes d'*Allium Cepa. — Nous avons étudié comparativement, sur ce matériel, l'action exercée par des solutions à 10^{-4} et 5.10^{-5}. Pour la nitromine, la concentration de 10^{-4} provoque un ralentissement net de la croissance au cours de la première journée, puis, ultérieurement, un arrêt complet bientôt suivi d'une action léthale; toute activité mitotique a d'ailleurs déjà cessé après 24 h. Avec la concentration de 5.10^{-5}, l'allongement des racines, ralenti le troisième jour (3,5 mm, en moyenne, au lieu de 5), cesse le lendemain. Après 24 h, les cinèses sont peu nombreuses (304 en tout dans un méristème, par exemple), les proportions des différents stades sont normales; on n'observe aucune action mitoclasique, mais un petit nombre d'ana- et de télophases montrent des fragmentations chromosomiques. Après 48 h, il ne reste plus aucune cinèse; les noyaux quiescents sont souvent déformés ; la reprise de la croissance après interruption du traitement est alors impossible.

La « moutarde azotée » (HN_2) se révèle, ici encore, nettement plus toxique : un traitement de 24 h avec une solution à 10^{-4} exerce une action léthale : les noyaux sont pycnotiques; il reste d'assez nombreuses images de mitoses abortives représentées surtout par des prophases (78 %) et des télophases (20 %) parmi lesquelles la plupart sont dépourvues de phragmoplaste et certaines présentent des ponts chromosomiques. Avec la concentration de 5.10^{-5}, les mitoses sont encore nombreuses après 24 h mais sont surtout représentées par des prophases et des télophases (92 %). Il n'en reste plus après 48 h; les cellules sont mortes et la structure des noyaux est très altérée (noyaux homogènes, nucléoles très dilatés, nombreuses zones de chromatolyse).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Isolement de la réserpine des racines de* Rauwolfia vomitoria *Afz.* Note de MM. **Jacques Poisson**, **Alain Le Hir**, **Robert Goutarel** et **Maurice-Marie Janot**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réserpine a été découverte dans une apocynacée asiatique *Rauwolfia serpentina* Benth. Sa présence dans une espèce africaine *Rauwolfia vomitoria* Afz. est ici démontrée.

En 1943, R. Paris [1] a isolé des écorces de racines de *Rauwolfia vomitoria* Afz., apocynacée africaine, des composés alcaloïdiques dont les points de fusion se rapprochent de ceux attribués à cinq alcaloïdes précédemment extraits par S. et R. H. Siddiqui [2], de *Rauwolfia serpentina* Benth., espèce asiatique, à savoir : ajmaline, isoajmaline, ajmalicine, ajmalinine et serpentinine. En 1952, E. Schlittler, H. Schwarz et F. Bader [3] ont caractérisé dans les racines entières et dans les écorces de *R. vomitoria* Afz. un alcaloïde primitivement retiré d'*Alstonia constricta* F. Muell. : l'alstonine.

La recherche de la réserpine $C_{33}H_{40}O_9N_2$ fait l'objet de la présente Note. Cet alcaloïde a été découvert en 1952 [4] dans les racines de *R. serpentina* Benth., puis retrouvé dans deux autres espèces : l'une américaine [5] *Rauwolfia heterophylla* Roem. et Schult., l'autre également asiatique [6] *Rauwolfia canescens* L.

Notre mode opératoire est le suivant :

Les racines entières de *R. vomitoria* Afz., provenant de l'Afrique Occidentale française, sont épuisées par lixiviation avec de l'alcool ammoniacal à 2 %. Les solutions obtenues sont neutralisées par l'acide acétique. Après élimination de l'alcool par distillation dans le vide, la solution restante est alcalinisée jusque pH 8, par le carbonate neutre de sodium; les bases faibles ainsi déplacées sont extraites par l'éther. Après élimination de ce solvant, le résidu, repris par le benzène, est soumis à la chromatographie sur alumine. La réserpine passe, lors de l'élution, dans la fraction benzène 90 acétone 10 %.

Après recristallisations répétées dans l'acétone et le méthanol, on isole de fines aiguilles blanches. F 284° (tube capillaire scellé dans le vide, corrigé); F 310° (bloc de Maquenne); $(\alpha)_D^{20} - 124 \pm 4°$ (chloroforme à 5 ‰ d'éthanol, $c = 0{,}36$); trouvé %, C 65,22, H 6,81, $C_{33}H_{40}O_9N_2$; calculé %, C 65,11, H 6,62. Le spectre ultraviolet dans l'éthanol (Max : $\lambda m\mu$ 268, $\log \varepsilon$ 4,12; $\lambda m\mu$ 296, $\log \varepsilon$ 3,93) et le spectre infrarouge dans le nujol sont superposables à ceux obtenus avec un échantillon de réserpine isolée de *R. serpentina* Benth. (provenant de M. W. Klohs). Les points de fusion des deux produits sont identiques pris séparément ou en mélange.

La réserpine peut être considérée [7] comme l'ester triméthoxybenzoïque de

---

(1) *Ann. pharm. fr.*, 1, 1943, p. 138.

(2) *J. Ind. chem. soc.*, 8, 1931, p. 667; 9, 1932, p. 539; 12, 1935, p. 37.

(3) *Helv. chim. Acta*, 35, 1952, p. 271.

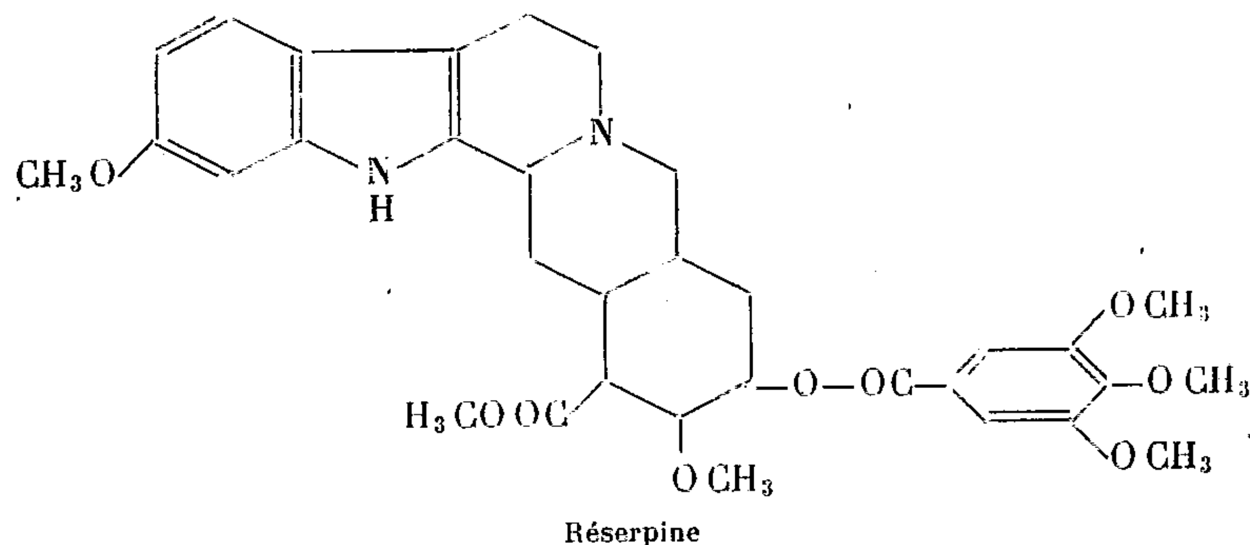
(4) J. M. Mueller, E. Schlittler et H. J. Bein, *Experientia*, 8, 1952, p. 338.

(5) C. Djerassi, M. Gorman, A. L. Nussbaum et J. Reynoso, *J. Am. chem. soc.*, 75, 1953, p. 5446.

(6) M. W. Klohs, M. D. Draper, F. Keller et F. J. Petracek, *J. Am. chem. soc.*, 76, 1954, p. 1381.

(7) L. Dorfman, A. Furlenmeier, C. F. Huebner, R. Lucas, H. B. Mac Phillamy, J. M. Mueller, E. Schlittler, R. Schwyzer et A. F. St André, *Helv. chim. Acta*, 37, 1954, p. 59.

l'ester méthylique de l'acide réserpique; ce dernier possédant l'enchaînement pentacyclique de la yohimbine.



Réserpine

La présence de la réserpine dans l'espèce africaine *R. vomitoria* Afz. démontre une fois encore la richesse en alcaloïdes indoliques, des plantes appartenant à la famille des Apocynacées et la fréquence de plus en plus grande, dans le règne végétal, des bases à structure yohimbique.

PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Effet de l'acétylcholine sur l'activité électrique du nerf périphérique,* Note de MM. **Jean-Paul Legouix** et **Bruno Minz**, présentée par M. Robert Courrier.

Il a été démontré en 1934 par l'un de nous que l'acétylcholine peut être décelée dans le tronc du pneumogastrique et du sciatique et que l'activité acétylcholinique d'un extrait de nerf excité est plus grande que celle d'un extrait de nerf non traité ([1]). Ces observations sont difficilement compatibles avec les implications de la théorie neuro-humorale classique qui confine l'action des « médiateurs » strictement au niveau des terminaisons. Il paraissait cependant étonnant que la présence dans le tronc nerveux d'une substance aussi active que l'acétylcholine soit sans importance fonctionnelle. Mais quel est son rôle ? Les moyens d'investigation à notre disposition à l'époque ne nous ont pas donné la possibilité d'aborder ce problème d'une façon satisfaisante.

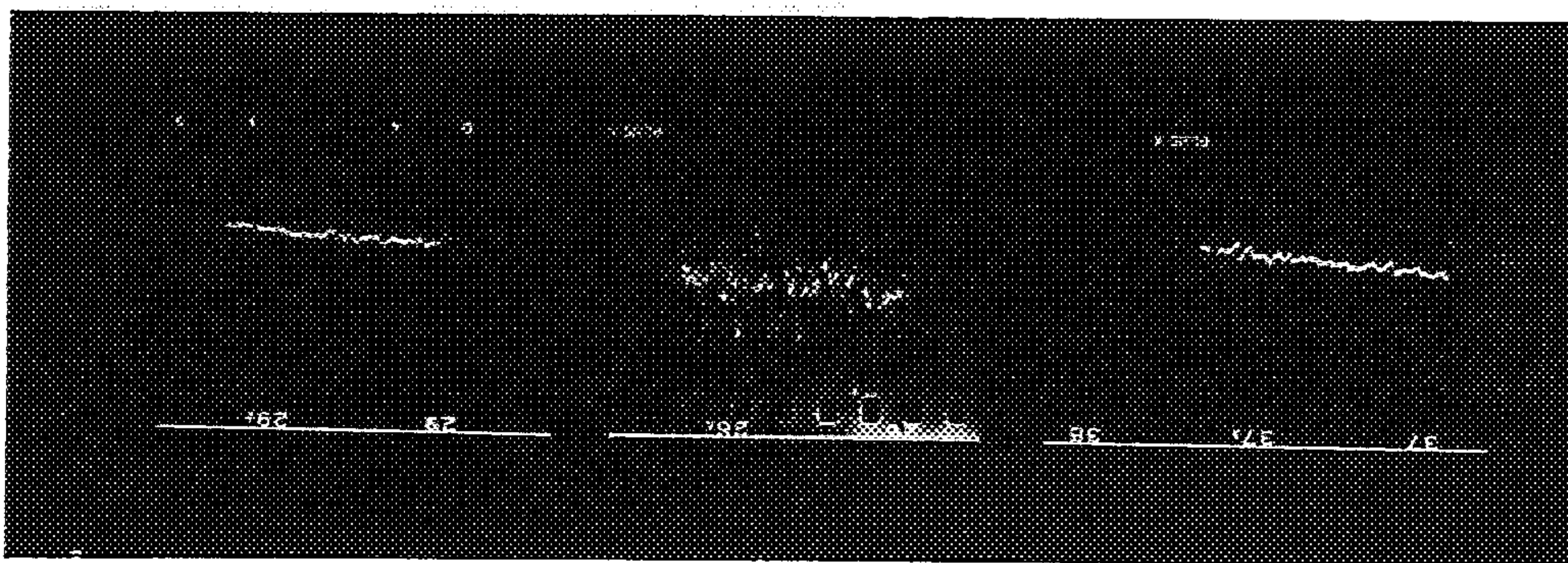
Il a été signalé par la suite par Nachmansohn et coll. 1945 ([2]), que la conduction nerveuse peut être supprimée si l'on expose une fibre à l'action de l'éserine, c'est-à-dire à un inhibiteur de la cholinesterase. Ces auteurs en ont conclu que l'hydrolyse enzymatique de l'acétylcholine libère l'énergie nécessaire au processus purement physique que serait la conduction. Le rôle de l'acétylcholine dans ce phénomène serait secondaire comme en général dans tout le système nerveux.

([1]) L. Binet et B. Minz, *C. R. Soc. Biol.*, 115, 1934, p. 1669 et 117, 1936, p. 1029.

([2]) T. H. Bullock, D. Nachmansohn et M. A. Rothenberg, *J. Neuro-physiol.* 9, 1946, p. 9.

Cette hypothèse a suscité un grand nombre de travaux dont le résultat final est douteux. Il n'a jamais été prouvé, en effet, que l'acétylcholine soit capable de modifier l'activité du nerf isolé. Même à une concentration de 20 g/l, Lorente de No ([3]) n'a pu enregistrer un effet quelconque sur la fibre. Nous avons nous-mêmes fait des essais analogues avec le même résultat négatif. Nous n'avons d'ailleurs pas été plus heureux dans nos expériences avec l'adrénaline, autre médiateur chimique, jusqu'au jour où nous avons employé la méthode du nerf perfusé *in situ* ([4]). C'est l'emploi de cette même technique qui nous a permis de déceler une action très nette de l'acétylcholine au niveau même du sciatique de Grenouille.

Nous avons procédé en perfusant le tronc postérieur de Grenouilles, dont la moëlle est soigneusement détruite, avec une solution de Ringer de composition habituelle. Deux électrodes stimulatrices ont été placées sur le sciatique près des racines lombaires, deux autres mises sur la branche péronière du nerf et reliées à un oscillographe cathodique. Les chocs d'excitation ont été constitués par de brèves décharges de condensateur (150 μ/s).



Préparation du nerf de grenouille perfusé *in situ*. Déclenchement de l'activité spontanée par l'acétylcholine : 1, perfusion au Ringer; 2, perfusion au Ringer additionné d'ésérine et d'acétylcholine (10^{-9}); 3, perfusion au Ringer.

Nous avons ainsi constaté que l'activité électrique du nerf qui ne présente aucune variation au cours d'une perfusion faite avec du Ringer pur ou additionné d'ésérine aux concentrations totales de 10^{-9} à 10^{-4}, subit une modification profonde sous l'effet d'un Ringer contenant de l'acétylcholine et de l'ésérine à parties égales à la concentration de 10^{-9}. On enregistre alors une baisse très importante de l'amplitude du potentiel d'action maxima et le déclenchement d'une activité spontanée considérable (*fig.* 1). Ces phénomènes apparaissent après un délai très court (1 mn) correspondant probablement au

([3]) R. Lorente de No, *J. Cell.*, *Comp. Physiol.*, 24, 1944, p. 85.

([4]) J. P. Legouix et B. Minz, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1987.

temps nécessaire à la solution pour atteindre le nerf. Ces changements sont parfaitement réversibles et peuvent être obtenus à plusieurs reprises.

Il résulte de nos observations que l'acétylcholine est capable d'exercer une action directe sur le nerf périphérique lorsqu'elle est administrée dans des conditions expérimentales lui permettant de pénétrer à l'intérieur même des fibres. Elle peut ainsi être considérée comme un stimulant puissant de l'activité nerveuse au niveau du tronc nerveux aussi bien qu'à celui des terminaisons, agissant probablement dans les deux cas en tant que substance dépolarisante.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Mesure de la teneur en eau extracellulaire d'un tissu isolé par la cinétique de pénétration d'un soluté diffusible.* Note (*) de MM. **Claude Gary-Bobo** et **A. Bernard Lindenberg**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Méthode de référence pour la mesure de l'eau extracellulaire du gastrocnémien de Grenouille, donnant des valeurs correspondant à celles du muscle *in situ*, fondée sur l'étude de la pénétration dans le tissu d'une substance diffusible : le compartiment extracellulaire s'équilibre quasi instantanément avec la solution baignant le tissu, tandis que les cellules tissulaires se saturent progressivement par diffusion.

Pour évaluer l'eau extracellulaire d'un organisme vivant ou d'un tissu isolé en survie, les auteurs ont recours à des méthodes dites de dilution; elles consistent à noter la diminution de concentration que subit un soluté, étranger à l'organisme et réputé incapable de pénétrer dans les cellules, lorsqu'il est introduit dans la circulation de l'animal ou dans le liquide physiologique baignant le tissu, la dilution observée étant imputée à la seule eau extracellulaire.

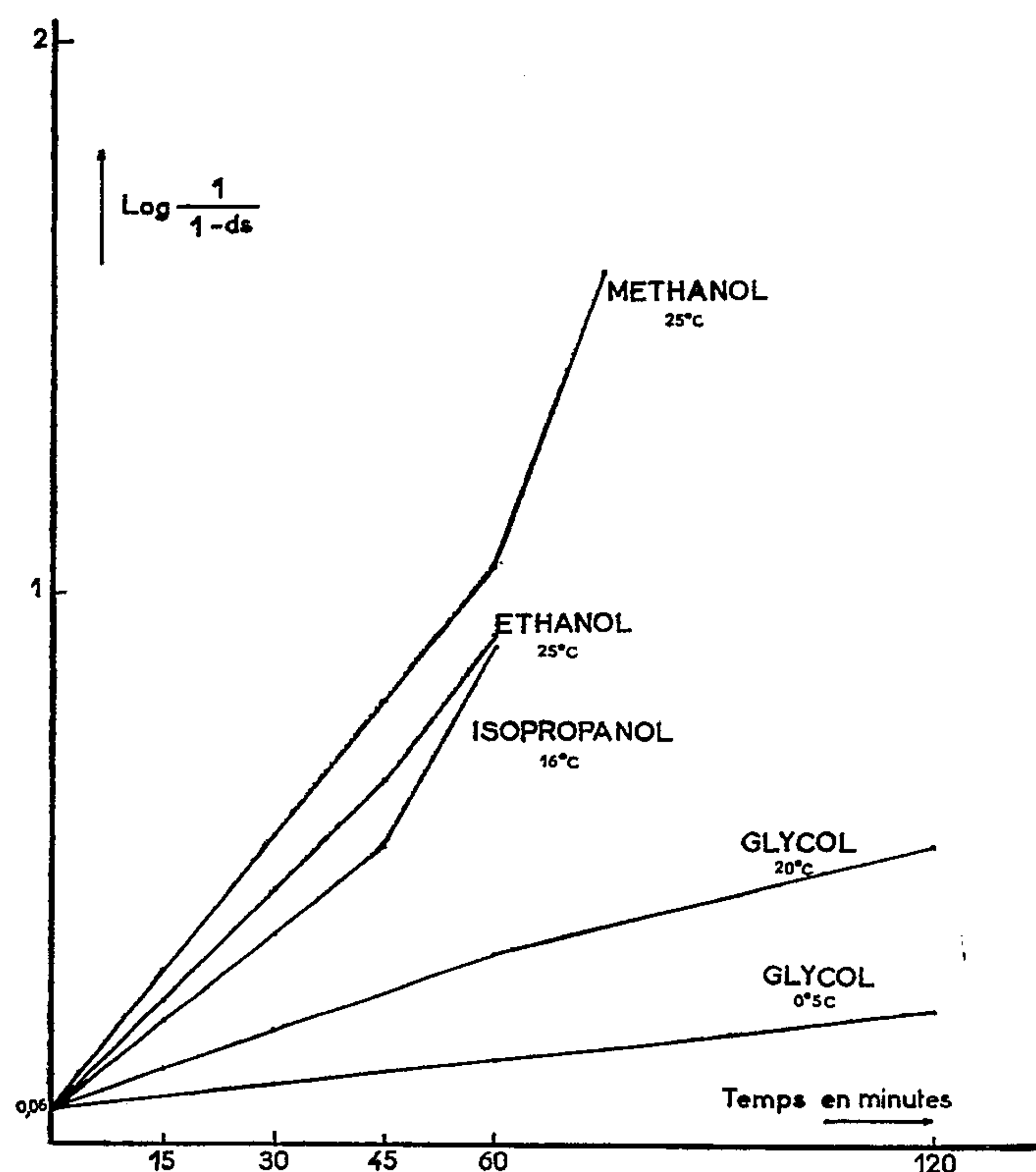
L'imperméabilité des cellules aux substances dissoutes n'est cependant jamais rigoureuse, et les écarts observés avec différents solutés ont leur origine dans la perméabilité variable des cellules, qui est presque nulle pour l'inuline, mais déjà sensible pour $ClNa$ et $CNSNa$. Et si à l'égard de l'inuline l'imperméabilité des cellules semble être complète, cette molécule relativement volumineuse n'arrive pas à se répandre dans certains espaces fins intercellulaires. De plus, on peut toujours craindre que la dilution observée soit partiellement le fait d'une adsorption du soluté sur des éléments tissulaires.

Nous avons alors imaginé de mesurer l'eau extracellulaire d'un tissu isolé par l'étude de la cinétique de pénétration d'un soluté parfaitement diffusible : le compartiment extracellulaire va s'homogénéiser très vite avec la solution qui entoure le tissu; tandis que les cellules vont se saturer progressivement par diffusion. De sorte que la courbe exponentielle de l'absorption cellulaire en fonction du temps ne passera pas par l'origine du système des coordonnées,

(*) Séance du 15 février 1954.

mais prendra son départ sur l'axe vertical en un point déterminé par la dilution immédiate du milieu dans l'espace extracellulaire.

Aussitôt prélevés, les gastrocnémiens, d'un poids de 1 à 2 g, sont pesés, pour être rapidement mis dans un petit tube contenant une quantité pesée de solution de Ringer, dont on connaît le titre en soluté étranger. Le tube, fermé, est remis dans le thermostat, où il est constamment agité. Au bout de 15 minutes, le muscle est transporté dans un nouveau milieu. Un troisième séjour du même muscle dans un milieu renouvelé confirmera l'allure (exponentielle) de la saturation cellulaire. Les mesures faites, on détermine la teneur en matière sèche du muscle par dessiccation à 108° C.



La baisse de concentration constatée après chaque temps de pénétration, multipliée par le poids de la solution, donne la quantité de soluté pénétré dans le tissu La concentration calculée du soluté dans l'eau totale du muscle est rapportée à concentration extérieure, finale. Le quotient obtenu, C_t, est ensuite divisé par le coefficient de partage R du soluté (déterminé à l'équilibre de diffusion) entre l'eau (totale) du muscle et l'eau de la solution de Ringer, le rapport C_t/R indiquant le *degré de saturation*, *ds*, du tissu au temps *t* de la pénétration (*calcul approché*).

Le résultat du premier temps de pénétration totalise la somme de la saturation complète de l'eau extracellulaire et de la saturation partielle des cellules musculaires, tandis que les temps suivants dégagent la *vitesse de saturation*, *V*, des cellules tissulaires.

Les gastrocnémiens gonflent parfois un peu au contact du liquide de Ringer ; on élimine cette cause d'erreur en considérant l'eau de gonflement comme appartenant à la solution extérieure.

Nous avons ainsi pu vérifier que la pénétration des alcools (méthanol, éthanol, isopropanol, glycol) dans le muscle gastrocnémien (*Rana esculenta*), en survie dans le liquide de Ringer (pH 7,2), obéit bien à la relation $\text{Log}\, 1/(1-ds) = Vt + V_0$, qui ne diffère de la formule classique de Collander que par le paramètre V_0.

Quel que soit le soluté diffusible, et sa rapidité de diffusion intracellulaire, les droites des vitesses spécifiques coupent par extrapolation l'axe des ordonnées à une valeur sensiblement égale à 0,06, correspondant à une fraction immédiate de la saturation égale à 0,13 :

$$\text{Log}\frac{1}{1-ds_0} = 0{,}06; \qquad \frac{1}{1-ds_0} = 1{,}15; \qquad ds_0 = 0{,}13 = \frac{E}{R}.$$

Le nombre 0,13 représente ici le quotient E/R, de la fraction extracellulaire (de l'eau totale du muscle) qui est à la concentration extérieure par le coefficient de partage R du soluté utilisé. Pour connaître E, il convient de multiplier 0,13 par 0,91, moyenne arithmétique des valeurs de R des quatre perméants étudiés (variant de 0,89 à 0,93, ces variations n'étant pas en mesure d'affecter d'une manière significative les résultats d'extrapolation pour ds_0). Le produit obtenu, égal à 0,118, signifie que *dans l'eau totale du muscle gastrocnémien de grenouille il y a* 11,8 % *d'eau extracellulaire*. Cette valeur est inférieure à celle que l'on obtient par la méthode classique à l'ion chlore (14 %), et supérieure à celle fournie par la dilution de l'inuline (8 %).

Notons, qu'au bout d'un temps de séjour de 60 mn environ du muscle dans la solution de Ringer (20°), les vitesses d'absorption, constantes jusqu'alors, augmentent pour les monoalcools et diminuent pour le glycol. Ces phénomènes retiennent actuellement toute notre attention.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de la testostérone sur le volume nucléaire dans la glande sous-maxillaire de la Souris.* Note (*) de M. **Victorio Valeri**, présentée par M. Robert Courrier.

La testostérone a une action excito-sécrétante sur la portion tubulaire de la glande sous-maxillaire de la Souris; elle augmente le diamètre des tubes sécréteurs [1], le volume des cellules et le nombre des grains de sécrétion [2]; elle y provoque une augmentation de sécrétion de l'amylase [3] et des protéases [4]. Nous avons mis à profit ces données pour vérifier

(*) Séance du 29 mars 1954.

(1) A. Lacassagne, *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 227.

(2) A. Lacassagne, *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 180.

(3) J. Raynaud et P. Rebeyrotte, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 433 et 1061; 229, 1949, p. 84.

(4) L. C. U. Junqueira, A. Fajer, M. Rabinovitch et L. Frankenthal, *J. cell. and comp. Physiol.*, 34, 1949, p. 129.

si, conformément à certaines hypothèses ([5]), l'augmentation de volume du noyau peut être considéré comme un test d'hyperactivité sécrétoire.

Nous avons implanté à des souris mâles adultes, soit normales, soit castrées depuis 30 jours, 20 mg de propionate de testostérone en substance. Les animaux ont été sacrifiés après 8 jours, les glandes sous-maxillaires fixées au Helly, incluses à la paraffine, coupées à 15 μ et colorées au Feulgen, toutes ces opérations étant effectuées dans des conditions rigoureusement identiques. A partir de la moyenne de deux diamètres perpendiculaires, mesurés sur des dessins effectués à un grossissement de 3 350, on a calculé le volume des noyaux, comme s'ils étaient sphériques; en fait, certains noyaux sont des ellipsoïdes, mais il a été vérifié que l'erreur commise dans les cas les plus défavorables ne dépasse pas 8 %. Pour chaque animal, de 100 à 250 noyaux de la partie tubuleuse de la glande ont été mesurés. La première partie du tableau indique pour chaque animal la moyenne des volumes nucléaires exprimés en μ^3, l'erreur type de la moyenne et le nombre de noyaux mesurés. La deuxième partie indique les résultats de l'analyse de variance, effectuée suivant les techniques indiquées par G. W. Snedecor ([6]). L'analyse de variance préliminaire ayant démontré l'existence d'une interaction significative, l'analyse de variance définitive a été faite par la méthode des moyennes non pondérées de F. Yates ([7]), pour le cas d'un tableau 2 × 2.

Normaux.		Castrés.	
Non traités.	Testostérone.	Non traités.	Testostérone.
100,3 ± 2,4 (119)	126,6 ± 3,5 (103)	84,6 ± 3,0 (112)	127,2 ± 3,8 (94)
85,8 ± 2,7 (130)	115,5 ± 3,0 (103)	108,5 ± 3,1 (104)	106,3 ± 2,8 (119)
127,9 ± 3,5 (119)	116,5 ± 3,1 (128)	95,0 ± 1,9 (141)	131,1 ± 2,7 (253)
97,3 ± 2,2 (112)	125,5 ± 3,7 (101)	115,2 ± 2,9 (105)	116,7 ± 1,9 (222)
113,5 ± 2,5 (120)	–	98,7 ± 2,1 (126)	120,4 ± 3,2 (101)
86,0 ± 3,1 (101)	–	84,4 ± 2,9 (132)	–
102,2 (*)	120,7 (*)	97,0 (*)	121,5 (*)

(*) Moyennes pondérées.

Source de variation.	Somme de carrés.	Degrés de liberté.	Carré moyen.	F.
Testostérone...............	2 923,0	1	2 923,0	324,0
Castration..................	28,0	1	28,0	3,1
Interaction T × C..........	51,4	1	51,4	5,7
Erreur résiduelle...........	23 827,5	2 641	9,0	–

([5]) A. Benninghof, *Anat. Nachrichten*, 1, 1950, p. 50; J. Clavert, *Arch. Anat. microsc.*, 41, 1952, p. 209.

([6]) *Statistical Methods. The Iowa State Coll. Press.*, 4e édit., 1946.

([7]) *J. Agricult. Science*, 26, 1933, p. 301.

a. La valeur de F pour le facteur « traitement par la testostérone », très élevée et de beaucoup supérieure au seuil de probabilité 1 % (F 1 % = 6,6), indique une différence très hautement significative entre le volume nucléaire chez les animaux non traités et les animaux traités par la testostérone.

L'examen morphologique de nos préparations confirme les résultats obtenus par nos prédécesseurs, avec des doses et après des délais différents. Nous pouvons donc conclure que l'hyperactivité cellulaire observée par l'action de la testostérone aux doses utilisées peut être mise en relation avec une augmentation bien caractérisée du volume nucléaire.

b. La valeur F = 5,7 trouvée pour l'interaction testostérone × castration correspond à un seuil de signification statistique proche de la limite 1 % (F 5 % = 3,8; (F 1 % = 6,6). Ceci indique une différence statistiquement significative entre la réponse à la testostérone des animaux normaux et celle des animaux castrés. L'examen des données montre que les animaux castrés réagissent plus à la testostérone que les normaux; plus précisément, partant d'un niveau plus bas, ils atteignent un niveau pratiquement égal. Des analyses de variance pratiquées séparément pour les animaux non traités et traités par la testostérone montrent en effet : 1° que chez les animaux non traités, la castration cause une diminution légère, mais hautement significative du volume nucléaire (F = 10,48**, avec 1 et 1419 de liberté); 2° que chez les animaux traités par la testostérone, il n'y a plus de différence significative entre animaux normaux et castrés (F = 0,1, avec 1 et 1222 de liberté). Les données caryométriques concordent avec l'examen morphologique des préparations : chez les animaux non traités, le niveau sécrétoire est plus bas chez les castrés que chez les normaux, tandis que chez les animaux traités par la testostérone, le niveau sécrétoire, est égal dans les deux catégories. Le volume nucléaire, dans toutes ces expériences, varie donc bien parallèlement à l'activité sécrétoire.

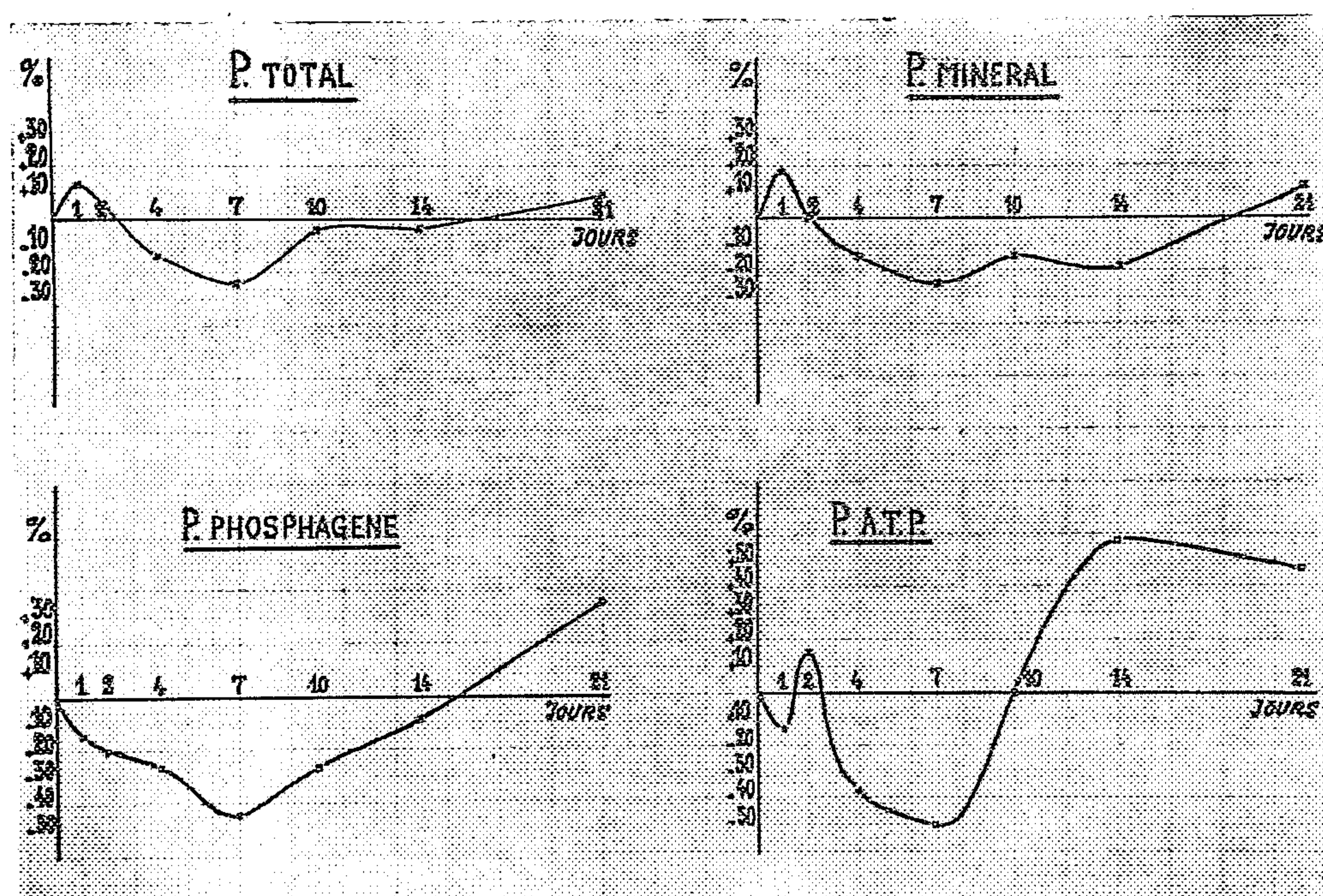
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action d'une dose unique de rayons* X *sur le phosphore minéral, le phosphagène, l'acide adénosinetriphosphorique* (*ATP*) *et le phosphore total acidosoluble de la peau chez le Rat blanc*. Note de MM. **Charles Gros**, **Paul Mandel** et **Jean Rodesch**, présentée par M. Maurice Javillier.

Sous l'effet de l'irradiation totale de Rats adultes par les rayons X, on observe entre le 2e et le 7e jour, une réduction considérable des composés phosphorés de la peau riches en énergie (ATP et phosphagène). Par la suite, on constate un retour à la normale, puis des valeurs supérieures aux taux initiaux au 21e jour. Il s'agit d'une action inhibitrice suivie d'un effet stimulant sur le catabolisme des glucides.

Divers travaux ont rapporté des modifications subies par les composés phos-

phorés acidosolubles de la rate (1), de la moelle osseuse (2) ou de bactéries entières (3) sous l'effet d'une irradiation totale par les rayons X. Nous avons examiné l'action des rayons X sur quelques fractions phosphorées acidosolubles de la peau, tissu le plus directement touché par l'irradiation. Une telle étude permet de saisir les modifications éventuelles du métabolisme intermédiaire des glucides de la peau, ainsi que le sort des composés phosphorés riches en énergie qui en résultent.

Nos essais ont porté sur 65 rats Wistar, de 150 à 250 g; 32 ont servi de témoins, les 33 autres ont subi une irradiation corporelle totale (dose : 700 r; tension : 180 kV; filtre : 1 Cu; distance foyer-rat : 50 cm ; débit : 25 r/mn). Les animaux groupés en lots homogènes, du même sexe, issus d'une même portée et descendant de croisements répétés entre frères et sœurs à travers plusieurs générations, ont été examinés 24 h, 48 h, 4, 7, 10, 14 et 21 jours après l'irradiation. Les rats ont été sacrifiés par saignée aux périodes indiquées. La peau prélevée rapidement dans la région comprise entre les omoplates en haut et les crêtes iliaques en bas et limitée latéralement par la ligne axillaire a été congelée dans un mélange d'acétone et de neige carbonique. Un jour avant le sacrifice, la peau, qui devait être prélevée, a été rasée.



Les résultats de nos essais sont résumés dans les graphiques ci-dessus.

(1) E. Maxwell et G. Ashwell, *Arch. of Biochem.*, 43, 1953, p. 389; C. Lutwak-Mann, *Biochem J.*, 49, 1951, p. 300; 52, 1952, p. 356.

(2) C. Lutwak-Mann, *Biochem J.*, 49, 1951, p. 300; 52, 1952, p. 356.

(3) D. Billen, B. L. Strehler, G. E. Stapleton et E. Brigham, *Arch. of Biochem*, 43, 1953, p. 1.

Nous y avons consigné les variations en pour-cent des valeurs par rapport aux témoins non irradiés. Il résulte de l'examen de ces graphiques que, pour ce qui est du *phosphore total,* après un accroissement léger dans les premières 48 h, on observe une baisse de sa valeur avec retour à la normale à partir du 10[e] jour. Un nombre légèrement supérieur à la normale a été noté au bout de 21 jours.

Le *phosphore minéral* subit un accroissement de l'ordre de 20 % en moyenne après 24 h, suivi d'une réduction qui oscille autour de 20 % également entre le 6[e] et le 14[e] jour, avec retour à la normale au 21[e] jour.

Le *phosphagène* accuse une baisse notable dans la période qui s'étale entre le 1[er] et le 13[e] jour après irradiation. Les valeurs les plus basses (— 40 %) étant enregistrées entre le 6[e] et le 7[e] jour. Il est curieux de noter un accroissement du phosphagène après le 14[e] jour qui s'accentue encore au 21[e].

L'ATP, après une oscillation dans le sens négatif puis positif au cour des premières 48 h, accuse par la suite une diminution considérable, dont le maximum se situe au 7[e] jour. Cette réduction est suivie d'un accroissement notable à partir du 10[e] jour.

De l'ensemble de ces résultats se dégage la notion d'une chute importante des composés phosphorés riches en énergie (phosphagène et ATP) dans les premiers jours qui suivent l'irradiation. Ceci prouve, pensons nous, l'existence d'un trouble profond du catabolisme des glucides. A partir du 7[e] jour on assiste à un retour à la normale des taux de l'ATP d'abord, du phosphagène ensuite. Il est intéressant de noter qu'au 21[e] jour on enregistre des valeurs nettement supérieures à la normale. Pareil phénomène a déjà été observé en ce qui concerne l'acide ribonucléique et l'acide désoxyribonucléique de la rate (4) et de la moelle osseuse (5) après irradiation. Il semble ainsi que dans la période éloignée de l'irradiation on observe à la fois un effet stimulant sur la synthèse des acides nucléiques et le métabolisme glucidique.

Nous reviendrons ailleurs sur les variations concomitantes du métabolisme des glucides et de l'acide désoxyribonucléique tendant à montrer que les réductions observées des composés riches en énergie se retrouvent à l'échelle cellulaire et ne sont pas dues simplement à une destruction de tissu. Notons également qu'il convient de rechercher si le trouble du métabolisme énergétique consécutif à l'irradiation, n'est pas une des causes principales des lésions qu'entraînent les rayons X. C'est là un problème que nous étudions actuellement.

---

(4) CH. M. GROS et P. MANDEL, *J. Belg. de Radiol.*, 35, 1952, p. 357.

(5) CH. M. GROS, P. MANDEL, P. MÉTAIS et R. VOEGTLIN, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1685.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formation de phosphorylcholine dans l'hydrolyse chimique des lécithines.* Note de Mme **Marthe Diament**, présentée par M. Maurice Javillier.

La présence d'un ou plusieurs précurseurs hydrolysables de la choline dans les extraits de nombreux organes animaux et végétaux convenablement fixés, a été établie par E. Kahane et Jeanne Lévy (1) qui les désignent par le terme de *choline hydrosoluble combinée* (CHC).

Parmi ces précurseurs, figure la glycérylphosphorylcholine (GPC) caractérisée par Contardi et Ercoli (2) comme terme intermédiaire de la dégradation de la lécithine par un extrait de germe de Riz ou d'Aspergillus Orizæ. Si la GPC est le constituant le plus fréquent et le plus abondant de la CHC, d'autres esters hydrosolubles et hydrolysables de la choline ont été caractérisés avec plus ou moins de certitude dans les extraits biologiques : esters sinapique, acétique, propionique, sulfurique, sphyngosinephosphorique. L'acide choline-phosphorique ou phosphorylcholine (PC), dont la présence a été établie par divers auteurs dans le foie, le sperme..., est difficilement hydrolysable et intervient dans le stock de choline dosée, d'une façon variable suivant les conditions d'hydrolyse. Cette substance est-elle préformée dans les tissus, ou se produit-elle aux dépens des phosphatidylcholines en cours de traitement? On sait déjà que la dégradation enzymatique de la lécithine par la lécithase C du Clostridium Welchii donne naissance à la PC (3). Nous avons constaté que l'hydrolyse chimique de la lécithine fait également apparaître de la PC.

Par action de la soude normale sur une solution méthanolique de lécithine d'œuf pure de Marguerite Faure (4), il se produit, en une heure, à la température du laboratoire, une hydrolyse qui fournit un mélange de GPC, de choline libre (CL) et de PC. La teneur en PC est calculée par la différence des dosages de choline après une hydrolyse barytique qui fournit la somme de GPC + CL et après une hydrolyse chlorhydrique prolongée pendant 8 jours qui correspond à la somme de GPC + CL + PC. J'ai fait des observations analogues sur la lécithine brute de Soja. Le rendement en PC atteint 16 %.

La PC, apparaissant au cours de l'hydrolyse alcaline des lécithines d'œuf et de soja, est caractérisée par sa résistance exceptionnelle en milieu alcalin et par la lenteur de son hydrolyse par les acides. Elle est pratiquement inattaquable à l'oxydation manganique en milieu fortement alcalin, mais fournit,

(1) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2186.

(2) *Biochem. Z.*, 261, 1933. p. 275.

(3) Mac Farlane et Knight, *Biochem. J.*, 35, 1941, p. 884.

(4) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 32, 1950, p. 503.

non quantitativement, de la triméthylamine par oxydation persulfurique alcaline. Son comportement à la défécation ferrique est très caractéristique : elle est adsorbée à 75 % sur le précipité de défécation lorsque nous employons le sulfate ferrique et seulement à 20 % lorsque la défécation ferrique est effectuée en présence d'ions chlorhydriques. Cet ensemble de caractères correspond aux propriétés attribuées à la PC synthétique ([5]), ([6]), ([7]).

J'ai cependant identifié la PC ainsi formée d'une façon directe. Le mélange alcalin provenant de l'hydrolyse de lécithine d'œuf est traité rapidement par l'acide sulfurique. Cette action hydrolyse la GPC avec production de choline libre; la PC reste intacte. Celle-ci est précipitée par le perchlorure de fer, en milieu alcoolo-acétonique. Le ferrichlorure est identifié par l'analyse chimique : N/P = 1,12; N/PC = 1,01. Calculé pour la PC : N/P = 1,0; N/PC = 1,0. Le rendement de l'opération atteint à peine 10 %, mais il suffit pour la caractérisation de la PC.

Nous n'avons pas opéré sur d'autres lécithines isolées que celles de l'œuf et du soja. Par contre, nous avons recherché la PC dans les précipités de défécation ferrique de divers organes (ces précipités sont exempts de CL et de GPC). Nous les avons traités par l'acide sulfurique, en vue de dissoudre l'hydroxyde de fer et la PC éventuellement adsorbée, et nous avons soumis la solution obtenue à une hydrolyse acide prolongée, puis à la recherche de la choline. Le pancréas de Bœuf et les vésicules séminales de Rat fournissent un résultat négatif, ce qui montre qu'ils ne possèdent pas de PC préformée, et que leurs phosphatidylcholines ne donnent pas de PC au cours de l'hydrolyse acide qui accompagne nécessairement le traitement du précipité de défécation par l'acide sulfurique. Par contre, dans le cas du foie d'Agneau, le même traitement fournit jusqu'à 613 μg de PC (calculé en ion-choline) par gramme d'organe. Or, il ne s'agit pas de PC préformée, car les expériences sur un extrait non déféqué sont pratiquement négatives. Nous remarquons également la formation de PC sur les extraits déféqués de foie d'Agneau soumis à l'adsorption sur colonne de lévilite.

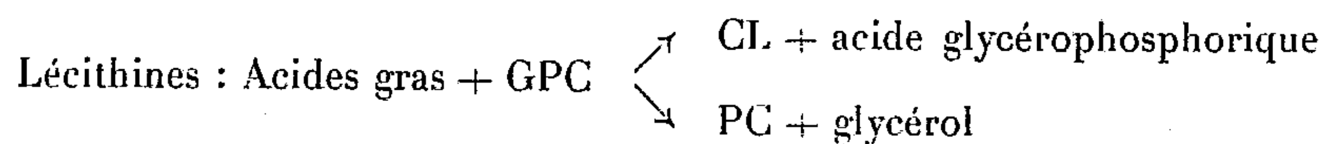
Ces observations montrent que, dans certains cas, la PC se forme facilement aux dépens d'esters plus complexes. Elles montrent également à quel point il faut être réservé dans l'interprétation de la présence de PC dans un extrait.

Enfin, nous croyons pouvoir répondre à cette question : la PC se forme-t-elle directement aux dépens des lécithines ou apparaît-elle après le stade de la GPC? La dégradation alcaline de GPC provenant de la lécithine de Soja nous montre la formation de PC dans les mêmes conditions où nous la voyons apparaître aux dépens des lécithines. Ceci nous conduit à compléter le schéma

---

([5]) E. BAER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1253.
([6]) J. COTTE et E. KAHANE, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 151.
([7]) M. DIAMENT, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Paris, 1954.

de Baer, en montrant que la GPC peut être hydrolysée suivant deux voies :


Lécithines : Acides gras + GPC ↗ CL + acide glycérophosphorique ; ↘ PC + glycérol

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Attaque phosphorylante du glucose par un extrait enzymatique de* Clostridium Butyricum. II. *Hexokinase. Aldolase, triosephosphate isomerase et triose phosphate deshydrogénase.* Note (*) de M. **Raymond Gavard**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans une précédente Note (¹), j'ai montré qu'un extrait de *Cl. Butyricum* attaquait le glucose avec formation de dérivés phosphorylés qui, caractérisés et isolés par chromatographie sur papier et sur résine Dowex, sont : l'hexose diphosphate (HDP), le glucose 6-phosphate et le fructose 6-phosphate. La présente Note montre l'existence de quatre enzymes du schéma de Emmden Meyerhoff dans l'extrait de *Cl. Butyricum.*

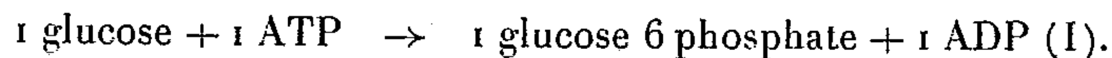
1. *Hexokinase.* — L'extrait renferme une ou des hexokinases qui phosphorylent en présence d'adénosine triphosphate (ATP) : le glucose, le fructose, le mannose et le galactose. Rapports des activités pour une concentration d'extrait donnée : 100, 32, 75 et 32.

La glucokinase a un pH optimum de 6,7. Elle est partiellement inhibée par les ions PO_4^{---}. Son activité est donnée dans le tableau.

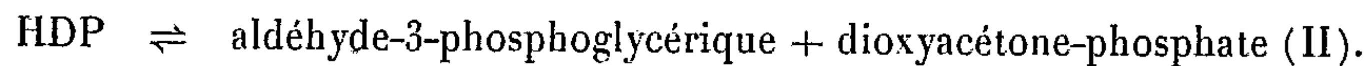
Le mélange réactionnel renferme : solution d'ATP, pH 7,6; 10 μM; glucose, 6 μM; tampon trishydroxyméthyl-aminométhane, 0,1 M; 20 μM; acide monoiodacétique, 2 μM; NaF, 18 μM; $MgCl_2$: 2 μM; N_3Na: 2 μM; extrait enzymatique : 0,2 cm³ (0,7 mg d'N). Volume total : 0,9 ml. Durée 15 mn, $t = 37°$. Dosage du phosphore : 11 mn, hydrolysable (P_{11}. par C. H. Fiske et Y. Subarow (²). Nombres exprimés en μM : phosphore libre déduit) Glucose (G) dosé par N. Nelson (³).

	P_{11}.	ΔP_{11}.	G.	ΔG.	$\frac{\Delta G}{\Delta P}$.
Temps 0'...........	10 μM	-	6,1 μM	-	-
Temps 15'..........	5 »	5 μM	1,4 »	4,7 μM	0,95

ce qui correspond à l'équation


1 glucose + 1 ATP → 1 glucose 6 phosphate + 1 ADP (I).

2. *Aldolase.* — la coupure de l'HDP selon l'équation


HDP ⇌ aldéhyde-3-phosphoglycérique + dioxyacétone-phosphate (II).

(*) Séance du 5 avril 1954.

(¹) R. Gavard, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1716.

(²) *J. Biol. Chem.*, 81, 1929, p. 629.

(³) *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 375.

est effectuée par une aldolase présente dans l'extrait et dont les propriétés sont identiques à l'aldolase, isolée par Bard et Gunsalus, de *Cl. Perfringens* ([4]). Dosage d'activité par phosphore alcali labile selon Meyerhoff ([5]) ou par la méthode colorimétrique de Sibley-Lehinger ([6]). pH optimum 7.6 même activité vis-à-vis de l'HDP isolé de la levure et de l'HDP isolé de *Cl. Butyricum*. Inhibition par les formateurs de complexe : α-α'-dipyridyl, orthophénantroline ou pyrophosphate parFe^{+++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Zn^{+}. Enzyme « vieilli » réactivé par la cystéine, le Co^{++}, Fe^{++}.

Constante de Michaelis : 10^{-3} M. Les produits formés sont un mélange équimoléculaire d'aldéhyde-3-phosphoglycérique et de diaxyacétone-phosphate.

Le mélange réactionnel renferme : enzyme fractionné au SO_4Am_2 : 0,4 ml (1,4 mg de protéine), 32 μM d'HDP, pH 7,3; 112 μM hydrazine. Tampon trishydroxyméthylaminométhane, pH 7,3; 100 μM. Inhibiteurs et activateurs aux concentrations données. Durée de l'expérience : 3 mn $t = 38°$. Volume, 2 ml. Dosage colorimétrique par J. A. Sibley et A. L. Lehninger ([6]) exprimé en μM de P alcali-labile formé au cours de l'expérience.

	0.	+ Fe^{++} 0,005 M.	+ Co^{++} 0,005 M.
Enzyme seul (E)	2,1	4,7	3,2
E + $\alpha\alpha'$ dipyridyl 0,005 M	0,7	4,3	1,8
E + Orthophénantroline 0,005 M	0,6	2	0,6
E + Pyrophosphate 0,01 M	1,1	5	2,5

Triosephosphate Isomérase. — Sa présence est montrée par dosage du P alcali-labile, avant et après oxydation par l'iode selon O. Meyerhoff ([7]) : dans une expérience, la diminution de l'alcali-labile après oxydation à l'iode est de 48 % en présence d'hydrazine, ce qui correspond à l'équation (II), alors qu'en l'absence de capteur cette diminution est insignifiante, ce qui prouve que les trioses sont sous forme de Dioxyacétone Phosphate.

Triosephosphate déshydrogénase. — Son étude est effectuée en suivant la réduction du diphosphopyridine nucléotide (DPN) en présence d'ester de Baer-Fischer ([8]) au spectrophotomètre de Beckman à 340 mμ (*fig.*). L'enzyme a une zone de pH optimum, comprise entre 8,2 et 9. Elle est activée par la cystéine et, dans une moindre mesure, par le glutathion. Elle est inhibée par l'acide monoiodacétique à la concentration de 3.10^{-4} M même en présence de réducteur. Constante de dissociation pour le DPN, 4.10^{-5} M.

Le mélange réactionnel de la cuve du spectrophotomètre renferme 0,2 cm^3 d'enzyme; fractionné au sulfate d'ammonium (170 μg de protéine), tampon trishydroxyméthylaminométhane, 0,1 M, pH 8,3, 100 μg; arséniate de NH_4 :

([4]) R. C. Bard et I. C. Gunsalus, *J. of Bact.*, 59, 1950, p. 387.

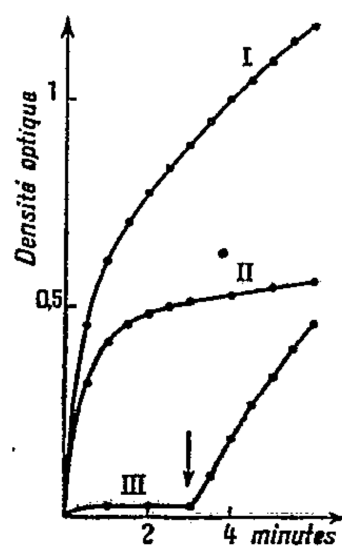
([5]) O. Meyerhoff et K. Lohmann, *Biochem. Z.*, 271, 1934, p. 89; 273, 1934, p. 413.

([6]) *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 859.

([7]) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 20, 1938, p. 1335.

([8]) Provenant du Professeur E. Baer.

18 μM. DPN à 80 % de pureté : 0.8 μM; ester de Baer Fischer renfermant 1,4 μM de *d*-aldéhyde-3-phosphoglycérique; $t = 22°$, volume, 3 ml, $d = 1$ cm;



courbe I : 20 μM de cystéine; courbe II : 20 μM de glutathion; courbe III : rien, puis 20 μM de cystéine à la flèche ↓.

Dans une prochaine publication, nous verrons comment la triosephosphate déshydrogénase est couplée avec certains enzymes du cycle des acides gras de Lynen.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Modifications biochimiques liées à la sporulation chez* Bacillus megatherium. Note (*) de Mlle **Regina Tinelli**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans une Note précédente (1), j'ai montré que, lors d'une sporulation par carence en glucose, *Bacillus megatherium* subit les transformations suivantes :

diminution du poids de la matière sèche (65 % environ);

disparition totale du lipide β-hydroxybutyrique;

disparition partielle des polyosides (75 % environ);

augmentation des échanges respiratoires, montrant que les réserves disparues sont totalement métabolisées.

Depuis, j'ai observé que le polyoside des spores obtenues par carence de glucose (ou de nitrate) contient un acide uronique alors que celui des bacilles n'en contient pas. En outre, j'ai constaté que le dipicolinate de calcium, contenu dans les spores comme l'a montré J. F. Powell (2), n'apparaît au cours de la sporulation qu'au moment où les spores incluses se forment. A des concentrations différentes, j'ai retrouvé cette substance

(*) Séance du 5 avril 1954.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 836.

(2) *Biochem. J.*, 54, 1953, p. 210-211.

aussi bien dans les spores formées par carence en glucose que dans celles formées par carence en nitrate.

J'ai alors recherché si ces modifications et la formation des spores sont, non seulement simultanées, mais encore liées intimement entre elles pour ne constituer, en fait, qu'un seul phénomène.

Dans ce but, j'ai comparé les modifications obtenues avec cette souche lors de la sporulation à celles observées, dans les mêmes conditions, avec une souche asporogène du même bacille.

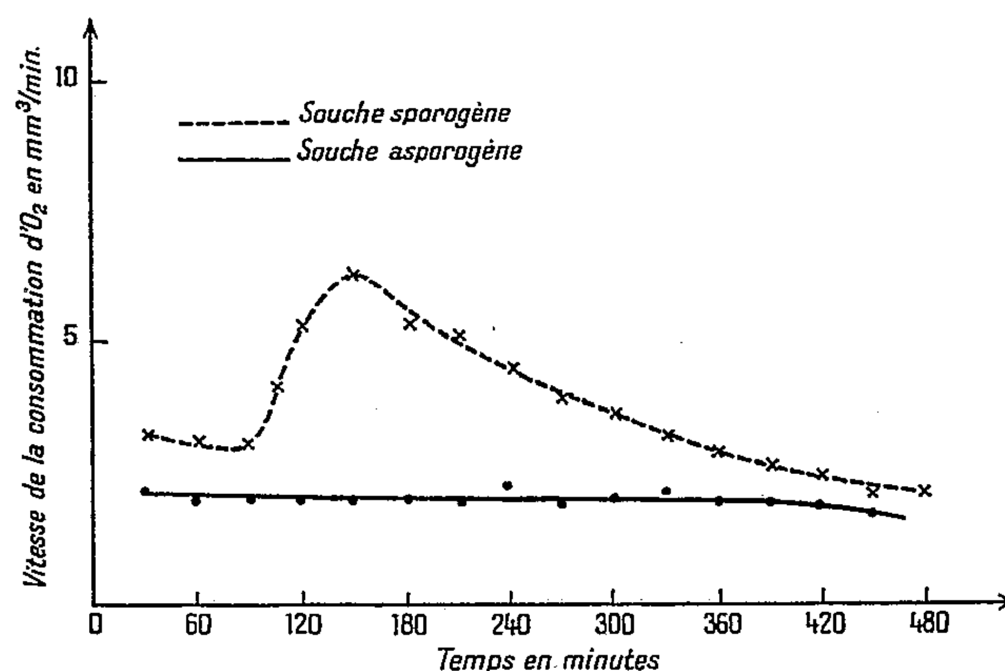
La composition de la souche de *B. megatherium* qui m'a servi dans les expériences antérieures est modifiée par 15 à 20 repiquages sur milieu minéral contenant du 2.3-butanediol comme seule source de carbone. Les bacilles obtenus ne contiennent pratiquement plus de lipide ni de polyosides ([3]). J'ai alors constaté qu'ils ne sporulent plus et que, cultivés à nouveau sur milieu minéral glucosé, ils reprennent à peu près leur composition initiale, mais qu'ils demeurent asporogènes lorsque le milieu de culture est épuisé en glucose, ou lorsqu'ils sont remis dans un milieu minéral sans glucose ou sans nitrate.

Les bacilles récoltés 24 ou 40 h après leur remise en suspension dans un milieu minéral sans glucose subissent les modifications suivantes :

ils deviennent hyalins (aucune spore incluse ne s'est formée) et ils ne contiennent pas de dipicolinate de calcium;

la perte de poids sec atteint 20 à 30% après 40 h, alors que pour la souche sporogène elle est de 65 % pendant le même temps;

le lipide disparaît partiellement (60 au lieu de 100%), le polyoside également (50 au lieu de 75 %).



Ces substances disparues n'ont pas été totalement métabolisées comme dans le cas des bacilles sporogènes car, dans le milieu, on retrouve des

([3]) J. P. Aubert, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1950.

produits de leur dégradation : acides volatils, substances réductrices, azote ammoniacal et organique. Enfin, la mesure des échanges respiratoires par la méthode de Warburg montre que ceux-ci ne subissent aucune augmentation (*fig.*).

Il y a donc ici une autolyse des bacilles très voisine de celle déjà décrite par M. Lemoigne ([4]).

Conclusion. — Dans le cas de la souche sporogène, la disparition du lipide, la diminution considérable des polyosides, la formation de dipicolinate de calcium qui se traduisent par une augmentation des échanges gazeux sont donc liées intimement au mécanisme de la sporulation. Ces phénomènes ne résultent pas d'une simple lyse comme dans le cas des bacilles asporogènes provenant de la même souche et ayant initialement la même composition chimique.

PHARMACOLOGIE. — *Mise en évidence chez l'animal entier de l'activité intestino-inhibitrice de la diéthylaminoéthoxy-8 hydroxy-5 méthyl-2 furo* (6.7.3'.4') *chromone*. Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Sachant d'une part que la khelline ou diméthoxy-5.8 méthyl-2 furo (6.7.3'.2') chromone, un principe actif des graines d'*Amni Visnaga* Lam. qui est pratiquement insoluble dans l'eau, manifeste chez l'animal entier une action intestino-inhibitrice marquée ([1]), d'autre part que la diéthylaminoéthoxy-8 hydroxy-5 méthyl-2 furo (6.7.3'.2') chromone, dérivé hydrosoluble de cette khelline, déprime le péristaltisme et abaisse le tonus de l'intestin en survie du Lapin ([2]), enfin que l'action d'une substance sur un organe *in situ* est souvent fort dissemblable de ses effets sur ce même organe isolé, nous nous sommes proposé de rechercher si le dérivé hydrosoluble de la khelline inhibe comme cette dernière le péristaltisme intestinal et, dans l'affirmative, d'évaluer comparativement cette activité chez les deux substances.

La méthode du ballon intrajéjunal — généralement attribuée à Bayliss et Starling ([3]) alors qu'elle a été utilisée 30 ans plus tôt par Legros et Onimus ([4]) — nous a permis de nous assurer que, tout comme la khelline dissoute dans un soluté aqueux d'uréthane (soluté qui aux doses injectées

---

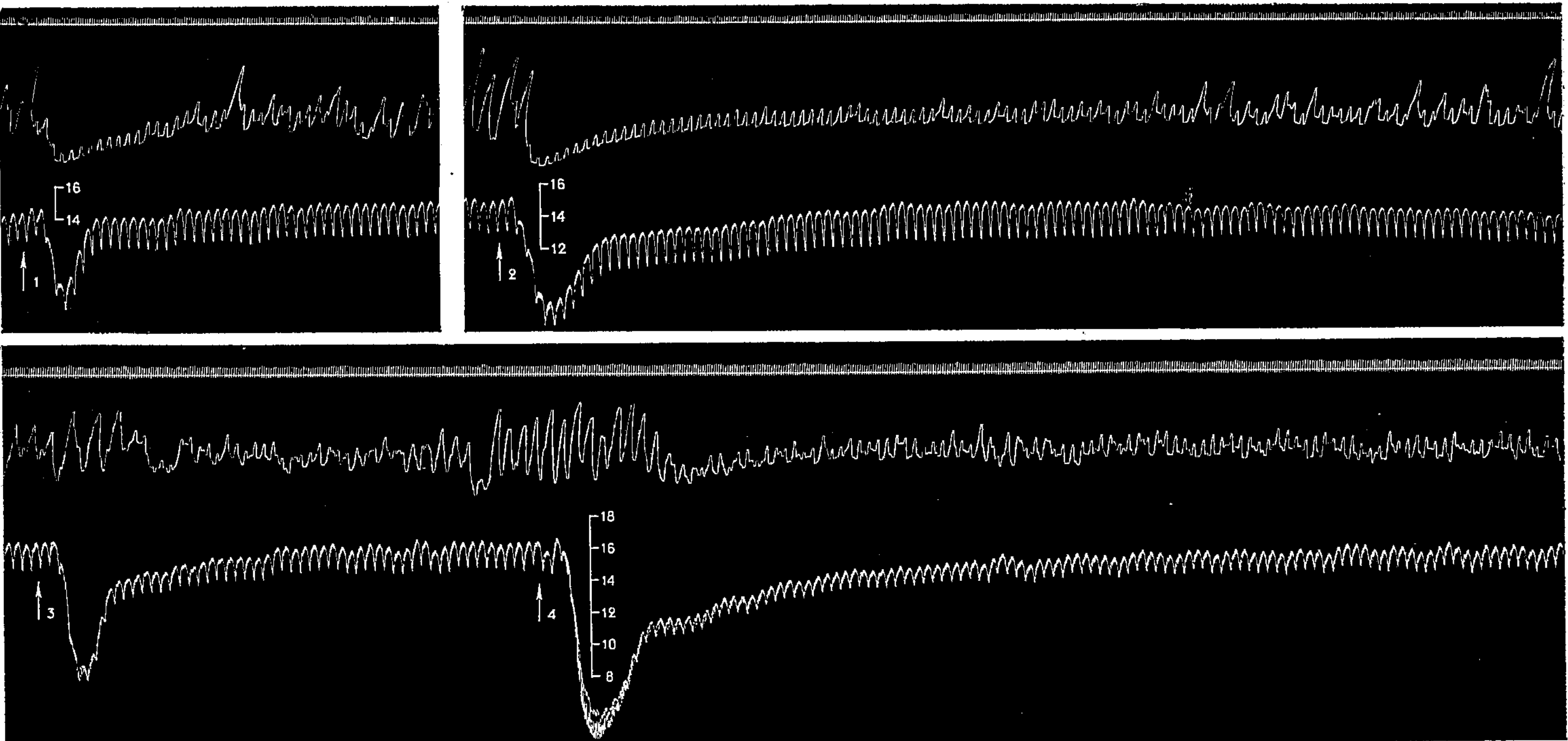
([4]) *Ann. Institut Pasteur*, 39, 1925, p. 144-173 et 41, 1927, p. 148-165.

([1]) G. von Anrep, G. S. Barsoum et M. R. Kenawy, *J. pharm. a. pharmacol.*, 1, 1949, p. 170-171, *fig.* 4.

([2]) J. P. Fourneau, *Ann. pharm. franç.*, 11, 1953, p. 685.

([3]) *J. Physiology*, 20, 1899, p. 99 et suiv.

([4]) *J. anat. et physiol.*, 6, 1869, p. 33-66.



1re et 4e lignes : temps en secondes; 2e et 5e lignes : contractions de la musculature circulaire de l'intestin grêle enregistrées par la méthode du ballon; 3e et 6e lignes : variations de la pression carotidienne enregistrées au moyen du manomètre à mercure. *En haut :* chien ratier à poils ras, de 8 kg, anesthésié par le chloralose (14 cg/kg), soumis à la respiration artificielle et ayant ses vagues intacts. On a injecté dans la saphène en 1 : 5 cm^3; en 2 : 10 cm^3 d'une solution de 80 mg de khelline dans 20 cm^3, d'un soluté aqueux à 15 % d'uréthane. *En bas :* chien ratier à poils ras, de 12 kg, anesthésié par le chloralose (14 cg/kg) soumis à la respiration artificielle et ayant ses vagues intacts. On a injecté dans la saphène en 3 : 30 mg; en 4 : 60 mg du dérivé hydrosoluble de la khelline dissous à raison de 5 mg/cm^3 de soluté physiologique de chlorure de sodium.

ne nous a pas montré d'action intestinale propre), son dérivé hydrosoluble dissous dans le soluté physiologique de chlorure de sodium est doué d'une forte activité intestino-inhibitrice. Mais, bien que cette méthode — tant dans ces essais que dans d'autres antérieurs — se soit montrée supérieure à celles qui enregistrent les contractions de la musculature longitudinale de l'intestin soit par l'appareil de Jackson (5), soit suivant notre technique (6), elle n'a pu que difficilement permettre une comparaison quantitative de l'action intestino-inhibitrice des deux substances, tant, pour des doses égales, l'intensité et la durée de cette activité se montrent variables. C'est pourquoi nous avons été amené à comparer les effets intestino-inhibiteurs maximaux que des doses égales des deux substances ont produits dans nos essais. Les tracés qui illustrent cette Note montrent que les deux substances inhibent le péristaltisme intestinal, à la dose de 2,5 mg/kg, pendant une durée d'environ 2,45 mn, à celle de 5 mg/kg, pendant un temps si long que nous n'avons pu fixer le terme du rétablissement total de ce péristaltisme. Nous devons toutefois noter que l'action intestino-inhibitrice du dérivé hydrosoluble de la khelline se manifeste un peu plus longtemps après l'injection et de façon moins totale que celle de la khelline, se traduisant ainsi par un freinage moins brutal des contractions de l'intestin.

CHIMIE PHARMACOLOGIQUE. — *Synthèse et propriétés pharmacologiques d'isostères arsonium de composés ammonium quaternaires aryliques.* Note de M. **Louis Peyron**, Mlle **France Depierre** et M. **Joseph Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Préparation de quelques composés aryliques arsoniun quaternaires, isostères de dérivés ammonium quaternaires intéressants pour leurs actions pharmacologiques.

Étant donnée l'importance pharmacologique et thérapeutique de certains de leurs isostères à fonction ammonium quaternaire, il nous a semblé intéressant de synthétiser et d'étudier les iodométhylates de diverses arsines : diméthylphénylarsine, diméthyl (amino-3-phényl) arsine, diméthyl (hydroxy-3-phényl) arsine, et de tenter d'obtenir l'iodométhylate de diméthyl (diméthylcarbamyloxy-3) phénylarsine. On peut quaterniser la fonction arsine après ou avant la création des fonctions nitrée, aminée, hydroxylée ou diméthylcarbamyloxylée. Dans le premier cas, il faut utiliser des diméthyl-aryl arsines peu ou pas connues, toxiques et d'odeur nauséabonde. Le deuxième procédé, plus long, permet cependant de travailler avec des composés bien cristallisés, maniables et mieux connus.

---

(5) D. E. Jackson, *J. labor. a. clin. med.*, 3, 1917, p. 63-68.

(6) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 134.

I. *Iodure de triméthylphénylarsonium* ([1]). — Rendement à partir de l'aniline : 33,5 %.

II. *Iodure de triméthyl (amino-3-phényl) arsonium.* — Préparé par réduction ([2]) du dérivé nitré correspondant; l'iodure de triméthyl (nitro-3-phényl) arsonium ayant lui-même été obtenu : *a.* en nitrant le nitrate de triméthylphénylarsonium ([2]). Rendement à partir de I 37,4 %. *b.* ou en quaternisant la diméthyl-nitro-3-phénylarsine, que l'on prépare comme suit : ajouter goutte à goutte 26,8 g (0,1 mol) de nitro-3 phényldichlorarsine ([3]) dans une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium (0,3 mol ICH_3, 0,3 mol Mg). Réaction vive. Après un repos de quelques heures, verser dans une solution chlorhydrique diluée glacée. La couche éthérée est lavée au moyen de soude à 20 %, puis d'eau. Sécher sur soude en pastilles et chasser l'éther sous vide. Pour obtenir l'iodure de triméthyl-nitro-3-phénylarsonium, traiter l'huile résiduaire par 15 g d'iodure de méthyle au sein de 50 cm³ d'éthanol; chauffer légèrement au bain-marie; laisser refroidir à la glacière, puis faire recristalliser dans l'eau en présence de noir végétal. F 285° (déc.) 15,2 g (rendement à partir de la nitro-dichlorarsine 42 %.

III. *Iodure de triméthyl (hydroxy-3-phényl) arsonium.* — F 208-211° ([2]).

IV. *Essai de préparation de l'iodure de triméthyl (diméthylcarbamyloxy-3-phényl) arsonium.* — Nous avons tenté de faire réagir le chlorure de diméthylcarbamyle sur : 1° l'iodure de triméthyl (hydroxy-3-phényl) arsonium : après 10 h d'ébulition à reflux dans le toluène on récupère 92 % d'iodure. 2° le chlorure correspondant : après 8 h de chauffage dans la pyridine il n'y a aucune trace de condensation. 3° l'hydroxyde correspondant : on prépare le phénate de l'hydroxyde d'arsonium et l'on chauffe 2 h au sein de l'éthanol : on n'obtient que du phénol, probablement à cause de l'instabilité à la chaleur de la base arsonium.

		Influences :			
		a. de l'introduction (en 3) dans l'iodure de phényl-triméthylarsonium d'une fonction :		*b.* du remplacement de l'atome de N par un atome de As pour les iodures :	
Activités.		NH_2.	OH.	de phényl-triméthylarsonium.	d'hydroxy-3 phényl-triméthylarsonium.
block cardiaque (1°)	chien.	$\geqslant 1$	$\geqslant 1$	$\rightarrow 0$	0,1-0,4
hypertension	i. v...	1-2	1-2	$\leqq 0,1$	$\leqq 0,5$
act. curariforme	chat..	$< 0,16$	$\geqq 1$	$< 0,2$	$\leqq 1$
act. décurarisante (2°)	i. v...	0,3	10	$\geqq 1$	$\geqq 1$

([1]) MICHAËLIS, *Link Ann.*, 207, 1881, p. 205

([2]) F. BLICKE, S. SAFIR, *J. Amer, Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1493.

([3]) F. BLICKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2945.

Sont prises comme unités *a* l'activité de l'iodure de phényl-triméthylarsonium, *b* celle du dérivé ammonium correspondant : 1° Ce block est aboli, aux doses étudiées, par section des nerfs vagues. 2° antagonisme vis-à-vis d'une dose curarisante de Flaxedil (préparation sciatique gastrocnémien).

L'iodure de phényltriméthylarsonium possède des propriétés nicotiniques curariformes et décurarisantes nettes mais modérées. L'introduction (en position 3) d'une fonction NH_2 dans cette molécule accroît les activités nicotiniques, mais diminue considérablement les propriétés curariformes et décurarisantes; par contre l'introduction, dans la même position, d'une fonction OH conduit à un accroissement de ces activités, celui de l'activité curariforme étant cependant douteux. Ces influences de l'introduction de la fonction OH sont opposées à celles qui avaient été observées pour l'iodure d'hydroxy-3 phényltriméthylammonium ([4]), ([5]) sauf dans le cas du pouvoir décurarisant qui est chaque fois fortement accru; les deux composés hydroxylés sensibilisent les actions cardiovasculaires de l'acétylcholine. La substitution d'une fonction arsonium à la fonction ammonium entraîne une diminution de toutes les activités étudiées, à l'exception précisément des pouvoirs décurarisants.

De ces observations se dégagent; 1° l'intérêt de l'iodure d'hydroxy-3 phényltriméthylarsonium dont les actions nicotiniques sont inférieures à celles de son isostère ammonium pour un pouvoir décurarisant au moins égal 2° la confirmation des observations de P. Holton et H. R. Ing ([6]) sur l'influence défavorable du remplacement d'un atome d'azote par un atome d'arsenic pour *certaines* propriétés. Toutefois les conclusions de cet auteur ne s'appliquent pas au pouvoir décurarisant qui, dans les cas étudiés, est plutôt accru par l'augmentation des dimensions du groupe cationique.

IMMUNOCHIMIE. — *Application des méthodes immuno-chimiques au dosage des gammaglobulines du liquide céphalo-rachidien.* Note (*) de MM. **Pierre Burtin**, et **Jean-Jacques Pocidalo**, présentée par M. Georges Guillain.

Nous avons entrepris l'étude quantitative des gammaglobulines du liquide céphalo-rachidien et leurs modifications possibles dans les affections méningées ou nerveuses, par une méthode immunochimique.

Le principe utilisé est le fait qu'un immunsérum mélangé à l'antigène correspondant précipite si sa teneur en anticorps est suffisante.

([4]) W. F. Riker, Jr, *Pharmacol. Rev.*, 5, 1953, p. 1.

([5]) F. Depierre et A. Funke, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2242.

([6]) *Brit. J. Pharmacol*, 4, 1949, p. 190.

(*) Séance du 5 avril 1954.

Du point de vue quantitatif (1), si l'on ajoute à un volume constant d'immunsérum des quantités croissantes d'antigène, les précipités augmentent d'abord rapidement, puis lentement, passent par un maximum pour décroître ensuite. Le précipité est dosable par sa teneur en azote; cette méthode a déjà été utilisée par Kabat (2) pour doser l'albumine et les gammaglobulines du liquide céphalo-rachidien.

Afin de mettre au point une méthode pratique et rapide, nous avons dosé par leur opacité les précipités obtenus par le mélange d'un sérum de lapin antigammaglobulines humaines, et de liquides céphalo-rachidiens.

Nous nous sommes tout d'abord assurés que plusieurs conditions étaient remplies, justifiant la validité du dosage.

a. L'identité des gammaglobulines du liquide céphalo-rachidien et du sérum humain, qui ont servi à la préparation des immunsérums. Elle avait déjà été affirmée par Kabat (3) sur des données électrophorétiques. Nous l'avons vérifiée par la technique immunochimique d'Ouchterlony (4). Dans cette méthode, on fait diffuser, dans une couche de gélose coulée dans une boite de Pétri, anticorps et antigène l'un à la rencontre de l'autre. Si l'on dispose de trois réservoirs, l'un pour l'immunsérum, les deux autres pour les antigènes, l'un connu, l'autre à étudier, les traits de précipitation se raccordent, de manière à donner un arc parfaitement dessiné, si ces deux antigènes sont identiques. Nous avons trouvé dans tous les cas étudiés l'identité recherchée, et nous nous croyons en droit de généraliser ces résultats.

b. L'homogénéité des gammaglobulines est indispensable pour pouvoir utiliser la courbe de précipitation précédemment décrite, qui n'est valable que pour les substances pures. Si cette notion va à l'encontre des données de l'électrophorèse (qui distingue γ_1 et γ_2 globulines), elle semble probable du point de vue immunochimique (5).

c. La pureté des immunsérums est difficile à obtenir, car il n'est pas aisé pour leur préparation d'avoir des gammaglobulines pures. En fait, les sérums que nous avons utilisés ne contiennent qu'une quantité si minime d'impuretés qu'il ne nous a pas paru nécessaire de chercher à les éliminer.

La technique consiste à mélanger le liquide céphalo-rachidien représentant l'antigène et un immunsérum de lapin préparé avec des gammaglobulines humaines, puis à mesurer l'opacité obtenue après une incubation de 10 mn à 20°. Une courbe étalon est établie avec des quantités précises d'une solution de gammaglobulines préalablement dosée. Pour la détermination de l'opacité,

---

(1) HEIDELBERGER et coll., *J. Exp. Méd.*, 58, 1933, p. 137.

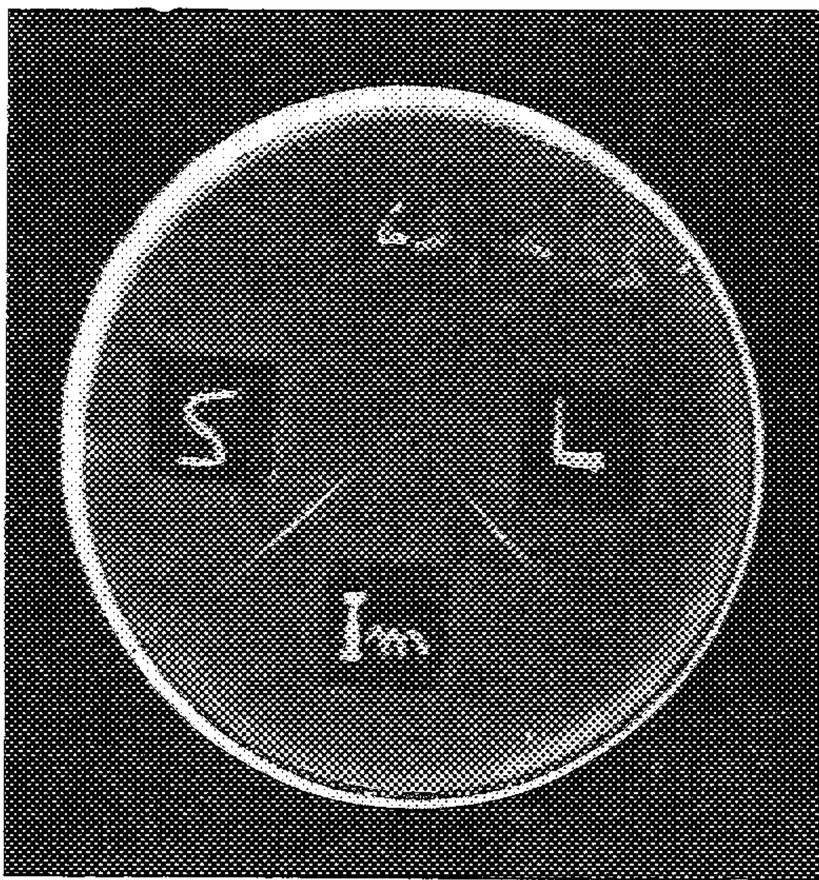
(2) KABAT et coll., *Amer. J. Med.*, 4, 1948, p. 653.

(3) *Arch. Neur. and Psych.*, 49, 1943, p. 481.

(4) *Arkiv. for Kemi*, 26, B, n° 14, 1948.

(5) JAGER et coll., *J. Biol. Chim.*, 176, 1948, p. 1177.

nous avons utilisé l'électrocolorimètre de Bonet-Maury et le photomètre tricellules de Jobin et Yvon, la technique variant selon l'appareil. L'appareil de Bonet-Maury a été utilisé en absorption, donnant une courbe d'opacité linéaire. Le photomètre Jobin et Yvon a été utilisé en diffusion, la courbe de



Comparaison des gammaglobulines sériques et d'un liquide céphalo-rachidien.
Im : Immunsérum anti-gammaglobulines humaines; S : gammaglobulines sériques:
L · Liquide céphalo-rachidien à étudier.

néphélémétrie est asymptotique. La quantité de liquide céphalo-rachidien utilisée est de 0,5 à 0,75 cm³, moindre lorsque le taux des protéines est élevé. La précision des mesures dépend avant tout de la photométrie. Il est nécessaire de toujours faire un témoin avec une quantité connue de gammaglobulines. L'erreur sur les résultats est de $\pm$ 7 à 8 %. La précision des mesures n'est sans doute pas excellente, mais comme les variations physiologiques sont considérables, la méthode garde toute sa valeur.

Nos résultats portent à ce jour sur 100 liquides céphalo-rachidiens pour lesquels furent notés systématiquement le taux de protéines totales, le nombre des cellules, et, s'il y a lieu, les modifications des réactions de Bordet-Wassermann et du benjoin colloïdal. Ils nous permettent d'affirmer que les liquides céphalo-rachidiens normaux contiennent de 20 à 40 μg/ml. Nous considérons comme subnormaux les nombres de 40 50 μg, anormaux ceux dépassant 50 μg.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 20 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1954.

Collection des travaux de l'Académie internationale d'histoire des sciences. N° 8. *Actes du VII[e] Congrès international d'histoire des sciences, Jérusalem, 4-12 août 1953.* Paris, Hermann et C[o], s. d.; 1 vol. 23,5 cm.

Protectorat de la République française au Maroc. Gouvernement chérifien. Direction de l'agriculture et des forêts. Division de l'agriculture et de l'élevage. *Étude des sols du périmètre irrigable des Beni Amer-Beni Moussa.* Rabat, Service de la recherche agronomique et de l'expérimentation agricole, 1953; 1 vol. 24 cm.

Syndicat général de l'optique et des instruments de précision. Annuaire 1954. Paris, S.G.O.I.P., 1954; 1 vol. 24,5 cm.

Animaux protégés au Congo belge, par S. FRECHKOP, en collaboration avec G. DE WITTE, JEAN-PAUL HARROY et E. HUBERT. Version remaniée de l'édition de 1941 revue et mise à jour par G. NUYTEN, avec introduction de V. VAN STRAELEN. Quatrième édition. Bruxelles, Institut des Parcs nationaux du Congo belge, 1953; 1 vol. 27 cm.

Institut des parcs nationaux du Congo belge. Mission G. F. de Witte, 1946-1949. Fasc. 11, 1953 : *Oniticellini* (Coleoptera Lamellicornia), par ANDRÉ JANSSENS. Fasc. 20, 1954 : *Mantidea und Pseudophyllinæ*, von MAX BEIER. Fasc. 21 1953 : *Turbellaria tricladida*, by ERNESTO MARCUS. Fasc. 22, 1953 : *Araneæ-Orthognatha* (Arachnoidæ), von CARL FR. ROEWER. Bruxelles; 4 fasc. 28 cm.

Id. (1933-1935). Fasc. 81, 1954 : *Genres actia Robineau-Desvoidy et Voisins* (Diptera Brachycera Colyptratæ), par LOUIS P. MESNIL. Bruxelles; 1 fasc. 28 cm.

L'astronomie au jour le jour. Trente-sept causeries radiophoniques faites au Poste national, par PAUL COUDERC, JEAN-CLAUDE PECKER et EVRY SCHATZMANN. Paris, Gauthier-Villars, 1954; 1 vol. 24 cm.

L'énumération transfinie, par ARNAUD DENJOY. Livre II. *L'arithmétisation du transfini.* Première partie. *Les permutations spéciales.* Deuxième partie. *Les suites canoniques.* Paris, Gauthier-Villars, 1952; 2 vol. 25 cm.

Aperçus de l'électronique française, par ROBERT A. MALLET. Préface de LOUIS LEPRINCE-RINGUET. Paris, Crédit de l'Ouest, 1953; 1 fasc. 27,5 cm.

Table 902, publiée avec le concours du SERVICE HYDROGRAPHIQUE DE LA MARINE. Première partie. *Azimuts du soleil, de la lune et des étoiles de déclinaison inférieure à* 30° *entre les parallèles de* 70° *Sud à* 70° *Nord de* 10 *en* 10 *minutes de temps.* Paris, Éditions maritimes et coloniales, 1953; 1 vol. 30 cm.

Concerning the Euler Line of a Triangle, by VICTOR THÉBAULT, in *The american mathematical monthly*. Vol. LIV, n° 8, 1947; 1 fasc. 25 cm.

Recreational mathematics. Recreational geometry, by VICTOR THÉBAULT. *The area of a triangle as a function of its sides*, in *Scripta mathematica*. Vol. XVIII, 1952, n° 2. New-York, Yeshiva University; 1 fasc. 25 cm.

Extraits de *Mathesis*. T. LXI, 1952. Nos 1 et 2 : *Questions d'arithmétique*. Nos 3 et 4 : *Sur des relations d'aires et de volumes*. Nos 5 et 6 : *A propos du tranchet d'Archimède*. Nos 7, 8, 9, et 10 : *Sur le point de Monge d'un tétraèdre*, par VICTOR THÉBAULT. T. LXII. 1953; Nos 1 et 2 : *Questions d'arithmétique*. Nos 3, 4, et 5 : *Curiosités arithmétiques* Nos 6 et 7 : *Sur la géométrie du tétraèdre*, par VICTOR THÉBAULT. Gembloux, Jules Duculot, et Paris, Gauthier-Villars; 7 fasc. 25 cm.

Auguste Laurent et J.-B. Dumas d'après une correspondance inédite, par JEAN JACQUES, in *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*. Paris, Presses universitaires de France, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Dominique Villars, médecin et botaniste dauphinois (1745-1814), par JULES OFFNER. Grenoble, Imprimerie F. Eymond et ses Fils, 1954; 1 fasc. 22,5 cm.

Studies on renal colic and its treatment by posterior spanchnic block, by LARS RISHOLM, in *Acta chirurgica scandinavica*, supp. 184. Uppsala, Almqvist and Wiksells boktryckeri AB, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Encyclopédie mycologique. XXIII. *Les champignons*, par FERNAND MOREAU. T. II, 1954. XXV. *Les genres Sordaria et pleurage. Leurs affinités systématiques*, par CLAUDE MOREAU. Paris, Paul Lechevalier, 1953 et 1954; 2 vol. 25 cm.

Insecticides and colonial agricultural development, by THOMAS WALLACE and J. T. MARTIN. London, Butterworths scientific publications, 1954; 1 vol. 25,5 cm.

Union internationale de physique pure et appliquée. *Circulaire d'information générale, mars* 1954. *Rapport du Secrétaire général, février* 1954; 2 exempl. 27 cm.

Comité français de physique. *Procès-verbal* succinct de la réunion du 25 février 1954; 2 exempl. 27 cm.

Moçambique. Documentário trimestral, nº 75, 1953. *O problema da conservaçao do solo e da agua na Africa do sul*, por A. J. DA SILVA TEIXEIRA. Imprensa nacional de Moçambique, 1953; 1 vol. 29 cm.

Médecins biologistes et chirurgiens, par LÉON BINET. Paris, SEGER, 1954; 1 vol. 19 cm.

Annuaire astronomique et météorologique Camille Flammarion, publié par l'OBSERVATOIRE DE JUVISY. Paris, Flammarion, 1954; 1 vol. 18 cm.

Istituto di geodesia, tipografia e fotogrammetria del politecnico di Milano. *Miscellanea geodetica, topografica e fotogrammetrica di vari autori*. Milano, Biblioteca centrale del politecnico di Milano; 6 fasc. : Vol. I à III, 24 cm; Vol. IV, 25 cm; Vol. V, 27,5 cm; Vol. VI, 30 cm.

Le magnétisme, par PIERRE WEISS et GABRIEL FOËX. Paris, Armand Colin, 1951; 1 vol. 16,5 cm.

Étude de l'aimantation des corps ferromagnétiques au-dessus du point de Curie, par PIERRE WEISS et GABRIEL FOËX, in *Archives des sciences physiques et naturelles*, 116e année, 4e période. T. XXXI. Genève, Bureau des Archives, 1911; 1 fasc. 23 cm.

Recherches sur le paramagnétisme, par GABRIEL FOËX. *Thèse*. Paris, Masson et Cie, 1921; 1 fasc. 22,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 21 AVRIL 1954.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Indication à l'appui de l'existence de deux types de mésons lourds donnant un méson μ secondaire.* Note de MM. **Tchang Fong Hoang, Louis Jauneau, Georges Kayas, Louis Leprince-Ringuet, Daniel Morellet,** Mlle **Agnès Orkin-Lecourtois** et M. **Jacques Trembley.**

Un méson lourd au repos donnant comme secondaire un méson μ de 33 MeV s'arrêtant dans l'émulsion a été observé. La masse du primaire mesurée par quatre méthodes est 1170 ± 54, elle apparaît comme différente de celle du Kμ (914 ± 20) de façon significative. Ce résultat s'ajoutant aux observations déjà publiées montre qu'il existe très probablement deux types de mésons K donnant tous deux un μ.

Au cours du dépouillement d'émulsions sans support provenant du vol de Sardaigne 1953, nous avons observé 25 événements correspondant à l'arrêt de mésons lourds. Parmi eux, un cas est particulièrement intéressant (1) : il s'agit d'un méson lourd qui se désintègre au repos en donnant un secondaire bien identifié comme méson μ; ce secondaire s'arrête en effet et donne un électron de désintégration caractéristique du μ. L'énergie du μ est 33 ± 1,0 MeV; la détermination directe de sa masse montre également bien qu'il s'agit d'un μ. Le seul exemple publié jusqu'à présent, dans lequel un méson μ secondaire d'un K est identifié par sa désintégration au repos est le $\varkappa_2$ de O'Ceallaigh (2).

Masse du primaire. — La longueur du primaire est de 10 000 μ. Sa masse a pu être mesurée par les quatre méthodes suivantes :

Méthode photométrique pour la mesure de l'ionisation (3);

Comptage des grains;

(1) Ce phénomène a fait l'objet d'une communication préliminaire au Congrès de Rochester, janvier 1954.

(2) O'Ceallaigh, *Phil. Mag.*, 42, 1951, p. 1032.

(3) D. Morellet, *Thèse*, Paris, 1953; Congrès de Bagnères, juillet 1953.

Comptage des lacunes ([4]);

« Scattering » en fin de parcours ([5]).

Chacune de ces méthodes a été contrôlée sur plusieurs dizaines de particules connues de grande longueur (protons ou mésons π), les résultats sont les suivants :

Méthode photométrique : $M = 1\,240 \pm 80$;

Méthode des lacunes : $M = 1\,300 \pm 175$;

Comptage des grains : $M = 1\,050 \pm 100$;

Scattering : $M = 935 \pm 165$.

Si l'on admet que l'on peut pondérer les quatre mesures, ce qui en fait n'est pas tout à fait correct car elles ne sont pas entièrement indépendantes, on trouve pour ce méson K la masse suivante :

$$\boxed{M_K = 1\,170 \pm 54.}$$

alors que sept mesures effectuées sur trois mésons τ ont donné $M_\tau = 950 \pm 45$.

Il nous apparaît que cette masse ($1\,170 \pm 54$) est différente de celle du $K\mu$ ([6]), puisqu'elle en est distante d'environ quatre écarts-type.

Par ailleurs, les mesures de masse effectuées sur les meilleurs des autres mésons K observés par nous sont compatibles avec la masse du $K\mu$ et le secondaire est chaque fois compatible avec un μ de grand moment : (la méthode photométrique, qui semble actuellement être la plus précise, donne sur trois K primaires $M = 890 \pm 40$.

En conséquence, il nous apparaît que parmi les mésons du type K (le méson τ étant exclus) observés dans les émulsions photographiques nous devons distinguer deux espèces différentes. L'une d'elles étant en accord avec le $K\mu$ nous savons que pour ce dernier le secondaire est nécessairement un μ, de par des considérations énergétiques. Mais à côté de cette particule il existe probablement un autre méson K, confirmant la suggestion de O'Ceallaigh ([7]), reprise par Powell ([8]) au Congrès de Bagnères-de-Bigorre, c'est-à-dire possédant une masse supérieure à 1000 et donnant un méson μ avec un spectre continu. Les masses des primaires publiées soit pour le $\varkappa_2$ de O'Ceallaigh ([3]), soit pour les autres $\varkappa$ dont le secondaire est probablement un μ sans toutefois

([4]) G. Kayas, *J. Phys. Rad.*, 15, 1953, p. 34.

([5]) C. Dilworth, S. Goldsack, L. Hirschberg, S. Biswas, C. George, D. Lal, Yash-Pal et B. Peters, Congrès de Bagnères, juillet 1953; B. d'Espagnat, C. Mabboux, A. Orkin-Lecourtois et J. Trembley, *ibid.*

([6]) B. Gregory, A. Lagarrigue, L. Leprince-Ringuet, F. Muller et Ch. Peyrou, *Nuovo Cimento*, 11, 1954, p. 292.

([7]) Congrès de Bagnères, juillet 1953.

([8]) *Ibid.*

s'arrêter dans l'émulsion, ne sont pas incompatibles avec cette hypothèse. La masse d'un primaire de V chargé lent récemment observé au Junfraujoch (9) n'est pas non plus incompatible avec cette hypothèse.

AGRONOMIE. — *Place des facteurs physiques dans le syndrome caractérisant un sol au point de vue de sa capacité de production.* Note de MM. **Albert Demolon** et **Stéphane Hénin**.

Ainsi que nous l'avons indiqué antérieurement (1), la courbe traduisant la variation du rendement y en fonction d'un élément fertilisant peut être représentée par la formule $y = b(x_0 + x_e) - c(x_0 + x_e)^2$, dans laquelle x_0 est la richesse initiale du sol et x_e l'apport sous forme d'engrais.

Évaluer la capacité de production actuelle d'un sol donné revient à déterminer la valeur de x_0, c'est-à-dire un facteur chimique et le niveau des facteurs physiques dont l'effet est exprimé par les coefficients b et c. L'expression $b^2/4c$ (1) mesure le maximum de production possible par aménagement du milieu chimique. Ce n'est pas là la capacité maximum du sol ; celle-ci peut encore être augmentée par une modification du milieu physique qui se traduira par un accroissement de b ou par la diminution de c. La valeur de dy/dx, soit $(b - cx)$, dépend en effet de b et c. Si son état physique est défectueux, un sol chimiquement pauvre paraîtra suffisamment riche puisqu'il réagira peu à un apport d'engrais. D'autre part, deux sols présentant à l'analyse la même valeur de leur stock (x_0) pourront réagir de façon différente à une même fumure.

Ainsi non seulement les facteurs physiques interviennent pour commander la capacité de production maximum, mais, par surcroît, ils influencent les jugements que l'on peut porter sur l'état chimique du milieu. Leur étude est donc déterminante pour apprécier la capacité de production tant actuelle que maximum d'un sol donné.

Les deux facteurs physiques essentiels sont la *structure* et la *capacité pour l'eau;* leur étude peut donner lieu à des mesures quantitatives; mais étant donné qu'ils n'interviennent pas de la même façon pendant toute l'année, l'examen d'un certain nombre de caractères pédologiques constitue à cet égard un utile élément de diagnostic.

La structure du sol commande son aération. Les sols à éléments fins comme les limons contenant moins de 10 ou 12 % d'agrégats supérieurs à 0,2 mm sont généralement battants; la germination y est mauvaise pendant les années humides. Pendant tout le cycle végétatif, la croissance des végétaux dépend de la teneur en air du sol. Des données anciennes indiquent comme teneur

---

(9) J. S. Buchanan, W. A. Cooper, D. D. Miller et L. A. Newth, Communication privée.

(1) A. Demolon, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 537.

en air minimum des valeurs variant de 5 % pour les prairies à 15 % pour les betteraves. Dans une expérience sur blé où la teneur en air a été maintenue constante, l'un de nous a constaté l'augmentation continue de la récolte avec l'accroissement de la teneur en air de 7,2 à 19,4 % (²).

Toutefois, cette teneur tendant à croître quand le sol se dessèche il s'ensuit qu'il convient de déterminer non pas une teneur quelconque, mais la capacité minima pour l'air correspondant à la teneur du sol lorsque son humidité est au voisinage de sa capacité de rétention pour l'eau. Le manque d'aération pendant une période prolongée laisse des traces visibles dans le profil : citons parmi celles-ci l'aspect plus ou moins compact de la structure, les taches de gley, les pellicules d'oxyde de fer autour des racines, etc. Les faibles teneur en air sont fréquemment associées à un mauvais drainage; l'accroissement de la stabilité de la structure permet d'y remédier et l'abaissement du plan d'eau conduit souvent au même résultat. Par exemple, il a été établi expérimentalement que dans nos sols de limons, les rendements maxima pour les céréales correspondaient à une profondeur du plan d'eau de 1,10 à 1,30 m (³).

Dans beaucoup de cas c'est l'eau qui fixe le plafond de la production et qui entraîne la fluctuation des rendements suivant les années. La réserve du sol en eau disponible pour la plante dépend de sa capacité de rétention, de son humidité au point de flétrissement et de la profondeur accessible aux racines. L'exemple suivant (tableau I) montre que ce sont là des données essentielles en ce qui concerne la valeur agricole des sols non irrigués sous notre climat.

TABLEAU I.

Sols d'alluvions anciennes de la Sologne bourbonnaise.

Capacité pour l'eau (% de terre sèche).	Profondeur (cm).	Nature du sous-sol.	Valeur agricole.
7,5	> 200	Sable	Lande, maigre végétation naturelle
9,6	40	Argile compacte	Inondé l'hiver, sec l'été, récolte faible 5 q de seigle
	80	»	Sain l'hiver, récolte moyenne 15 q de seigle
12,3	60	Argile	Pré sec, qualité médiocre
16,6	100	»	En culture, 20 q de blé ou seigle
17,6	80	»	» » »
35,5	> 60	Non différencié	Bonne prairie un peu humide

L'ensemble des conditions favorables que nous venons d'indiquer se trouve assuré dans les sols maraîchers arrosés ou dans les cultures sur sable avec

(²) S. HENIN, *C. R. Acad. Agric.*, 29, 1943, p. 376-378.
(³) H. BURGEVIN et S. HENIN, *Ann. Agr.*, 13, 1943, p. 288-294.

solution nutritive. Il est assez exceptionnel de les trouver réunies dans les sols agricoles. Nous donnons ci-après les caractères de quelques sols du bassin parisien dans lesquels on enregistre des rendements toujours élevés et qui atteignent un niveau record en année favorable. On constate qu'ils présentent une similitude frappante au point de vue de leur profil, de leur constitution physique et de leur capacité pour l'eau. On note en particulier un accroissement de leur teneur en argile dans le sous-sol et l'influence négligeable de la nature du substratum à partir de 2 m de profondeur.

TABLEAU II.

Sols de limon du bassin parisien atteignant une productivité record.

	Profil.	Argile. (%).	Matière organique (%).	pH.	Capacité de rétention pour l'eau (mm).	Eau utile (mm).	Macropor. en volume (au semis).	Micropor. en volume (au semis).	Rendements maxima blé (q/ha).
					Origine : Soissonnais.				
1.	A. 0 -0,40........	18	3,5	7,3	80	50	0,26	0,24	70
	B. 0,40-1,80........	24	1,0	–	330	180	0,16	0,30	–
					410	230			
	C. Calcaire grossier..	–	–	–					
					Origine : Beauce.				
2.	A. 0 -0,30........	20	2,9	7,4	80	40	0,25	0,25	60
	B. 0,30-1,50........	30	1,2	–	360	160	0,14	0,30	–
					440	200			
	C. Calcaire de Beauce.	–	–	–					
3.	A. 0 -0,30........	14	2,8	7,0	60	30	0,22	0,20	60
	B. 0,30-2 m........	25	<1,0	–	420	190	0,15	0,30	–
					380	220			
	C. Argile à silex.....	–	–	–					
					Origine : Brie (de Melun).				
4.	A. 0 -0,40........	18	2,5	7,1	75	40	0,20	0,25	50
	B. 0,40-1,60........	25	<1,0	–	350	160	0,16	0,30	–
					425	200			
	C. Argile à meulière.	–	–	–					

Les observations précédentes font ressortir le rôle primordial des facteurs physiques; elles montrent la nécessité d'une étude complète du milieu tant pour évaluer sa capacité de production actuelle que pour déterminer les modifications qui permettront de l'amener à sa capacité de production maxima. Cette conclusion est conforme au principe que nous avons énoncé antérieurement (4) :

(4) A. DEMOLON et S. HENIN, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 847.

« La capacité de production d'un sol dépend de son profil mais n'atteint son maximum que si le niveau de tous les facteurs nutritifs a été correctement ajusté en fonction de sa constitution et des besoins de la culture ».

L'ensemble des données recueillies *in situ* et au laboratoire constitue un syndrome caractérisant le milieu; leur interprétation correcte relève d'agronomes avertis s'appuyant sur une expérimentation méthodique en sols types poursuivie pendant une série d'années. C'est seulement dans ces conditions qu'il est possible de formuler pour la pratique agricole des conclusions comportant un haut degré de sécurité et plus généralement de fonder la notion de productivité des sols sur des critères précis de valeur contrôlée.

CORRESPONDANCE.

M. **Godofredo Garcia**, au nom de l'**Académie nationale des Sciences exactes, physiques et naturelles de Lima**, adresse des condoléances à l'occasion du décès de M. *Ernest Esclangon*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Renal clearance of dextran as a measure of glomerular permeability*, par Gunnar Wallenius (Thèse, Uppsala).

2° Alessandro Veneroso. *La sgommatura della seta*.

3° Polska Akademia nauk (Académie polonaise des Sciences) *Sprawozdania z czynnosci i prac*. Rok I, nos 1-4.

4° Polskie towarzystwo botaniczne (Société botanique de Pologne). *Acta Agrobotanica*. Vol. I. — *Monographiæ botanicæ*. Vol. I. — *Fragmenta floristica et geobotanica*. Ann. I. Pars I.

Il signale également 4 Cartes polycopiées :

Mission Unesco. *Essai de Carte Hydrologique provisoire de la Plaine d'Egret-Altintas. Vilayets d'Afyon-Karahisar et de Kütahya*, par Hugo Fournier et Th. Hügi. — *id. de la Plaine de Kiziltepe-Derbesiye. Vilayet de Mardin.* — *id. de la région Nord et Sud de Nigde. Vilayet de Nigde.* — *id. de la Plaine d'Urfa-Haran. Vilayet d'Urfa*, par Hugo Fournier.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — « *Longueurs extrémales* » *dans l'espace, résistance électrique et capacité.* Note de M. **Joseph Hersch**, présentée par M. Paul Montel.

Transposition dans l'espace à trois dimensions de la méthode des « longueurs extrémales » [Ahlfors et Beurling (1)]. A toute famille de courbes ou de surfaces est attribué un nombre réel non-négatif, son *module*. Dans des cas particulièrement simples, le module mesure la résistance électrique ou la capacité. Des évaluations peuvent être déduites de cette propriété.

1. Soit ρ une répartition (fonction réelle non-négative) dans un domaine D de l'espace; elle fait correspondre à toute courbe c le nombre $C_\rho(c)=\underline{\int_c}\rho\,ds$; à toute surface γ, le nombre

$$\Gamma_\rho(\gamma)=\underline{\iint_\gamma}\rho\,dS;$$

à D, le nombre

$$V_\rho=V_\rho(D)=\overline{\iiint_D}\rho^2\,dV \quad (2).$$

Etant donnée une famille $\{c\}$ de *courbes*, nous définissons son *module* $M\{c\}$ par le problème de variation $M\{c\}=\inf_\rho V_\rho$, où sont admises à concurrence les répartitions ρ dans D telles que $C_\rho(c)\geqq 1$ pour toute $c\in\{c\}$. De même, le module d'une famille $\{\gamma\}$ de *surfaces* est défini par $M\{\gamma\}=\inf_\rho V_\rho$ avec $\Gamma_\rho(\gamma)\geqq 1$ pour toute $\gamma\in\{\gamma\}$.

2. Soit D, un volume homéomorphe à la sphère pleine et sur la frontière duquel on a désigné deux domaines de Jordan disjoints (*électrodes*) G_0, G_1. Soient $\{c\}$ la famille des arcs de Jordan dans D reliant G_0 à G_1; et $\{\gamma\}$ celle des surfaces (images topologiques d'un disque circulaire), à contour sur la frontière de D, qui séparent G_0 de G_1. *Alors* $M\{c\}.M\{\gamma\}=1$; *si* D *est rempli de matière homogène*, $M\{\gamma\}$ *mesure* (à un facteur constant près) *la résistance électrique de* D.

Démonstration. — Soit u la fonction harmonique dans D, nulle sur G_0, égale à 1 sur G_1, et de dérivée normale nulle sur le reste de la frontière (partie adiabatique). Je pose $e=\iint_{G_1}(\partial u/\partial n)\,dS\,(\vec{n}=\text{normale extérieure})$. On sait que $1/e$ mesure la *résistance électrique*.

a. $\rho_{0\gamma}=(1/e)|\operatorname{grad}u|$ est répartition extrémale pour $M\{\gamma\}$. En effet, soit ρ

(1) *Acta Math.*, 83, 1950, p. 114.

(2) ds désigne l'élément linéaire, dS l'élément de surface, dV l'élément de volume; $\overline{\int}$ est l'intégrale supérieure, $\underline{\int}$ l'intégrale inférieure de Darboux.

concurrente;

$$0 \leq \iiint_D \left(\rho - \frac{1}{e}|\operatorname{grad} u|\right)^2 dV \leq \overline{\iiint} \rho^2\, dV + \frac{1}{e^2}\overline{\iiint} \operatorname{grad}^2 u\, dV - \frac{2}{e}\overline{\iiint} \rho\,|\operatorname{grad} u|\, dV;$$

or

$$\overline{\iiint} \rho\,|\operatorname{grad} u|\, dV \geq \int_{u=0}^{1} du \iint_{u=\text{const}} \rho\, dS \geq 1 \qquad \text{et} \qquad \iiint \operatorname{grad}^2 u\, dV = e;$$

d'où

$$0 \leq V_\rho + \frac{1}{e} - \frac{2}{e}; \qquad V_\rho \geq \frac{1}{e} = V_{\rho_{0\gamma}}, \qquad \text{donc} \quad M\{\gamma\} = \frac{1}{e}.$$

b. $\rho_{0c} = |\operatorname{grad} u|$ est répartition extrémale pour $M\{c\}$. En effet, soit ρ concurrente; découpons D en tubes arbitrairement minces, formés par des trajectoires de $\operatorname{grad} u$; sur toute section normale ΔS_i du $i^{\text{ième}}$ tube

$$\frac{\partial u}{\partial n}\Delta S_i = |\operatorname{grad} u|\,\Delta S_i = e_i; \qquad \sum_i e_i = e;$$

$$0 \leq \iiint (\rho - |\operatorname{grad} u|)^2\, dV \leq V_\rho + e - 2\overline{\iiint} \rho\,|\operatorname{grad} u|\, dV;$$

or

$$\overline{\iiint} \rho\,|\operatorname{grad} u|\, dV \geq \liminf(\text{tous } \Delta S_i \to 0) \sum_i \int_{i-\text{tube}} (\rho\,|\operatorname{grad} u|\,\Delta S_i)\, ds \geq \liminf \sum e_i = e;$$

donc

$$V_\rho \geq e = V_{\rho_{0c}} \qquad \text{et} \qquad M\{c\} = e. \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

3. La démonstration reste valable mot pour mot dans le cas où D est un volume homéomorphe à celui compris entre deux sphères concentriques. Les deux frontières de D sont alors les électrodes G_0 et G_1 (pas de partie adiabatique). Les arcs de Jordan c relient G_0 à G_1, les surfaces fermées γ (de genre zéro) séparent G_0 de G_1. On obtient de nouveau $1/M\{c\} = M\{\gamma\} = 1/e =$ résistance électrique; e peut aussi être interprétée (à un facteur constant près, qui dépend des unités) comme la *capacité* du condensateur D. Le raisonnement peut aussi être transposé pour des domaines D plus généraux.

Il s'ensuit que la résistance électrique et la capacité peuvent être évaluées (*a*) dans les deux sens, au moyen de répartitions concurrentes pour $M\{c\}$, resp. pour $M\{\gamma\}$; (*b*) à l'aide d'inégalités générales valables pour ces modules ([3]).

4. Contrairement au cas du plan, le module $M\{c\}$ d'une famille de courbes a la dimension d'une longueur; et celui $M\{\gamma\}$ d'une famille de surfaces, la dimension d'une longueur réciproque : ils ne sont *pas* invariants relativement à une similitude.

([3]) *Cf.* par ex. *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 641, inégalité (1), où j'ai écrit $L_{\{c\}}^{-1}$ pour $M\{c\}$.

5. On peut généraliser les définitions du paragraphe 1. J'appelle *famille numérique* de courbes (resp. de surfaces) une loi C (resp. Γ) faisant correspondre à toute courbe c (resp. à toute surface γ) un nombre réel $C(c) \geqq 0$ (resp. $\Gamma(\gamma) \geqq 0$). Son *module* est défini par $M(C) = \inf_\rho V_\rho$ sous la condition $C_\rho \geqq$; [C resp. $M(\Gamma) = \inf_\rho V_\rho$ avec $\Gamma_\rho \geqq \Gamma$].

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la contribution de l'interaction méson-méson aux forces nucléaires.* Note (*) de M. **Georges Bonnevay**, présentée par M. Louis de Broglie.

M. Matthews (1) a montré que, pour éliminer toutes les divergences de la théorie des champs mésiques pseudoscalaires à couplage pseudoscalaire, il était nécessaire d'introduire, dans le Lagrangien, un terme d'interaction de contact entre mésons de la forme $(\lambda - \delta\lambda)(\Phi_i \Phi_i)^2$. Dans cette expression, Φ_i est l'opérateur du champ mésique, λ une nouvelle constante universelle et $\delta\lambda$ une série des puissances de la constante de couplage G et de λ, choisie de façon que chacun de ses termes supprime les divergences provenant de termes de même degré de la diffusion méson-méson.

Soit $M'_{i_1 i_2 i_3 i_4}(k_1, k_2, k_3, k_4)$ la fonction d'interaction entre mésons, les k étant les vecteurs impulsion-énergie des deux mésons incidents et des deux mésons diffusés, les i étant leurs indices de spin isotopique ($i = 1, 2, 3$). Cette fonction est une série en G : $M' = M'^{(4)} + M'^{(6)} + \ldots$ (*fig.* 1) dont chaque terme est une intégrale logarithmiquement divergente. Grâce à l'interaction de contact, M' est remplacée par la *fonction d'interaction renormalisée :*

$$M^{(c)}_{i_1 i_2 i_3 i_4}(k_1, k_2, k_3, k_4) = (\lambda - \delta\lambda)_{1234} + M'_{i_1 i_2 i_3 i_4}(k_1, k_2, k_3, k_4),$$

où l'on a posé :

$$(\lambda - \delta\lambda)_{1234} = (\lambda - \delta\lambda)(\delta_{i_1 i_2}\delta_{i_3 i_4} + \delta_{i_1 i_3}\delta_{i_2 i_4} + \delta_{i_1 i_4}\delta_{i_2 i_3})$$

et où il reste à déterminer

$$\delta\lambda = \delta^{(4)} + \delta\lambda^{(6)} + \ldots.$$

Nous avons fait le choix $\delta\lambda^{(4)}_{1234} = -M'_{i_1 i_2 i_3 i_4}(0, 0, 0, 0)$ et nous avons calculé $M^{(c)}$ au quatrième ordre en G :

$$M^{(c)}_{i_1 i_2 i_3 i_4}(k_1, k_2, k_3, k_4) = \lambda_{1234} + M'_{i_1 i_2 i_3 i_4}(k_1, k_2, k_3, k_4) - M'_{i_1 i_2 i_3 i_4}(0, 0, 0, 0) \qquad (1)$$

D'autre part, M. Lévy (2) a donné une méthode permettant de déduire de

---

(*) Séance du 12 avril 1954.

(1) P. T. Matthews, *Phil. Mag.*, 41, 1950, p. 185.

(2) M. Lévy, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 72; 88, 1952, p. 725; *cf.* également *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 815, 922, 1255, 1671 et 1744.

l'équation de Bethe-Salpeter pour deux nucléons, une équation de Schrödinger et un potentiel décrivant bien les forces nucléaires aux basses énergies.

Appliquant la première approximation non adiabatique, l'équation de Bethe-Salpeter, écrite dans le système du centre de gravité, devient

$$(2)\qquad (\mathrm{E}-2\mathrm{E}_p)\,a(\vec{p}) = 2\int \mathrm{K}(\mathrm{E};\vec{p},\vec{p}')\,a(\vec{p}')\,d^3p',$$

avec

$$(3)\qquad \mathrm{K}(\mathrm{E};\vec{p},\vec{p}') = -\frac{1}{i\pi(2\pi)^4}\int \frac{\Lambda_p \mathrm{G}(\mathrm{E},p,p')\Lambda_{p'}}{(\Lambda_p^2-p_0^2)(\Lambda_{p'}^2-p_0'^2)}\,dp_0\,dp'_0,$$

$$\Lambda_p = \frac{\mathrm{E}}{2} - \mathrm{E}_p,\qquad \mathrm{E}_p = \sqrt{\vec{p}^2+\mathrm{M}^2},$$

E étant l'énergie totale du système, $\mathrm{G}(\mathrm{E},p,p')$ étant le noyau de l'équation de Bethe-Salpeter et $a(\vec{p})$ l'amplitude de probabilité de trouver les deux nucléons dans un état d'impulsion relative $\vec{p}$ et d'énergie positive.

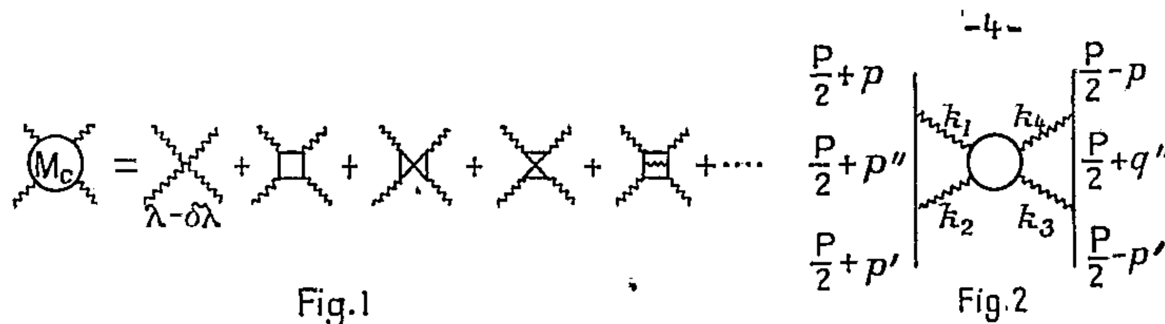


Fig. 1 Fig. 2

A l'approximation non relativiste, $\mathrm{E}\to 2\mathrm{M}$, $\mathrm{E}_p\to\mathrm{M}$, $\mathrm{K}(\mathrm{E},\vec{p},\vec{p}')\to\mathrm{K}(2\mathrm{M},\vec{k})$ avec $\vec{k}=\vec{p}-\vec{p}'$. Donc, après avoir multiplié (2) par $\mathrm{E}+2\mathrm{E}_p$ et effectué une transformation de Fourier, on obtient, à la limite non relativiste : $(\nabla^2/2\mathrm{M})\,\varphi(\vec{r}) = \mathrm{V}(\vec{r})\,\varphi(\vec{r})$ avec le potentiel cherché

$$(4)\qquad \mathrm{V}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3}\int \mathrm{K}(2\mathrm{M},\vec{k})\,e^{i\vec{k}\vec{r}}\,d^3k.$$

Les formules (3) et (4) permettent de calculer le potentiel $\mathrm{V}^{(\mathrm{M})}$, dû à l'interaction méson-méson, en prenant pour $\mathrm{G}(\mathrm{E};p,p')$ le noyau donné par le diagramme de la figure 2, et en utilisant (1) :

$$\begin{aligned}\mathrm{G}^{(\mathrm{M})}(\mathrm{E};p,p') = \mathrm{G}^4\int \bar{u}(\vec{p})\gamma_5\tau_{i_1}\mathrm{S}_\mathrm{F}\Big(\frac{\mathrm{P}}{2}+p''\Big)\gamma_5\tau_{i_2}u(\vec{p}')\,\bar{u}(-\vec{p})\gamma_5\tau_{i_3}\mathrm{S}_\mathrm{F}\Big(\frac{\mathrm{P}}{2}+q''\Big)\gamma_5\tau_{i_4}u(-\vec{p}')\\ \times\Delta_\mathrm{F}(k_1)\,\Delta_\mathrm{F}(k_2)\,\Delta_\mathrm{F}(k_3)\,\Delta_\mathrm{F}(k_4)\,\delta(k_1+k_2+k_3+k_4)\\ \times\big[\lambda_{1234}+\mathrm{M}_{c\,i_1i_2i_3i_4}^{(4)}(k_1,k_2,k_3,k_4)\big]\,\delta(k_1+p-p'')\,\delta(k+p''-p')\\ \times\delta(k+p'+q'')\,\delta(k-q''-p)\,d^4k_1\,d^4k_2\,d^4k_3\,d^4k_4\,d^4p''\,d^4q'',\end{aligned}$$

où $\mathrm{P}=(0,0,0,\mathrm{E})$ et où $u(\vec{p})$ est un spineur décrivant un nucléon d'impulsion $\vec{p}$ et d'énergie positive E_p.

Si l'on néglige les termes en $(\mu/M)^2$ le calcul donne

$$V^{(M)}(r) = \frac{9}{32}\frac{1}{(2\pi)^5}G^4\left[3\lambda \operatorname{Log}\left(\frac{\mu}{M}\right) + FG^4\right]\frac{\mu}{r^2}K_1(2\mu r),$$

où F est un facteur numérique donné par une intégrale.

Ce potentiel, qui est une correction radiative au potentiel du quatrième ordre $V^{(4)}$, est égal à ce dernier à un facteur près et ne fait donc que modifier la constante G_1 introduite par M. Lévy et dont l'arbitraire est ainsi justifié, puisque λ est une nouvelle constante fondamentale dont la valeur est à déterminer expérimentalement.

La même interaction entre mésons doit jouer un rôle important dans la diffusion méson-nucléon où, comme l'ont suggéré MM. Mitra et Dyson ([3]), elle permettrait, sans doute, d'expliquer les déphasages pour l'état $S_{3/2}$. Une étude de ce problème fera l'objet d'une prochaine publication.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Courant et charge en théorie unitaire d'Einstein.* Note de Mlle **Stamatia Mavridès**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les notations sont celles de notre Note précédente ([1]).

Les champs et les inductions qui interviennent dans la théorie d'Einstein sont

$$r^{\mu\nu} = g^{\mu\nu} + f^{\mu\nu} \qquad \text{et} \qquad r_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} + \varphi_{\mu\nu},$$

Nous avons montré ([1]) qu'en choisissant la métrique et les champs de la manière suivante

$$a_{\mu\nu} = \sqrt{\frac{|r|}{|\gamma|}}\gamma_{\mu\nu} \qquad s_{\mu\nu} = \sqrt{\frac{|r|}{|\gamma|}}\varphi_{\mu\nu}, \qquad p^{\mu\nu} = f^{\mu\nu},$$

il est possible de retrouver les résultats de la théorie de M. Born et L. Infeld ([2]) c'est-à-dire un champ électrique $E = (e/r_0^2)[1 + (r^4/r_0^4)]^{-\frac{1}{2}}$ qui reste fini quand $r \to 0$.

Nous allons montrer qu'il est également possible de trouver, au moyen de la solution statique à symétrie sphérique une densité de charge, et dans le cas général une densité de courant.

L'équation qui servira de point de départ sera

$$(\mathrm{I}) \qquad \Gamma_\rho = \Gamma^\sigma_{\rho\sigma} = 0, \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad \frac{\partial \mathfrak{F}^{\mu\nu}}{\partial x^\nu} = 0$$

avec

$$\mathfrak{F}^{\mu\nu} = \sqrt{-|r|}f^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \varphi_{\mu\nu}} = 2\sqrt{-|\gamma|}\frac{\partial L}{\partial \varphi_{\mu\nu}},$$

$$L = \sqrt{\frac{|r|}{|\gamma|}} = (1 + F - G^2)^{\frac{1}{2}}, \qquad F = \frac{1}{2}s^{\mu\nu}s_{\mu\nu}, \qquad G\ \frac{1}{4}s_{\mu\nu}s^{\mu\nu *}.$$

([3]) A. N. Mitra et F. J. Dyson *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 372.

([1]) S. Mavridès, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1566.

([2]) *Proc. Roy. Soc.*, 144 (A), 1934, p. 425.

Nous pouvons donc écrire :

$$\mathfrak{F}^{\mu\nu} = 2\sqrt{-[r]}\left(2\frac{\partial L}{\partial F}s^{\mu\nu} + \frac{\partial L}{\partial G}s^{\mu\nu*}\right).$$

L'équation (I) peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$4\pi\mathfrak{J}^{\mu} = \frac{1}{L}\left\{\sqrt{\frac{[r]}{[\gamma]}}f^{\mu\nu}\frac{\partial L}{\partial x^{\nu}} + Ls^{\mu\nu*}\frac{\partial G}{\partial x^{\nu}} + \frac{GL}{\sqrt{-[r]}}\frac{1}{6}\varepsilon^{\mu\nu\rho\sigma}\varphi_{\nu\rho\sigma}\right\}$$

en posant

$$4\pi\mathfrak{J}^{\mu} = \frac{1}{\sqrt{-[r]}}\frac{\partial(\sqrt{-[r]}s^{\mu\nu})}{\partial x^{\nu}}.$$

Nous voyons qu'avec cette hypothèse, et même si $\varphi_{\nu\rho\sigma} = 0$, il peut encore exister un courant et une distribution de charge $\mathfrak{J}^{\mu}$.

Calculons la charge totale dans le cas particulier d'une solution statique à symétrie sphérique où les champs $r_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} + \varphi_{\mu\nu}$ ont la forme (3) :

$$-\frac{1}{\gamma_{11}} = 1 + \frac{2m}{V^2 r}, \qquad \gamma_{33} = \gamma_{22}\sin^2\theta = -r^2, \qquad \gamma_{44} = \left(V^2 - \frac{2m}{r}\right)\left(1 + \frac{k^2}{r^4}\right), \qquad \varphi_{14} = \frac{Vk}{r^2}.$$

On obtient :

$$4\pi\mathfrak{J}^4 = -\frac{1}{L}\sqrt{\frac{[r]}{[\gamma]}}f^{14}\frac{\partial L}{\partial r} = \frac{2}{rV\left(1 + \frac{r^4}{r_0^4}\right)^{\frac{3}{2}}}.$$

Si l'on pose $\mathfrak{J}^4 = \rho/b$ on a, en unités électrostatiques

$$\rho = \frac{e}{2\pi r_0^3\frac{r}{r_0}\left(1 + \frac{r^4}{r_0^4}\right)^{\frac{3}{2}}}.$$

Le calcul de l'intégrale d'espace de ρ conduit à

$$\int \rho\, dv = \frac{2e}{r_0^3}\int_0^{\infty}\frac{r^2\, dr}{\frac{r}{r_0}\left(1 + \frac{r^4}{r_0^4}\right)^{\frac{3}{2}}} = e.$$

Ce serait donc bien s^{14}, c'est-à-dire $(\sqrt{[\gamma]/[r]})\gamma^{11}\gamma^{44}\varphi_{14}$ (et non φ_{23}) qui serait lié au champ électrique.

Nous voyons ainsi qu'avec le choix de la métrique et du champ électromagnétique que nous avions fait, il est possible de retrouver les résultats suivants de la théorie de Born et Infeld :

a. un champ électrique qui reste fini quand $r \to 0$;

b. une distribution continue de charge, de densité ρ et de somme e, source du champ électrique.

---

(3) A. Papapetrou, *Proc. Roy. I. Acad.*, 52, (A), 1948, p. 69.

MAGNÉTISME. — *Variation thermique de la susceptibilité magnétique de quelques noirs de carbone.* Note (*) de M. **André Marchand**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons indiqué que, la susceptibilité diamagnétique moyenne des noirs de carbone subit un accroissement, très rapide dans l'intervalle 40 Å—200 Å et fonction du diamètre L_a des cristallites de graphite qui en sont les constituants élémentaires. La susceptibilité moyenne par gramme, $\bar{\chi}$, passe en effet de $-0,9.10^{-6}$ à $-6,5.10^{-6}$, ce qui représente la plus grande partie de l'accroissement observé entre le benzène ($\bar{\chi}=-0,7.10^{-6}$) et le graphite ([2]) ($\bar{\chi}=-7,7.10^{-6}$). Cette brusque augmentation, observée également par d'autres auteurs ([3]), est attribuable à l'apparition du diamagnétisme de Landau et correspond à une augmentation de la seule susceptibilité $\chi_\perp$ perpendiculaire aux plans graphitiques, la susceptibilité parallèle $\chi_\parallel$ restant constante.

Ganguli et Krishnan ([2]) ont étudié la variation de $\chi_\perp$, $\chi_\parallel$ et $\Delta\chi=\chi_\perp-\chi_\parallel$ avec la température et leur théorie, légèrement modifiée par la suite ([4]), donne une représentation satisfaisante des propriétés du graphite, en admettant l'existence d'un gaz d'électrons libres à deux dimensions.

Nous avons étudié entre —200 et +18° C la variation avec la température de la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$ sur quelques noirs de carbone situés dans la partie ascendante de la courbe. Les échantillons, débarrassés de leurs impuretés para et ferromagnétiques et dégazés vers 900°, étaient placés sous vide en ampoules scellées sur une balance spécialement adaptée, où la variation relative de leur susceptibilité avec la température était mesurée par la méthode de Faraday.

Résultats expérimentaux. — Les courbes de la figure donnent la variation de $\bar{\chi}$ en fonction de $1/T$ entre —200 et +18°C pour les noirs suivants :

				L_a (Å).
P 33	chauffé	préalablement à	900° C..........	36
P 33	»	»	1500° C..........	62
Sphéron 6	»	»	2700° C..........	82
Thermax	»	»	3100° C..........	200-250

(*) Séance du 12 avril 1954.

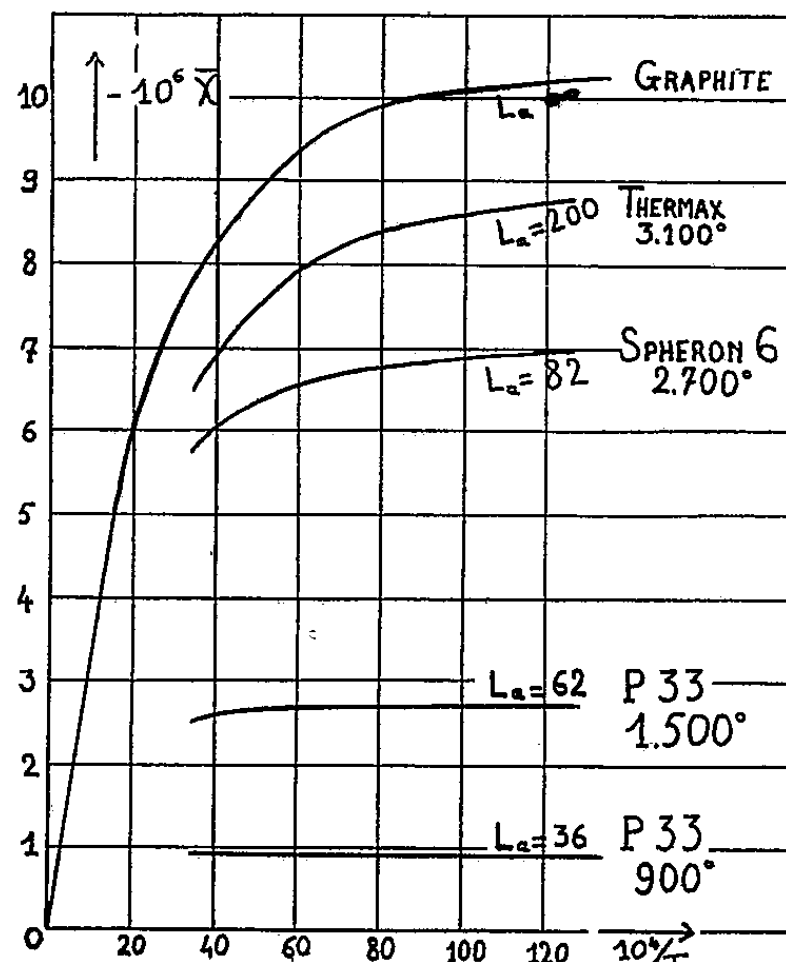
([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 460.

([2]) *Proc. Roy. Soc. London*, 177, 1941, p. 168.

([3]) W. F. K. Wynne-Jones, H. E. Blayden et R. Iley, *Brennstoff Chemie*, 33, 1952, p. 268; H. T. Pinnick, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 228 et *Phys. Rev.* (15 avril 1954, sous presse).

([4]) S. Mrozowski, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 609.

On a également indiqué la variation de $\bar{\chi}$ pour le graphite d'après Ganguli et Krishnan [2]. On voit que P 33 (900° C), à la précision des mesures, ne donne pas de variation décelable avec la température, tandis que Thermax (3 100° C) varie, en valeur relative, sensiblement autant que le graphite.



Du fait de la méthode utilisée ici, la précision est un peu meilleure [0,5 % sur Thermax, 1 % sur Sphéron 6 et P 33 (1500°) et 3 % sur P 33 (900°)] pour la variation relative de $\bar{\chi}$ en fonction de T que pour la mesure de $\bar{\chi}$ à température ordinaire [1].

Interprétation. — Ces résultats doivent être transposés en termes d'anisotropie magnétique : le diamagnétisme orbital des électrons liés, indépendant de la température, peut être considéré comme isotrope et assimilé à $\chi_{\parallel}$; les électrons π ne contribuent qu'à l'anisotropie $\Delta\chi = 3(\bar{\chi} - \chi_{\parallel})$. On a montré que pour les carbures aromatiques l'anisotropie moléculaire $M\Delta\chi$ (où M est la masse moléculaire) est sensiblement proportionnelle au nombre de noyaux benzéniques de la molécule. Par conséquent l'anisotropie « par noyau benzénique » reste constante. Pour les noirs de carbone le nombre d'atomes de carbone par noyau tend rapidement vers 2 quand L_a augmente : cette règle doit donc conduire à une anisotropie « par atome de carbone » constante. Comme on peut considérer que, lorsque L_a croît, ces corps ne contiennent bientôt plus que du carbone, on devra donc avoir une anisotropie « par gramme » constante; autrement dit, $\Delta\chi$ sera indépendant de L_a.

C'est à peu près ce qu'on observe quand L_a est assez petit (si $L_a < 40$ Å, $\bar{\chi} \# -0,9.10^{-6}$), et l'accroissement brusque de $\Delta\chi$ au-dessus de 40 Å correspond donc à l'apparition d'un nouveau facteur de l'anisotropie diamagnétique. Or, c'est au même moment que l'on constate que la susceptibilité $\bar{\chi}$, et par

conséquent l'anisotropie $\Delta\chi$, commencent à varier en fonction de la température. Et cette variation est d'autant plus importante que L_a et $\bar{\chi}$ sont grands. Ceci confirme bien que ce nouveau facteur, dépendant de la température, correspond au diamagnétisme de Landau.

Mais les essais d'interprétation quantitative sont encore loin d'être satisfaisants. La variation du nombre d'électrons libres et de trous avec la température, du fait de l'existence d'une énergie d'activation non nulle entre la bande π et la bande de conduction, ne paraît pas suffisante pour rendre compte du phénomène, car, en particulier, les résultats ci-dessus conduiraient à des valeurs très faibles (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} eV) de cette énergie d'activation. Une théorie beaucoup plus complexe doit donc être édifiée, qui pourrait peut-être être basée sur une adaptation de la méthode définie initialement par Landau et Stoner (5) au cas des noirs de carbone.

MAGNÉTISME. — *Couplage des spins dans les cobalticyanures à trois ions magnétiques*. Note de MM. **Jules Wucher**, **Triphon Karantassis** et **Nicolas Perakis**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Comme suite à des travaux sur les cyanures (1) et d'autres sur le couplage des spins (2), nous avons fait une étude cryomagnétique détaillée des cobalticyanures de cuivre et de nickel : $[Co(CN)_6]_2Cu_3$ et $[Co(CN)_6]_2Ni_3$. Les ions cuivre et nickel y sont divalents, le cobalt figurant dans l'anion étant trivalent.

Ces formules chimiques doivent être doublées. Un diagramme Debye-Scherrer pris par M. R. Wey a montré en effet que le cobalticyanure de nickel ($a = 10,0$ Å) et celui de cuivre ($a = 9,9$ Å) ont la structure des ferricyanures correspondants (3) : quatre cations, $4Ni_I$ ou $4Cu_I$, et les quatre ions cobaltiques forment un cube à faces centrées, la distance entre deux ions de même espèce étant 7 Å ; entre un ion cobaltique et un cation il y a un groupement CN ; les deux autres cations, $2Ni_{II}$ ou $2Cu_{II}$, sont répartis statistiquement dans le cristal, la distance minimum entre deux ions étant : $Ni_{II} - Ni_{II} = 2,36$ Å, $Cu_{II} - Cu_{II} = 2,33$ Å.

Les deux cobalticyanures ont un paramagnétisme variable dû uniquement aux cations Ni^{++} et Cu^{++}. En fait l'anion $[Co(CN)_6]^{---}$, étudié à partir du

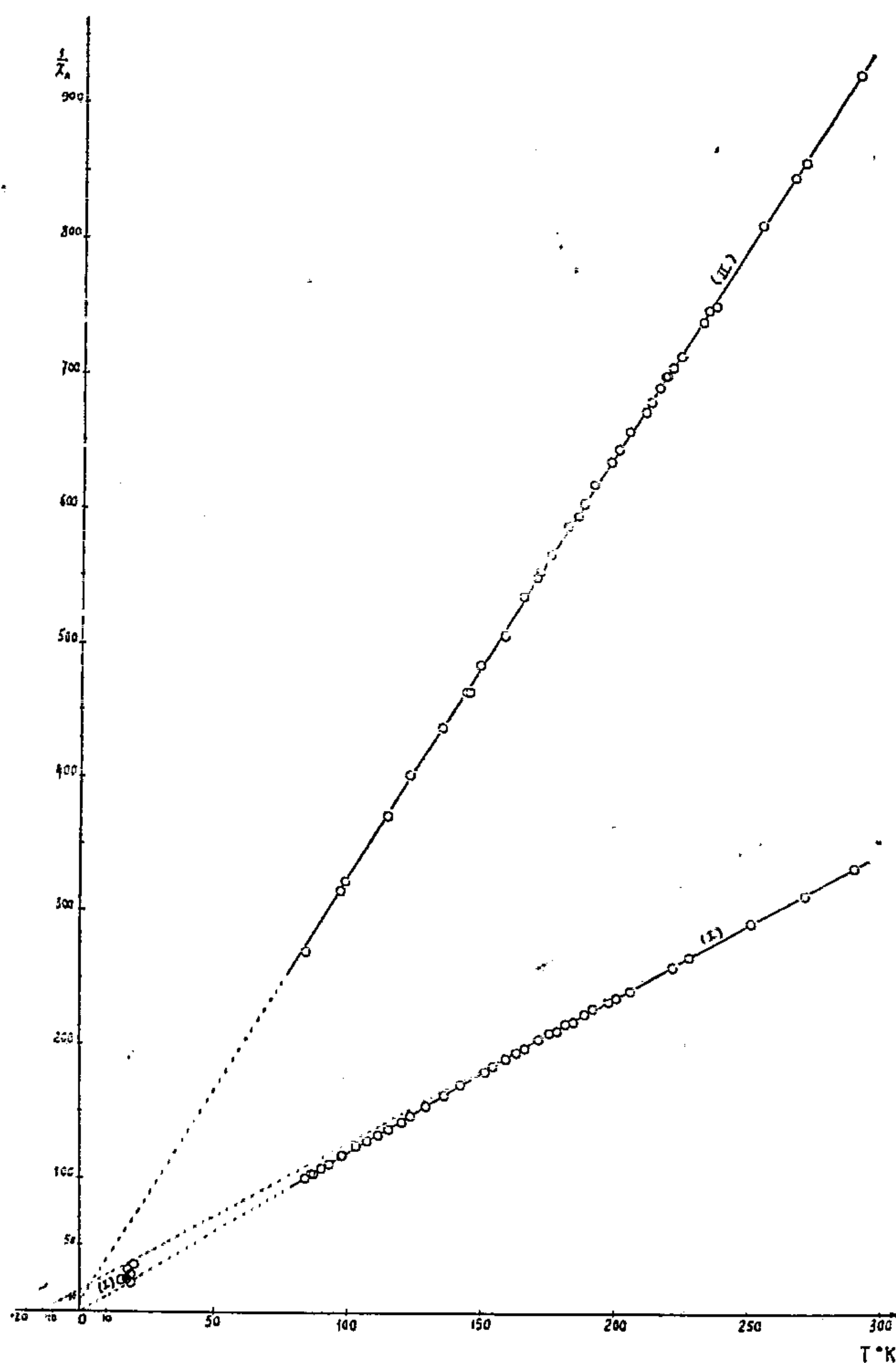
(5) L. Landau, *Z. Phys.*, 64, 1930, p. 629; Stoner, *Proc. Roy. Soc. London*, A 152, 1935, p. 672-692.

(1) N. Perakis et T. Karantassis, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1759; T. Karantassis, C. Vassiliadis et N. Perakis, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1720.

(2) G. Foëx, B. Tsaï et J. Wucher, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1432; G. Foëx, T. Karantassis et N. Perakis, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 982.

(3) A. K. Van Bever, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 57, 1938, p. 1259.

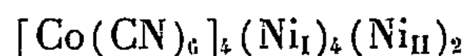
cobalticyanure de potassium, est diamagnétique $\chi = -87.10^{-6}$, d'accord avec les théories en cours qui attribuent à l'ion cobaltique, $3d^6$, coordonné un moment nul. Toutefois, les liaisons de covalence ne doivent pas affecter les ions Ni^{++} et Cu^{++}, pas plus qu'elles n'affectent l'ion Nd^{+++} dans $[Co(CN_6)]Nd$ (¹). Il en est de même des ions Cu^{++}, Co^{++} et Mn^{++} dans les ferrocyanures à *un* et *deux* ions magnétiques, qui contiennent aussi des liaisons de coordination octaédriques (⁴).



La susceptibilité du cobalticyanure de nickel a été mesurée, à Leyde, à douze différentes températures entre 15,2 et 20,5° K et de 84 à 288,4° K, à Strasbourg. Sa variation est traduite dans le plan $(1/\chi_A, T)$ de la figure par la courbe (I), composée des trois tronçons de droite $\chi T = 0{,}671\ (\pm 0{,}027)$,

(⁴) M. A. Rollier et E. Arreghini, *Gazz. chim. ital.*, 69, 1939, p. 499; J. Richardson et N. Elliott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 3182.

$\chi T = 0,837\ (\pm 0,003)$ et $\chi(T+15) = 0,908\ (\pm 0,003)$ correspondant respectivement aux intervalles de température ($15-20^\circ$ K), ($84-170^\circ$ K) et (170-288° K). Du premier intervalle au second la constante de Curie de



$$[Co(CN)_6]_4(Ni_I)_4(Ni_{II})_2$$

passe de $0,671 \simeq 4/6$ à $0,837 \simeq 5/6$ pour tendre aux températures plus élevées ($> 288^\circ$ K) vers la valeur 1, constante de Curie d'un spin à deux électrons, dans laquelle chacun des six ions Ni^{++} entre pour $1/6$.

On pourrait expliquer le comportement magnétique du complexe dans tout l'intervalle de température exploré en attribuant son paramagnétisme, à la température de l'hydrogène liquide, aux seuls ions Ni_I, tous les ions Ni_{II} étant associés en paires que la distance minimum $Ni_{II}-Ni_{II} = 2,36$ Å permet de supposer à couplage magnétique antiparallèle. A la température de l'azote liquide, la constante de Curie ayant augmenté de $1/6$, la moitié des ions Ni_{II} serait à l'état libre et la dissociation thermique des paires achevée. L'autre moitié des paires serait découplée magnétiquement à partir de 170° K (coude) suivant l'expression

$$\chi = \frac{0,375}{12T}\,\frac{40e^{-3\tau}+8e^{-\tau}}{5e^{-3\tau}+3e^{-\tau}+1}, \qquad \text{où} \quad \tau = \frac{I}{kT},$$

I étant l'interaction magnétique. Pour $I = 600k$, l'écart avec l'expérience est inférieur à 1 %.

Le comportement magnétique de $[Co(CN)_6]_4(Cu_I)_4(Cu_{II})_2$, entre 84 et 289° K, est traduit dans le plan de la figure (courbe II) par la relation $\chi_A(T+2) = 0,315\,(\pm 0,003) \simeq 5/6\,C_{A_s}$, $C_{A_s} = 0,375$ étant la constante de Curie d'un spin à un électron. Ici, le découplage magnétique des paires aurait lieu à des températures que la substance ne peut supporter, suivant l'expression

$$\chi = \frac{0,375}{12T}\,\frac{8e^{-\tau}}{3e^{-\tau}+1}, \qquad \text{avec} \quad I \sim 1000k.$$

La résonance paramagnétique de ces deux complexes est en cours d'étude.

OPTIQUE. — *Loi de Beer appliquée aux spectres d'absorption dans l'infrarouge.* Note (*) de M. **Jean-Charles Pariaud**, présentée par M. Paul Pascal.

Si l'on reprend l'expression de Lambert donnant l'intensité de la lumière recueillie lorsque le faisceau incident traverse une cellule remplie d'un composé donné, on obtient un nombre qui dépend de l'intensité initiale, du coefficient d'absorption du milieu traversé et enfin de l'épaisseur de la cellule :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \qquad \text{ou} \qquad \text{Log}\frac{I_0}{I} = \alpha l \qquad \text{ou} \qquad \log_{10}\frac{I_0}{I} = Kl.$$

(*) Séance du 12 avril 1954.

Cette expression ne souffre aucune exception, tandis que celle donnée par Beer ou le coefficient K est remplacé par εc, souffre au contraire de nombreuses exceptions, notamment pour les composés ionisables, ou susceptibles de donner naissance à une association intermoléculaire. Ceci n'est pas surprenant puisque le coefficient εc est lié au nombre de molécules présentes sur le trajet lumineux.

Lorsqu'on dilue un sel dans un solvant ionisant, ou un composé polaire dans un solvant susceptible de développer des attractions électrostatiques, le nombre de molécules responsables de l'absorption n'est pas celui prévu par la simple règle de trois.

Tandis que la loi de Lambert ne semble d'aucun secours dans la détermination des structures au contraire celle de Beer peut offrir un grand intérêt. On a ainsi montré que certains acides étaient totalement dissociés; tandis qu'il était possible pour d'autres de déterminer leur coefficient d'ionisation.

La concentration généralement exprimée en nombre de molécules grammes au litre, peut l'être également en titre molaire :

$$\log\frac{I_0}{I} = \varepsilon c l = \varepsilon'\left(\frac{n_1}{n_1+n_2}\right) l.$$

A la condition que le nombre total de molécules reste constant, $(n_1+n_2=N)$ l'expression :

$$\frac{\log\frac{I_0}{I}}{n_1} = \frac{\varepsilon' l}{N} = \text{const.}$$

Dans le cas des gaz, la variation de la pression peut remplacer celle de la concentration. Si la cellule contient n/v molécules grammes par unité de volume

$$\frac{\log\frac{I_0}{I}}{n} = \frac{\varepsilon' l}{v}.$$

Si les molécules restaient inchangées au cours de la dilution pour les solutions, ou au cours de la variation de pression pour les gaz $[\log(I_0/I)/n] = D/n$ resterait constant, et la représentation graphique de cette expression en fonction du titre molaire ou de la pression serait une droite parallèle à l'axe des abcisses. Toute entorse à cette règle devra être interprétée comme un changement dans le nombre des molécules susceptibles d'absorber une radiation de fréquence donnée.

Un essai de détermination de structure ne peut se contenter des spectres ultraviolet et visible d'une molécule. Le spectre d'absorption infra-rouge est indispensable. La complexité des deux premiers rend toute interprétation théorique impossible actuellement. L'examen de la littérature montre que les spectroscopistes « infra-rouge » ont, soit procédé par comparaisons entre

molécules analogues, ce qui était possible dans l'ultraviolet et le visible, soit essayé d'attribuer à chaque fréquence d'absorption une énergie bien définie dans la molécule. La variation systématique de la densité optique propre à chaque bande semble avoir été laissée de côté.

La représentation graphique précédemment définie a été appliquée aux bandes d'absorption de plusieurs composés. Dans de nombreux cas les points obtenus se placent en effet sur une droite parallèle à l'axe des abscisses. Au contraire certaines bandes d'absorption fournissent des points se plaçant sur une branche d'hyperbole ou sur des courbes dont l'interprétation mathématique est plus compliquée.

Dans le cas des alcools par exemple la densité optique des bandes d'absorption propres au groupement OH, ramenée à une mole du composé, se place sur une branche d'hyperbole. La première hypothèse qui se présente à l'esprit consiste à admettre une association due aux liaisons hydrogène. Le rapport du nombre de molécules alcooliques « vraies » croîtrait donc rapidement avec la dilution. L'expérience reproduite avec les molécules à l'état gazeux en remplaçant la dilution par une diminution de pression présente un phénomène analogue. L'hypothèse semble toujours valable. Elle ne l'est plus lorsqu'on s'adresse à une molécule qui dès l'état liquide se présente comme monomoléculaire.

La comparaison entre les résultats observés pour une même molécule à l'état liquide, ou à l'état gazeux est des plus fertiles.

Si l'on s'adresse maintenant à des composés pris à l'état gazeux en l'absence de tout autre molécule et pour lesquels toute association est impossible, comme le benzène par exemple, on s'aperçoit que le même phénomène apparaît pour certaines bandes attribuées à des vibrations bien définies. Il paraît évident que de telles constatations doivent être exploitées dans le sens de la détermination des structures. D'assez nombreux travaux expérimentaux et leur interprétation seront publiés prochainement.

PHOTOMÉTRIE. — *Sur une nouvelle méthode d'analyse par absorption infrarouge. La modulation sélective.* Note de M. **Karl Friedrich Luft**, présentée par M. Maurice Roy.

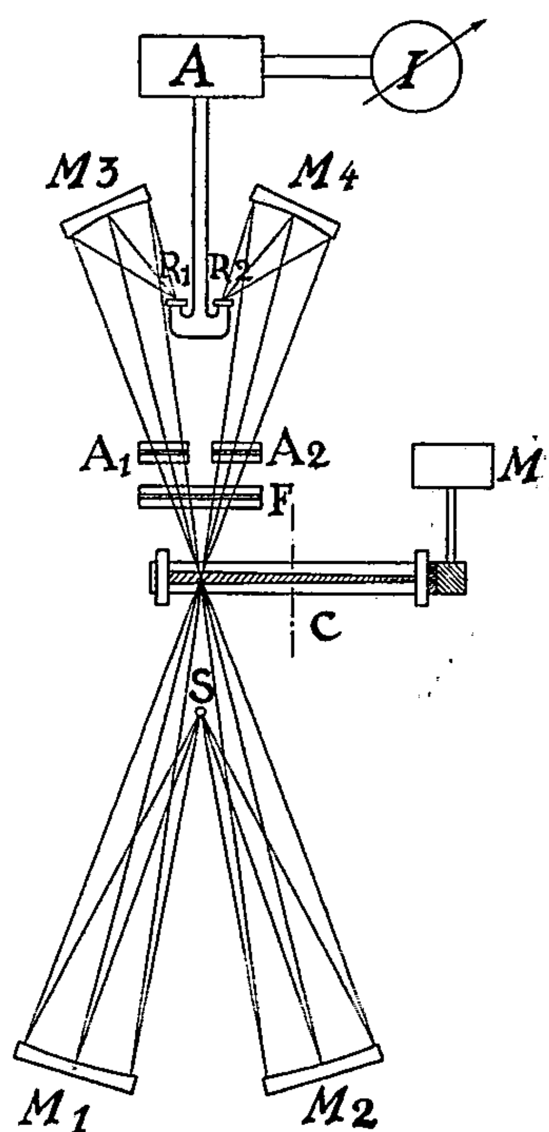
Le fonctionnement des analyseurs infrarouges, c'est-à-dire des photomètres infrarouges sans dispersion spectrale, dépend essentiellement d'un filtrage optique efficace, qui ne sensibilise le dispositif de mesure qu'aux radiations situées dans les bandes d'absorption de la substance à doser.

Deux méthodes étaient couramment employées jusqu'à maintenant : celle du filtrage négatif, et celle du filtrage positif par réception sélective dont le champ d'application pour l'analyse de gaz s'étend de plus en plus.

Une autre possibilité de filtrage consiste à soumettre les radiations à une modulation sélective et à utiliser un dispositif de mesure qui ne réponde qu'aux radiations modulées.

Cette modulation sélective peut être réalisée en agissant soit sur la position, soit sur l'intensité des bandes d'absorption. Le premier procédé, utilisé couramment dans la technique des micro-ondes, pourrait s'appliquer aussi, du moins en principe, aux analyseurs de gaz infrarouges. Le deuxième procédé peut reposer sur une variation périodique de l'extinction, produite par exemple pour les gaz, par une variation de pression, ou sur une variation périodique de l'épaisseur de la couche d'une substance absorbante.

Cette dernière méthode, étudiée dans les laboratoires de l'O. N. E. R. A., permet la réalisation de photomètres relativement simples qui s'adaptent surtout à l'analyse de liquides, et dont la figure montre schématiquement la disposition.



Les deux faisceaux lumineux, partant de la source commune S et dirigés respectivement par les miroirs sphériques M_1, M_4, et M_2, M_3, aboutissent aux deux récepteurs R_2 et R_1 qui mesurent, au moyen de l'amplificateur A et de l'instrument de mesure I, la différence des radiations modulées contenues dans les deux faisceaux.

Une image intermédiaire est formée à leur intersection avec la cuve C, en

forme de coin, qui est remplie par un liquide ayant des bandes d'absorption dans le domaine des radiations émises par S. Cette cuve est mise en rotation par le moteur M.

A l'intérieur des bandes d'absorption du liquide, la radiation est modulée par l'effet d'absorption périodiquement variable avec l'épaisseur de la couche absorbante. A l'extérieur des bandes, le coin se comporte comme un disque transparent et homogène, la modulation est pratiquement nulle.

En conséquence, pour l'ensemble du dispositif photométrique, le coin tournant remplit la fonction d'un filtre ayant une bande passante qui correspond exactement aux bandes d'absorption de la substance dans le coin.

Le mélange à analyser se trouve dans la cuve d'analyse A_1.

Une première étude systématique du dispositif a été faite avec le système des trois liquides : benzène, cyclohexane et tétrachlorure de carbone.

Le coin de liquide, enfermé entre deux plaques de fluorure de lithium, avait une épaisseur maximum de 0,02 mm et tournait à 5 t/sec. Dans ces conditions, les effets de mesure se limitent pratiquement aux bandes fondamentales entre 3 et 4 μ.

Avec un mélange de 20 % de cyclohexane et de 80 % de tétrachlorure de carbone dans cette cuve, le taux de modulation dans le domaine des bandes d'absorption n'atteint que 60 % du fait que la transparence varie entre deux valeurs différentes de 0 % et 100 %. Dans ces conditions, la radiation modulée sélectivement ne représente que 2,6 % de celle que l'on obtient en modulant la totalité du faisceau par un secteur métallique.

Avec une cuve d'analyse d'une épaisseur de couche de 0,02 mm, l'effet d'absorption de 1 % (en volume) de cyclohexane, dans du CCl_4, correspond à une diminution de 6,4 % des radiations sélectives ou de 0,17 % des radiations totales.

Cette sélectivité est suffisante pour permettre, avec un dispositif de détection et d'amplification relativement simple et analogue à celui utilisé dans l'analyseur de gaz, de détecter dans le benzène pur des traces d'environ 10^{-3} % en volume de cyclohexane, sensibilité difficilement atteinte avec d'autres méthodes connues.

Malgré certaines limitations, imposées par la structure des bandes d'absorption des liquides, nous croyons que cette nouvelle méthode pourrait trouver, pour des problèmes d'analyse bien définis, une application suffisamment importante pour justifier la mise au point d'un appareil industriel permettant des mesures rapides et continues.

SPECTROGRAPHIE. — *Étude du mécanisme de l'émission dans l'étincelle de Tesla.* Note (*) de M. **Henri Triché** et de Mme **Pierrette Salfati**, présentée par M. Paul Pascal.

L'analyse spectrographique de l'étincelle de Tesla en atmosphère contrôlée montre que le caractère de la décharge est fixé pour un métal déterminé, par la nature du gaz. Les raies d'arc de l'élément de l'électrode sont d'autant plus renforcées que le coefficient spécifique d'ionisation du gaz est plus élevé. Le métal est introduit dans la décharge par la pulvérisation produite par les ions gazeux.

Poursuivant l'étude des facteurs ayant une influence sur l'émission du spectre optique d'un élément d'une électrode, nous avons fait varier la nature du gaz dans lequel jaillit l'étincelle de Tesla. Nous avons choisi cette source à cause du faible échauffement des électrodes. L'appareil où éclate l'étincelle est muni de fenêtres en quartz et permet de faire une circulation de gaz ou d'opérer en atmosphère non renouvelée.

Dans l'oxygène et dans l'azote on obtient sensiblement les mêmes spectres du fer. Le spectre obtenu dans l'air montre par rapport aux précédents un renforcement inattendu et appréciable des raies d'arc par rapport aux raies d'étincelle. Si l'on fait jaillir l'étincelle dans l'air non renouvelé on voit apparaître une coloration jaune, ce qui permet de supposer que l'air ne se comporte pas comme un mélange d'oxygène et d'azote, mais plutôt comme un mélange de bioxyde et de peroxyde d'azote. Pour vérifier cette hypothèse nous avons fait jaillir l'étincelle dans le bioxyde d'azote, le spectre obtenu se rapproche de celui de l'air. Le spectre dans l'ammoniac présente également un renforcement des raies d'arc; dans l'anhydride sulfureux les raies d'arc sont très intenses et les raies d'étincelle ont disparu. Enfin lorsqu'on fait passer l'étincelle dans l'hydrogène, on n'observe aucune raie du fer, mais seulement les raies de la série de Balmer; on obtient le même résultat avec le tungstène.

La considération des potentiels d'ionisation des molécules ou des atomes de gaz ne conduit à aucune explication satisfaisante. Il semble plus logique de considérer les coefficients spécifiques d'ionisation par chocs électroniques (ou efficience d'ionisation) qui sont déterminés expérimentalement par la mesure du nombre de paires d'ions que des électrons d'énergie cinétique déterminée produisent sur un parcours de 1 cm. Bien que ces coefficients aient été déterminés pour une pression de 1 mm de mercure, il est intéressant de constater que pour l'oxygène, l'azote, l'air et le bioxyde d'azote, le renforcement des raies d'arc est d'autant plus grand que les coefficients d'ionisation sont plus élevés. Les courbes de Tate et

(*) Séance du 12 avril 1954.

Smith [1], [2], [3] représentent la variation du coefficient en fonction du voltage; elles classent les gaz dans l'ordre suivant : H_2, O_2, N_2 (A, air, NO). L'étude des spectres du plomb dans l'air et dans l'hydrogène confirme le renforcement des raies d'étincelle dans l'hydrogène.

Le remplacement d'un gaz par un autre gaz à coefficient plus élevé correspond à la formation d'un nombre total d'ions plus grand pour le second gaz que pour le premier et par suite à un courant plus intense et à un caractère d'arc plus prononcé. De plus l'absence de raies dans l'hydrogène, pour le fer et le tungstène, permet de préciser le rôle important du gaz dans l'émission des raies du métal et confirme en particulier que le métal est introduit dans la décharge par le bombardement de l'électrode par les ions gazeux. A un faible coefficient spécifique d'ionisation correspond la formation d'une quantité d'ions insuffisante pour que la quantité de métal arraché soit décelable par ses raies. La faible pulvérisation cathodique dans l'hydrogène se traduit par un temps de pose plus grand que dans l'air (six fois pour le plomb) pour l'obtention de deux spectres d'intensités comparables (Cd, Sn, Zn, Al). La plus grande désintégration dans l'air que dans l'hydrogène est encore confirmée par l'affaiblissement apparent des raies d'arc de grande sensibilité par rapport aux raies d'arc moins sensibles sur le spectre pris dans l'air, l'affaiblissement est dû à l'absorption des raies ultimes par les vapeurs froides du métal plus abondantes dans l'air que dans l'hydrogène. La faible pulvérisation dans l'hydrogène a d'ailleurs été constatée directement puisque l'efficacité des ions gazeux dans la destruction d'une cathode de tungstène croît dans l'ordre : H_2, He, Ne—He, Hg, A [4].

Les métaux ont été classés d'après la vitesse de pulvérisation dans l'argon [5] et dans l'hydrogène [6]. Cependant l'étude de l'intensité des raies ou l'absence de raies ne peut conduire à la même classification des métaux que la vitesse de pulvérisation cathodique car interviennent *a*. la sensibilité propre de chaque métal; *b*. l'élévation locale de température par le bombardement ionique (il peut se produire une fusion locale et par suite un renforcement considérable de la pulvérisation pour les métaux à bas point de fusion); *c*. l'effet photoélectrique; *d*. la réaction du métal pulvérisé sur le gaz (formation d'un brouillard blanc avec le magnésium dans l'air; les spectres du magnésium dans l'hydrogène et dans l'air sont sensiblement les mêmes).

---

(1) J. T. TATE et SMITH, *Phys. Rev.*, 23, 1924, p. 450.

(2) F. L. ARNOT, *Collision Process in Gases*, p. 40.

(3) LAPORTE, *Décharge électrique*, p. 19.

(4) *Research Staff of the General Electric Company*, *Phil. Mag.*, 45, 1923, p. 98.

(5) BLECHSMIDT, *Ann. Physik*, 81, 1926, p. 999.

(6) GÜNTHERSCHULZE, *Z. Physik*, 38, 1926, p. 575.

D'autre part Milbourn (7) qui opère dans l'air avec une autre source que l'étincelle de Tesla trouve que pour la plupart des métaux la volatilisation est effectuée plus rapidement lorsque l'échantillon est la cathode ce qui semble confirmer l'importance de la pulvérisation cathodique.

Enfin la pulvérisation cathodique permet d'expliquer l'influence de l'état physicochimique d'un élément sur son spectre optique (fer et sulfure de fer) (8).

En résumé le caractère de la décharge de Tesla dépend non seulement des caractéristiques du circuit et de la nature des électrodes, mais de la nature des gaz entre les deux électrodes. Celle-ci a une double influence, d'une part par la valeur du coefficient spécifique d'ionisation (à une valeur élevée correspond un caractère d'arc marqué) et d'autre part par l'efficacité de destruction de l'électrode par les ions gazeux (pulvérisation cathodique). D'ailleurs l'efficacité de destruction des ions est d'autant plus grande que le nombre total d'ions qui frappent l'électrode est plus grand, c'est-à-dire que le coefficient d'ionisation spécifique a une valeur plus élevée.

Un Mémoire détaillé paraîtra dans un autre périodique.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des corrélations angulaires $\alpha-\gamma$ dans* $^{230}Th(Io)$. II. *Interprétation des résultats.* Note (*) de Mme **Pierrette Benoist** et MM. **Jean Teillac**, **Georges Valladas** et **Paul Falk-Vairant**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Les résultats obtenus (1) dans l'étude des corrélations angulaires $\alpha-\gamma$ dans l'ionium s'interprètent théoriquement si l'on admet que les niveaux excités de 67,8 keV et de 210 keV du ^{226}Ra ont les spins 2 et 4 et la parité +, que ce sont des niveaux de rotation, et que les corrélations sont atténuées par le couplage du moment quadrupolaire du noyau dans l'état intermédiaire avec les champs électriques environnants.

Les fonctions de corrélation déduites des résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés (1) sont les suivantes :

1° Pour le rayonnement γ de 67,8 keV ($\alpha_1-\gamma_1$) :

$$W_1(\theta) = 1 + 0{,}300 P_2(\cos\theta) - 0{,}872 P_4(\cos\theta).$$

2° Pour le rayonnement γ de 142 keV ($\alpha_2-\gamma_2$) :

$$W_2(\theta) = 1 + 0{,}355 P_2(\cos\theta) - 0{,}202 P_4(\cos\theta).$$

(7) Milbourn, *Spectrochimica Acta*, 5, 1953, p. 483-490.

(8) Triché, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1659.

(*) Séance du 5 avril 1954.

(1) P. Falk-Vairant, J. Teillac, G. Valladas et P. Benoist, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1409.

Lorsqu'on corrige ces fonctions pour éliminer les influences de la largeur finie des canaux, de la dimension finie de la source et de l'angle solide d'ouverture du scintillateur on obtient

$$W'_1(\theta) = 1 + 0{,}338\,P_2(\cos\theta) - 0{,}969\,P_4(\cos\theta),$$
$$W'_2(\theta) = 1 + 0{,}375\,P_2(\cos\theta) - 0{,}225\,P_4(\cos\theta).$$

Les différents travaux sur I_0 (²) ont permis d'attribuer au niveau excité de 67,8 keV le spin 2 et la parité + [nature du rayonnement γ : E(2)]; la forme théorique de la fonction de corrélation pour la cascade $\alpha_1 - \gamma_1$ devrait donc être celle correspondant aux spins 0^+, 2^+, 0^+ soit (³).

$$W_1^{th}(\theta) = 1 + 0{,}714\,P_2(\cos\theta) - 1{,}714\,P_4(\cos\theta).$$

Pour la cascade $\alpha_2 - \gamma_2$ on connaît seulement les spins des états initial et final; le spin J de l'état à 210 keV n'ayant pas été déterminé. Cependant on peut, d'après l'ordre de grandeur du coefficient de conversion (⁴), penser que le rayonnement de 142 keV est soit un E(2) soit un M(1), soit un mélange M(1) + E(2); ce qui limite les valeurs possibles de J à $J = 4^+$ ou $J = 2^+$. La fonction déterminée expérimentalement $W'_2(\theta)$ est compatible soit avec les spins 0^+, 4^+, 2^+, soit 0^+, 2^+, 2^+. Le rayonnement de 142 keV serait un E(2) dans le premier cas, et un mélange M(1) + E(2) avec un poids statistique pour E(2) égal ou supérieur à celui de M(1) dans le deuxième cas. Nous avons admis la première possibilité 0^+, 4^+, 2^+ qui permet une interprétation théorique satisfaisante de l'ensemble des résultats. Dans ces conditions la fonction de corrélation théorique pour $\alpha_2 - \gamma_2$ devrait être

$$W_2^{th}(\theta) = 1 + 0{,}510\,P_2(\cos\theta) - 0{,}367\,P_4(\cos\theta).$$

On remarque qu'il est nécessaire d'introduire dans les expressions théoriques des facteurs d'atténuation G_2 et G_4 qui multiplient les coefficients des polynômes de Legendre P_2 et P_4 pour retrouver les corrélations expérimentales $W'_1(\theta)$ et $W'_2(\theta)$, on obtient ainsi :

pour $\alpha_1 - \gamma_1$: $G_2 = 0{,}47$, $G_4 = 0{,}57$;
pour $\alpha_2 - \gamma_2$: $G_2 = 0{,}74$, $G_4 = 0{,}61$.

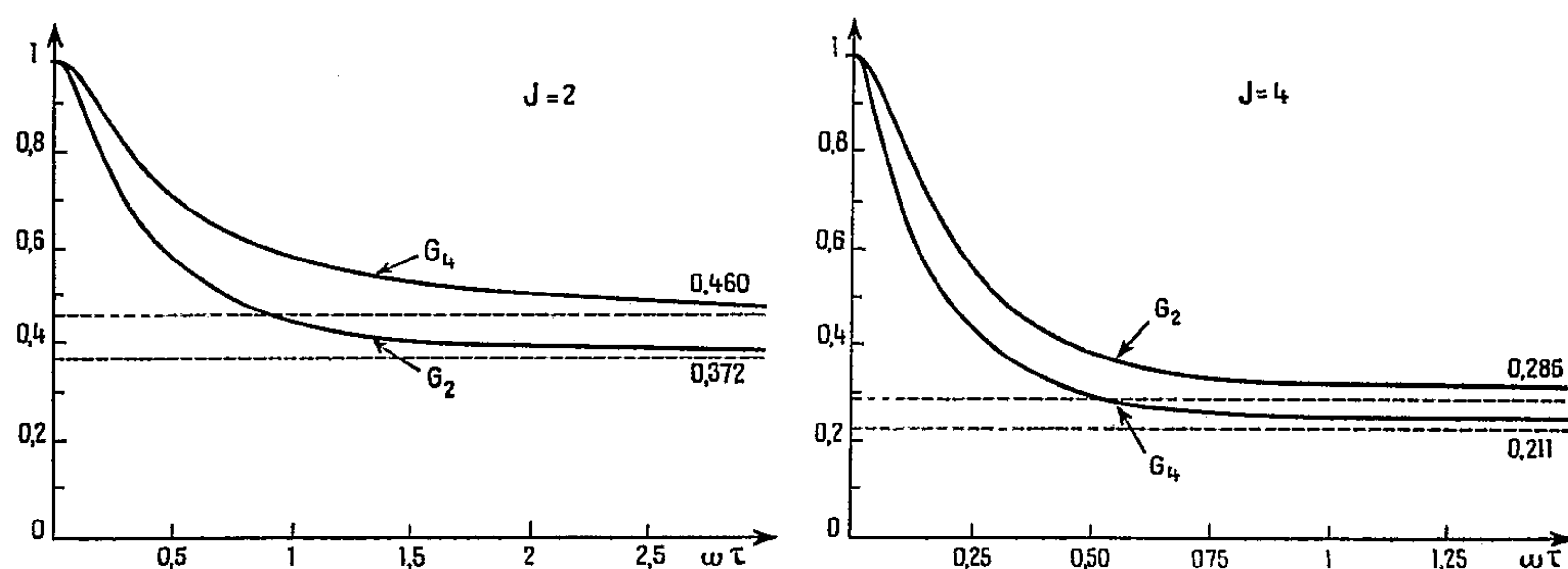
On peut penser que cette atténuation de la corrélation est due au couplage du moment quadrupolaire du noyau dans l'état intermédiaire avec les champs extérieurs. En effet les coefficients G calculés théoriquement (⁵) dépendent du

(²) S. Rosenblum et M. Valadares, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2359.
(³) L. C. Biedenharn et M. E. Rose, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 729.
(⁴) Rosenblum, Valadares, Communication privée.
(⁵) A. Abragam et R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 943.

paramètre $\omega\tau$ où

$$\omega \sim \frac{Q}{J(2J-1)}$$

τ, Q et J étant respectivement la vie moyenne, le moment quadrupolaire et le spin de l'état intermédiaire. On a représenté sur la figure 1 la variation de G_2 et G_4 en fonction de $\omega\tau$ pour $J = 2$ et $J = 4$ respectivement, calculés dans l'hypothèse où le milieu environnant est assimilable à une poudre cristalline.



On constate que les valeurs obtenues expérimentalement pour G_2 et G_4 correspondent approximativement à une même valeur du paramètre $\omega\tau$:

$$(\omega\tau)_2 = 1 \quad \text{pour} \quad W'_1(\theta),$$
$$(\omega\tau)_4 = 0,13 \quad \text{pour} \quad W'_2(\theta).$$

ce qui confirme l'hypothèse des valeurs 2 et 4 des spins (parité +) des niveaux excités étudiés du 226Ra. Ce résultat est en accord avec l'idée de A. Bohr et B. R. Mottelson ([6]) selon laquelle ces niveaux seraient des niveaux de rotation. D'après ([6]) on peut aussi calculer indépendamment $\omega\tau$:

$$\omega\tau \sim \frac{2J+1}{J(J-1)(2J+3)} \frac{1}{E^5} \frac{1}{1+\alpha},$$

où α et E sont respectivement les coefficients de conversion et les énergies des rayonnements γ. On trouve ainsi pour le rapport

$$\frac{(\omega\tau)_4}{(\omega\tau)_2} = 0,11 \pm 0,04.$$

Ce résultat théorique est en accord avec la valeur $[(\omega\tau)_4/(\omega\tau)_2] = 0,13$ déduite des valeurs expérimentales de G_2 et G_4.

([6]) *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 27, n° 6, 1953.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'apparition d'un type particulier de microstructure superficielle dans un alliage nickel-chrome soumis à une réaction d'oxydation sélective.* Note (*) de MM. **Jacques Benard** et **Jean Moreau**, transmise par M. Albert Portevin.

Au cours d'une étude approfondie de l'oxydation sélective d'un alliage nickel-chrome à faible teneur en chrome par des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau, nous avons été amenés à observer pour certaines compositions particulières de l'atmosphère et à certaines températures, des modifications imprévues de l'état de surface du métal, que nous nous proposons de décrire et d'expliquer dans cette Note.

L'alliage (4,6 % Cr) a été préparé par fusion au four à induction sous argon, de nickel et de chrome de très haute pureté. L'ensemble des impuretés dosées (Al, Co, Mg, Mn, Si, C) n'excède pas 0,025 %. Après pilonnage et laminage, on obtient des plaquettes d'épaisseur variant de 30 à 50/100e de millimètre. Un soin particulier a été apporté à la préparation de la surface : polissage à l'émeri suivi d'un polissage électrolytique dans un bain phosphoglycérique et enfin chauffage de plusieurs heures à 1 200° dans l'hydrogène pur et sec. A la suite de ces traitements, la surface présente au microscope un aspect spéculaire et seuls les joints des grains apparaissent sous forme de sillons très faiblement marqués.

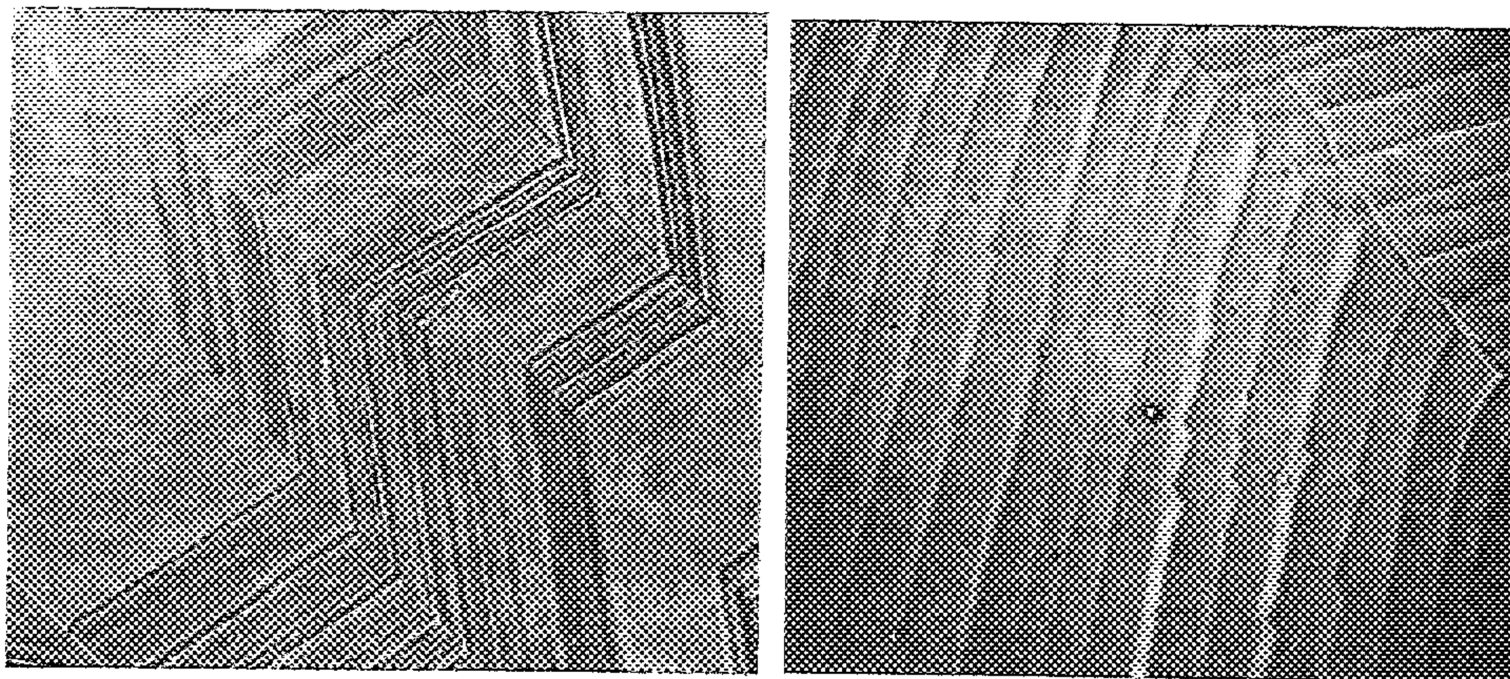
Lorsqu'une surface ainsi préparée est portée à 1 200° en présence d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau dont le rapport p_{H_2O}/p_{H_2} est compris entre $3,20.10^{-2}$ et $4,30.10^{-2}$, elle se recouvre en quelques instants d'une couche continue et légèrement granuleuse d'oxyde Cr_2O_3. Lorsque le traitement oxydant se poursuit, la couche précédente tend à se rassembler en certains points de la préparation, laissant apparaître de larges étendues de métal sur lesquelles subsiste un film d'oxyde pratiquement invisible au microscope mais identifiable par la diffraction électronique. On constate en outre que le métal ainsi mis à nu est sillonné de stries parallèles dont la direction est en relation évidente avec l'orientation du réseau cristallin (*fig.* 1 *a*). En général chaque cristal ne présente qu'une seule famille de stries qui correspondent aux intersections d'une famille de plans (111) avec la surface libre. Un examen au microscope électronique (grossissement 2 500) montre qu'il s'agit de véritables figures en relief et que les stries résultent d'une alternance de lignes de crêtes et de sillons correspondant à des dénivellations de quelques dixièmes de micron (*fig.* 1 *b*).

Lorsqu'une surface présentant cet aspect est portée à 1 200° dans l'hydrogène ou dans l'argon rigoureusement purifiés, les stries disparaissent et la surface reprend son aspect spéculaire initial. Elles réapparaissent suivant les mêmes

(*) Séance du 12 avril 1954.

directions sinon strictement aux mêmes emplacements à la suite d'un nouveau traitement oxydant.

Nous pensons pouvoir proposer de ces phénomènes l'explication suivante : l'oxydation sélective du chrome contenu dans l'alliage a pour effet de soustraire de la phase métallique les atomes de chrome voisins de la surface. Du fait de la



1 *a*. 1 *b*.

température élevée, les lacunes ainsi créées dans le réseau se trouvent peu à peu comblées par des atomes de nickel et la surface du métal tend à acquérir à la faveur de cette migration un profil d'équilibre correspondant à la juxtaposition d'éléments de surface constitués par les plans dont l'énergie libre superficielle est minimum. Un tel profil est vraisemblablement instable dans le cas d'une surface métallique rigoureusement nue, par suite de la tension superficielle élevée de celle-ci. Par contre, lorsque le métal est recouvert d'un film d'oxyde mince et adhérent, cette tension superficielle se trouve remplacée par une tension interfaciale métal-oxyde bien inférieure, et les reliefs se trouvent stabilisés.

On s'explique ainsi pourquoi le traitement dans l'hydrogène (qui réduit le film d'oxyde) ou dans l'argon (qui provoque sa coalescence) entraîne la disparition des reliefs et le retour à l'aspect spéculaire. On notera que cette interprétation n'exige nullement que la variation de la tension superficielle du métal à la suite de l'oxydation soit différente suivant les indices cristallographiques des éléments de surface apparents.

Ces faits sont à rapprocher d'observations analogues faites par différents auteurs sur le cuivre ([1]), ([2]) et sur l'argent ([3]), ([4]). La similitude des conditions

---

([1]) Elam, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1936, p. 1604.

([2]) Gwathmey et Benton, *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 431 et 569.

([3]) Rosenhain et Ewen, *J. Inst. Métals*, 8, 1912, p. 149.

([4]) Chalmers, King et Shuttleworth, *Proc. Roy. Soc.*, A 193, 1948, p. 465.

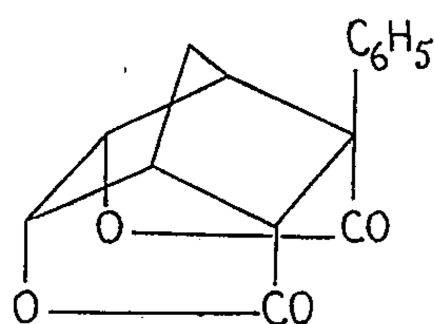
dans lesquelles les stries peuvent apparaître (milieu faiblement oxydant) ou diparaître (milieu neutre ou réducteur) dans tous ces cas est trop frappante pour qu'on ne soit pas tenté de leur attribuer une origine identique. Des expériences complémentaires seront cependant nécessaires avant de décider si l'explication que nous proposons pour les alliages Ni-Cr peut être étendue aux exemples antérieurement signalés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la règle d'orientation d'Alder.* Note de MM. **Max Mousseron, François Winternitz** et **Georges Rouzier**, présentée par M. Marcel Delépine.

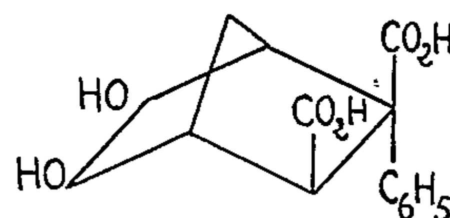
Selon la règle d'Alder, une addition diénique s'effectue suivant le maximum d'accumulation des doubles liaisons du diène et du diènophile déterminant ainsi la formation préférentielle d'un des isomères *endo* ou *exo* (1).

L'étude des produits de l'addition du cyclopentadiène à l'anhydride phénylmaleique (2) permet de conclure à l'existence d'un mélange de deux isomères *endo* et *exo*, inséparables par cristallisation.

L'action du brome en solution chloroformique sur le mélange des diacides conduit à un diacide dibromé et à une bromolactone acide, F 173-176°, isolée quantitativement (30 %) qui, par hydrolyse par la potasse alcoolique à 25 % et acidification, donne une dilactone (A), F 224-25°, correspondant à l'isomère *endo-cis*. L'isomère *exo-cis* conduit à un diacide diol (B).



A



B

Les diacides *endo* et *exo* existent donc dans le mélange initial dans les proportions respectives de 30 et 70 % environ.

Cette étude corrobore celle déjà effectuée (3) dans le but d'apporter une confirmation de la règle d'Alder relative au « schéma d'orientation ». L'orientation stéréochimique de ces réactions peut être prévue qualitativement (4) par construction à l'échelle des schémas d'orientation (I et II) correspondant respectivement aux isomères *exo* et *endo*.

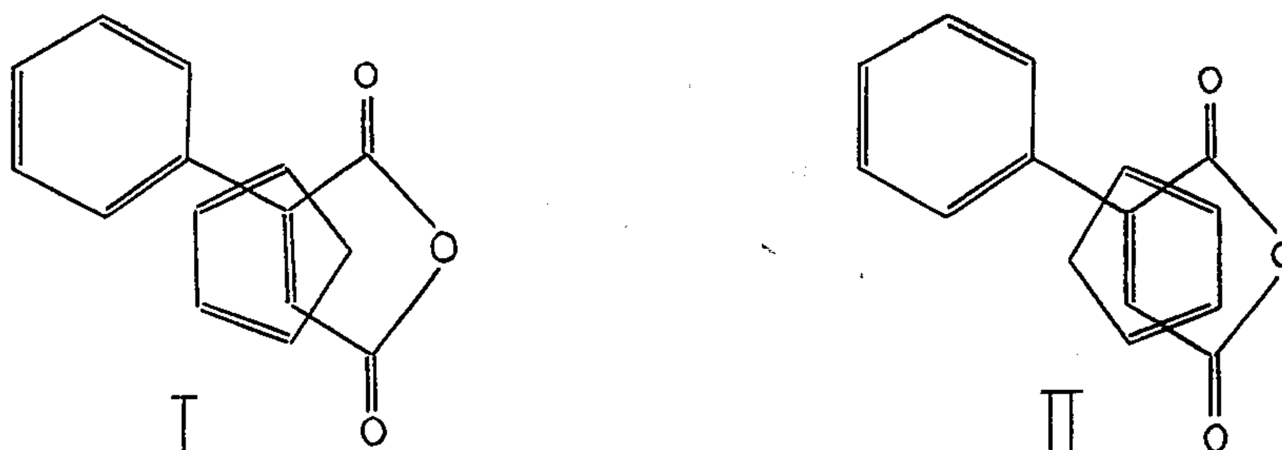
(1) Alder, *Ann. Chem.*, 571, 1951, p. 157.

(2) Miller et Mann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1484.

(3) Mousseron, Winternitz et Rouzier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1529.

(4) E. Butz et L. Butz, *J. Org. Chem.*, 7, 1942, p. 199.

En mesurant pour chacun des schémas les distances entre les doubles liaisons du diène et celles du diénophile, quelle que soit leur nature, l'accumulation maximum se traduit par la plus petite somme de ces distances.



Cependant, les valeurs D_1 et D_2 relatives aux schémas (I) et (II) qui représentent les sommes des distances entre doubles liaisons, ne permettent pas de conclure à la formation unique d'un seul des isomères ou à celle d'un mélange. Faisant alors intervenir la quantité $1/D = C$ représentant directement l'accumulation en doubles liaisons et ensuite le rapport

$$\frac{C_1}{C_1 + C_2} = \frac{D_2}{D_1 + D_2} = X_1,$$

exprimant pour le schéma (I), par exemple, l'accumulation relative, nous avons posé que le pourcentage T_1 en isomère 1 devait être une fonction de X_1 :

$$T_1 = f(X_1).$$

Une relation linéaire, $T = aX + b$ convient, dont les termes constants ont pu être déterminés en se référant à une réaction qui, avec une accumulation relative minimum, donne un rendement de 100 % en l'un des deux isomères. La réaction choisie, comme pouvant remplir approximativement ces conditions, est l'addition du cyclopentadiène à l'anhydride maléique; ce qui nous a conduit à la formule empirique : $T = 757X - 328$.

Les prévisions établies par application de cette formule aux réactions étudiées par nous et à quelques exemples de la littérature concordent avec les données expérimentales.

Réactions.	Auteurs.	T calculé (%).	T expérimental (%).
Acide benzoylacrylique-cyclopentadiène.....	Nous	$T_1 = 61$ (*exo*)	60
Acide cinnamique-cyclopentadiène.........	»	$T_1 = 80$ »	85
Anhydride phénylmaléique-cyclopentadiène.	»	$T_1 = 70$ »	70
Anhydride maléique-diméthylfulvène.......	Alder	$T_1 = 56$ »	60
Acétoxytoluquinone-cyclohexadiène........	Butz	$T_1 = 35$ »	39
		$T_2 = 42$ »	55
		$T_3 = 5$ »	0
		$T_4 = 18$ »	6

Ces résultats satisfaisants obtenus à partir d'une formule empirique établie en exprimant simplement la règle d'Alder, en constituent une vérification et représentent, en outre, un moyen de prévoir l'*ordre de grandeur* des proportions des isomères susceptibles de se former au cours de réactions diéniques du type étudié.

GÉOLOGIE. — *Sur l'origine des Serpentines de la Région de Sainte-Marie-aux-Mines (Haut-Rhin).* Note de MM. **Marcel Roubault** et **Gérard Sadran**, présentée par M. Charles Jacob.

L'importance que prend, en pétrographie, le problème des serpentines nous a amené à reconsidérer les interprétations fournies jusqu'à ce jour sur l'origine des serpentines des Vosges et tout particulièrement de celles situées dans les formations gneissiques de Sainte-Marie-aux-Mines.

Les principales observations nouvelles faites à ce sujet sont les suivantes :

Sur le flanc Nord du massif du Brezouard dans la vallée de la petite Liépvre et dans celle du Rauenthal, les serpentines apparaissent en pointements ou en lentilles de dimensions variables et souvent très réduites, aussi bien dans les formations acides (« Leptinites » à grenat) que dans les zones de cipolins. Elles sont encore fréquentes au voisinage des massifs importants d'amphibolite.

Les « Leptinites » à grenat passent progressivement à des bancs ou amandes verdâtres qui peuvent n'avoir parfois que quelques centimètres d'épaisseur. Ces dernières sont essentiellement formées de chlorite et de serpentine et contiennent une quantité plus ou moins importante d'éléments quartzofeldspathiques. Les passées verdâtres semblent augmenter au voisinage des lentilles de serpentines massives.

Les cipolins à minéraux contiennent des lits ou des amandes essentiellement formés de serpentine qui peut elle-même englober ou non des vestiges de ces mêmes minéraux. On peut y observer de même des plages lenticulaires dans lesquelles des minéraux essentiellement magnésiens occupent une disposition zonaire. Ces plages sont alors partiellement constituées de serpentine et d'amphibolite.

Dans certaines formations pegmatitiques connues dans les cipolins, on peut constater le passage des feldspaths à la serpentine. La serpentine remplace progressivement les cristaux de feldspaths dont elle conserve pendant un certain temps les formes extérieures.

Il existe, déjà cités par J. Jung (¹), des massifs de serpentine contenant, en amas ou en lits, des vestiges amphiboliques dans lesquels l'amphibole appartient au groupe des edenites. D'après les caractères optiques, les amphiboles localisées dans les cipolins et celles de certains gisements d'amphibolites appartiennent au même groupe.

Il peut exister, autour des serpentines, aussi bien dans les « Leptinites » que dans les cipolins, des zones de bordures claires formées soit de calcite pure dans un cas, soit de quartz associé à quelques rares plages de feldspaths, de chlorite et de serpentine dans l'autre.

Au total, les observations faites montrent qu'il peut y avoir passage direct des calcaires cristallins aux serpentines; qui plus est, celles-ci apparaissent aussi bien dans les gneiss que dans les cipolins ou les amphibolites.

(¹) *Mém. Carte Géol. Alsace-Lorraine*, n° 2, 1928, p. 190.

Étant donnés l'existence des termes de passage, les modes de gisement et les dimensions souvent réduites de ces amas, les serpentines ne peuvent logiquement provenir ni d'intrusions magmatiques directes, suivant l'hypothèse émise antérieurement par J. Jung (*loc. cit.*), ni de transformations analogues à celles décrites par Michel Longchambon ([2]) dans les Pyrénées. De même, et tout en nous orientant vers l'idée de transformations métamorphiques, nous ne pensons pas que l'hypothèse présentée par l'un de nous (M. R.) ([3]) pour la Kabylie de Collo puisse s'étendre aux Vosges hercyniennes, qui correspondent à une zone de métamorphisme nettement plus profonde. Il nous a paru plus conforme aux faits, de considérer dans ce cas les serpentines comme résultant de la concentration, dans des zones privilégiées, de certains éléments chassés par le métamorphisme des séries calcaires et silicoalumineuses [sortes de « reins d'accumulation » selon l'expression de P. Lapadu-Hargues ([4])].

La disposition lenticulaire, indéniable sur le terrain, pourrait correspondre à la concentration de ces éléments dans une formation sédentaire peut être préalablement « boudinée ».

Cette diposition lenticulaire et l'alignement des plages dans les formations cristallophylliennes soulèvent, dans le cadre de l'hypothèse magmatique, des objections du même genre que celles qui ont été soulevées dans le cas des roches acides, à propos du phénomène dit de l' « injection lit par lit ». Par contre, elles constituent un argument en faveur de l'origine métamorphique telle que nous la proposons.

GÉOLOGIE. — *Sur la constitution du Précambrien inférieur et moyen guyanais.* Note de M. **Boris Choubert**, présentée par M. Paul Fallot.

En 1949, nous avons donné un aperçu de la géologie et de la pétrographie de la Guyane ([1]) dont la particularité est d'être constituée par des terrains métamorphiques et cristallins appartenant sans doute au Précambrien, recouverts au Nord par le Quaternaire marin. Les observations géologiques effectuées postérieurement, soit à la faveur de recherches minières, soit en établissant la première feuille au 1/100000e, permettent de compléter le schéma présenté à cette époque.

Comme dans tous les pays antécambriens, les subdivisions que nous venons d'établir sont basées sur des caractères structuraux, tectoniques, lithologiques, et également sur les phases de volcanisme et d'activité magmatique.

([2]) *Bull. Ser. Carte Géol. Fr.*, 21, 1910-1911, p. 323-391.

([3]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2032.

([4]) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 19, 1949, p. 89-110.

([1]) B. Choubert, *Géologie et pétrographie de la Guyane française*, O. R. S. O. M., Paris, 1949.

Ces régions sont couvertes d'une dense forêt équatoriale et d'épaisses formations superficielles résultant de la décomposition des roches, les affleurements n'existant pratiquement que dans les lits des cours d'eau. Dans nos recherches, que ces conditions particulières rendent difficiles, les photographies aériennes prises par l'Institut géographique national se sont révélées d'un grand secours. Leur étude permet de distinguer les grands ensembles géologiques : les essences d'arbres varient, en effet, en fonction de la nature du sol, qui dépend elle-même du sous-sol. Par ailleurs les formes d'érosion, bien visibles sur les photographies aériennes, diffèrent suivant les séries.

Dans les limites de la feuille de Cayenne, on peut aujourd'hui subdiviser le Précambrien guyanais en trois systèmes : système de l'île de Cayenne (Précambrien inférieur); système de Paramaca (Précambrien moyen); système de l'Orapu (Précambrien supérieur).

1° *Système de l'Ile de Cayenne.* — D'origine sédimentaire, les séries qui le composent sont les plus anciennes actuellement connues en Guyane. Elles sont formées d'amphibolites compactes à grain fin et contenant parfois des grenats, de quartzites cristallins à pyroxène ou amphybole, de cornéennes à pyroxène, d'amphibolites feldspathiques à pyroxène et biotite.

Ces roches sont particulièrement bien représentées dans le massif du Grand Matoury. Elles sont traversées par des gabbros, des diorites et des anorthosites. L'ensemble, fortement granitisé par endroits, passe à des migmatites formant des affleurements continus sur la côte nord et est (Bourda) de l'Ile de Cayenne, où existent aussi des gneiss feldspathisés. Les plissements sont orientés Nord Est-Sud Ouest à l'Ouest, et Est-Ouest à l'Est. Les pendages, très redressés à l'Ouest, sont plus faibles vers l'Est et principalement dirigés vers le Sud.

Les granites qui traversent ce système sont insuffisamment connus du point de vue physicochimique. Toutefois, l'étude des migmatites amène à constater l'existence de plusieurs venues.

Le système se compose, semble-t-il, de plusieurs séries qui ne sont pas encore nettement individualisées. Outre les roches énumérées ci-dessus, il contient des niveaux calcaires, à en juger d'après les enclaves calciques riches en minéraux de métamorphisme (wernérite, sphène, diopside, etc.) observées dans certains granites.

2° *Système de Paramaca.* — Les terrains qui le composent apparaissent vers le Sud-Est de la feuille et forment les montagnes de Roura et de Kaw, ainsi que la région accidentée située entre les rivières Comté et Orapu. Ils comprennent des chloritoschistes, des talcschistes, des micacites, des schistes micacés, des roches détritiques, des quartzites et des dolomies.

Ils sont, de plus, traversés par de puissantes venues éruptives : gabbros, diorites, pyroxénolites, et également de roches ultrabasiques transformées en serpentines et en talc. Des coulées de laves — andésites, basaltes et rhyolites,

accompagnés de cinérites et de brèches volcaniques — leur sont associées. Il semble que les éruptions se soient succédées pendant une assez longue période. Les types andésitiques et rhyolitiques dominent.

La série de Paramaca est plissée et traversée par des granites calco-alcalins qui occupent de vastes superficies. Ceux-ci forment de larges zones de migmatites, qui n'apparaissent pas sur la feuille de Cayenne, mais existent en d'autres régions de la Guyane (bassin de la Sinnamary; rivière Leblond).

Dans les montagnes de Kaw, où les observations sont particulièrement difficiles à cause de la rareté des affleurements, existe une bande de terrains de direction Ouest Nord-Ouest-Est Sud-Est, contenant des roches dolomitiques, des quartzites tectonisés et recristallisés, des schistes argileux avec horizons d'hématite, des quartzites rubanés à hématite et des conglomérats plus ou moins bréchoïdes. Ces ensembles sont comparables à ceux qui ont été décrits au Brésil dans les séries de Minas et d'Itacolumi.

La présence de conglomérats et la direction des plissements font penser qu'une fraction de ces terrains appartient peut-être au groupe suivant. Il est important de signaler dans cette série des niveaux de minerai de fer ayant tous les caractères des itabirites brésiliennes.

PÉTROGRAPHIE. — *Remarques sur les faciès de métamorphisme.* Note (*) de M. **René Perrin**, présentée par M. Charles Jacob.

P. Eskola ([1]) s'appuyant sur des conceptions théoriques de V. M. Goldschmidt ([2]), a introduit la notion des faciès de métamorphisme; la classification en green schist, épidote, amphibolite, amphibolite et granulite, faciès caractérisant des zones de plus en plus profondes, a acquis droit de cité. Elle a été approfondie par H. Ramberg ([3]).

Les bases de cette conception sont que l'équilibre chimique entre minéraux est réalisé dans les terrains métamorphiques, et que les assemblages minéraux ont été déterminés par les conditions de température et pression (P, T) atteintes. P représente la pression hydrostatique liée à la profondeur. Ces idées conduisent les auteurs à formuler de nombreuses réactions d'équilibre réversible entre les divers minéraux, comme par exemple : grenat + cyanite $\rightleftharpoons$ cordiérite, réactions influencées par P et T, d'où une tendance à faire de certains minéraux de véritables indicateurs de P et T, et l'on cherche à déterminer les températures et pressions

(*) Séance du 12 avril 1954.

([1]) *Norsk, Geol. Tids.*, 6, 1921, p. 143.

([2]) *I, Mat. naturv. Kl. Kristiana*, n° 11, 1911.

([3]) *The origin of metamorphic and metasomatic rocks*, The University of Chicago Press, 1952.

limites de leur stabilité afin d'obtenir des thermomètres et baromètres géologiques.

Il y a une part importante de vérité dans cette conception qui est souvent conforme à l'observation, mais celle-ci montre cependant, dans des cas précis, la coexistence à très faible distance de divers faciès. Par exemple, au Lac de la Girotte (Savoie), on observe non seulement le passage en quelques mètres, dans une série de faible épaisseur, de schistes cristallins à chlorite et séricite à des roches à épidote et amphibole, mais aussi l'intercalation au sein de celles-ci de bancs de faciès green schist. Les conditions de pression hydrostatique et de température n'ont pu être différentes à quelques mètres de distance. La règle théorique est donc trop absolue. Il semble qu'il est à cela différentes raisons.

1° L'équilibre chimique entre minéraux n'a pas toujours été atteint; certains faits le montrent, comme l'existence de cristaux incomplètement transformés, la présence, au contact de strates différentes, de « zones de réactions » d'épaisseurs faibles, etc.

De façon générale, l'application des lois de Le Châtelier veut que la difficulté de déformation des bâtis de terrains s'oppose à l'établissement de l'équilibre chimique si celui-ci tend à entraîner des variations de volume importantes; il s'établit un compromis entre une « action » de moteur chimique et une « réaction » d'ordre mécanique, et l'on ne peut affirmer que l'équilibre soit toujours atteint.

2° La validité des équations d'équilibre entre minéraux suppose que les minéraux réagissant soient réunis dans la zone considérée à même P et T, c'est-à-dire que n'interviennent que des diffusions à courte distance. On sait qu'il n'en est point ainsi et qu'il y a transport de substances à longue distance.

Pour expliquer ces transports, Ramberg, à son tour, considère comme un processus important de genèse des roches les « long distance diffusion through solid rocks » que j'ai envisagées en 1934 ([4]), et que M. Roubault et moi avons depuis sans cesse considérées comme essentielles. Ces diffusions dans une écorce, que la géophysique semble montrer être cristalline jusqu'à de grandes profondeurs, supposent la tendance à l'établissement d'un équilibre chimique entre des minéraux soumis à des conditions de P et T différentes, équilibre qui n'est pas le même que l'équilibre entre les mêmes minéraux soumis à des conditions de P et T identiques.

3° La théorie des faciès admet que la pression P est en chaque point la pression hydrostatique. Ceci suppose que les roches puissent être toujours assimilées à des liquides, ce qui est démenti par de nombreux faits, même en profondeur : existence de cavités miarolithiques, de géodes, séismes à

([4]) R. PERRIN, *Annales des Mines*, septembre 1934.

épicentres profonds, fissurations ouvrant la voie aux laves. Lors des déformations corrélatives au métamorphisme, certaines parties de terrains sont mises en tension, d'autres en compression, sans qu'il y ait, comme dans un liquide, égalisation immédiate des pressions, et les possibilités de développement de mêmes minéraux sont inégales d'un point à l'autre, ce que confirme l'observation.

4° La naissance et la croissance d'un minéral dans une roche solide, ne correspondent pas automatiquement, comme le souligne après nous Ramberg, au remplacement, volume pour volume *stricto sensu*; en l'absence d'une transmission hydrostatique, le développement de ces cristaux engendre des variations localisées de pressions pouvant être importantes, dans un sens ou dans l'autre, selon que le nouveau minéral occupe un volume plus grand ou moins grand que les minéraux préexistants qu'il remplace.

5° Des dégagements locaux de chaleur peuvent se produire dans des zones de friction, ou du fait de l'exothermie des réactions chimiques; la chaleur dégagée par celle-ci peut conduire jusqu'au volcanisme, comme j'en ai fait l'hypothèse sous forme générale (5), et Ramberg pour des cas particuliers.

Pour toutes ces raisons, on ne peut affirmer que la pression et la température atteintes sont toujours fonction de la profondeur, ni que certains minéraux, caractérisant des faciès, puissent toujours servir de baromètre et de thermomètre, ce que montre bien l'exemple de la Girotte, qui est loin d'être isolé. Les faciès de métamorphisme de P. Eskola ne seraient donc qu'une intéressante approximation; de même que les zones de métamorphisme de Grubenmann ou d'isométamorphisme de J. Jung et M. Roques (6).

PALÉONTOLOGIE. — *Présence d'une microstructure du type* Acanthiné *chez des Tabulés dévoniens du Sud-Oranais :* Holacanthopora *nov. gen.* Note de Mlle **Dorothée Le Maître**, transmise par M. Gaston Delépine.

De nouvelles études sur des Tabulés dévoniens recueillis dans le Sud-Oranais m'ont permis de déceler des formes à microstructure non encore décrite et figurée. Cette Note a pour objet de faire connaître ces Polypiers, pour lesquels je propose le nom de *Holacanthopora*, l'espèce type étant *Holacanthopora fascialis* Le Maître, et la microstructure de ce nouveau genre.

1. Caractères généraux du genre *Holacanthopora* nov. gen. — Ce genre comprend des colonies de deux formes distinctes :

---

(5) R. Perrin, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 948.

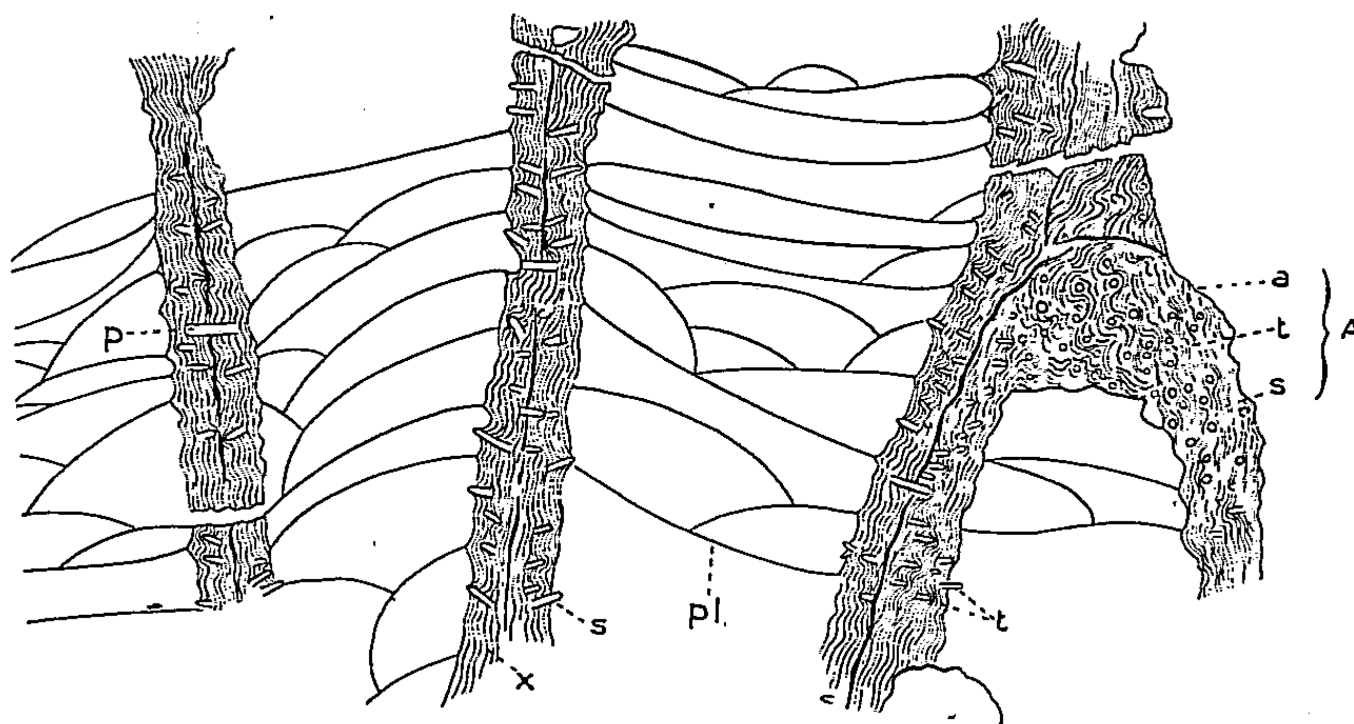
(6) *Revue des Sciences naturelles d'Auvergne*, 1, fasc. 4, 1936.

1° Colonies fasciculées de 27 à 76 mm de longueur, en forme de touffes, de bouquets, à polypiérites le plus souvent jointifs, se multipliant par gemmation latérale. L'épithèque épaisse, à grosses rides transversales, émet de courts processus de connexion entre les polypiérites voisins. Diamètre moyen des calices : 7 mm. Les parois calicinales portent des rides septales faites de granules et des pores disposés sans ordre apparent, à diamètre pouvant atteindre 0,26 mm.

Tels sont les caractères externes de *Holacanthopora fascialis*, l'espèce type, figurée antérieurement sous le nom de « *Michelinia* » (*Ethmoplax*) *fascialis* (¹).

2° D'autres colonies à microstructure identique à celle de *H. fascialis* en diffèrent cependant : ce sont des fragments de colonies cylindriques ou applaties, simples ou bifurquées, ne dépassant pas 7 mm de diamètre. Je considère ces colonies comme appartenant à une autre espèce que je désigne ici sous le nom de *Holacanthopora gracilis* sp. nov.

Ces colonies ont été recueillies dans la Saoura, et au Nord de l'Erg el Djemel, toutes dans l'*Eifélien inférieur*.



Coupe longitudinale de *Holacanthopora fascialis* Le Maître. — En A : coupe parallèle à la paroi; X : sclérenchyme lamellaire; p : pore mural; pl : planchers vésiculeux; S : épine septale trabéculaire; t : trabécule. (Gr. = 6.)

2. *Microstructure de H. fascialis*. — Je ne reviens pas ici sur les caractères des planchers et pores observés sur les coupes longitudinales et transversales de *H. fascialis* (²), mais seulement sur la microstructure.

En coupe longitudinale (figure) la paroi d'un polypiérite est formée : d'un axe interrompu ici et là par les pores (p).

Cet axe est flanqué intérieurement par du sclérenchyme dont l'épaisseur, à peu près constante dans une même colonie, est de l'ordre de 0,75 mm. Le sclérenchyme est fait de lamelles sinueuses, sensiblement parallèles entre elles, s'etendant le long de l'axe. Parmi ces lamelles apparaissent des trabécules indépendants (t) ayant la forme de minuscules bâtonnets qui se détachent nettement par leur teinte plus claire. Ceux-ci, perpendiculaires ou obliques aux lamelles de sclérenchyme, sont répartis sur plusieurs rangées parallèles; on en voit poindre à l'intérieur des polypiérites constituant ainsi des épines septales (s); leur diamètre est de 0,07 mm.

(¹) Le Maître, *Faune du Dévonien inférieur et moyen de la Saoura et des abords de l'Erg el Djemel*, 1952, pl. IV, fig. 3 à 6.

(²) Le Maître, *op. cit.*, p. 31, pl. IV, fig. 7 et 8.

Quand la coupe est tangentielle à la paroi, les sections de trabécules apparaissent sous forme de petits corpuscules arrondis, de teinte claire, disséminés dans le sclérenchyme lamellaire (*fig.* en *a*).

Les planchers vésiculeux très minces, ne montrent pas de structure spéciale. Néanmoins sur l'une de nos lames minces, l'un d'entre eux, plus épais, laisse voir du sclérenchyme fait de fibres paraissant disposées « en échelon » comme il en apparaît chez le Tétracoralliaire silurien : *Tryplasma primum* Hill.

En résumé, la microstructure murale du genre *Holacanthopora* consiste en trabécules du type *holacanthe* enrobés dans du sclérenchyme lamellaire. Chaque épine septale est formée par un seul holacanthe.

Cette structure encore inédite pour les Tabulés, est connue chez des Tétracoralliaires gothlandiens : *Acanthocyclus transiens* Hill, *Triplasma prismum* Hill et *Tryplasma flexuosum* Linné.

Étant donné l'intérêt que présente la microstructure des Coraux, l'importance qu'elle doit prendre au point de vue systématique, le fait d'avoir trouvé chez des Tabulés dévoniens, un type de structure de Tétracoralliaires, devait être signalé, tout en évitant d'en tirer des conclusions générales qui seraient encore prématurées.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Étude de la composition des sécrétions d'abiétinées : l'oléorésine de* Pinus leucodermis. Note de M. **René Lombard** et Mme **Bozica Rotovic**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons apporté divers perfectionnements à la méthode de caractérisation et de dosage des constituants des sécrétions d'abiétinées que l'un de nous a décrite antérieurement (1) et nous en faisons l'application à l'oléorésine du *Pinus leucodermis* (P. Heldreichii Christ var. leucodermis Antoine Markgraf).

L'essorage de l'oléorésine de *Pinus leucodermis* (I. A. 99,1) six mois après la récolte a donné 23 % de galipot G et 77 % d'un liquide homogène B (baume).

Le liquide B (I. A. 86,25) a été soumis à un entraînement à la vapeur qui a fourni 20,5 % d'essence E et 79,5 % d'une colophane molle C_b. La rectification de l'essence a donné quatre fractions :

	$É_{14}$.	d_4^{20}.	n_D^{20}.	$[\alpha]_j$.
E_a (21,5 %)	55 -60°	0,8598	1,4696	— 72,3°
E_b (25,4 %)	60,5-64°	0,8469	1,4713	— 91,3°
E_c (40,6 %)	64 -66°	0,8467	1,4724	— 103,56°
H_a (12,6 %)	–	0,9247	–	–

Les fractions E_b, E_c contiennent essentiellement du limonène caractérisé par son tétrabromure (F 104°) préparé selon la technique de Wallach améliorée

(1) Lombard, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 523 et 222, 1946, p. 237.

par Baeyer et Villiger ([2]); sa présence a été confirmée par spectrographie Raman (raies 1650-1680); la fraction E_a est un mélange de limonène et de pinène, ce dernier caractérisé par son nitrosochlorure (F 103°) préparé selon la technique de Rupe et Löffl ([3]); sa présence a été confirmée par spectrographie Raman (raie 1647).

La colophane molle C_b (I. A. 115,3), par distillation sous vide poussé, donne un distillat liquide H_b peu acide de densité 0,95 environ et une colophane dure C_{bd} (I. A. 177,5).

La nature des huiles H_a et H_b n'a pas été élucidée; elles s'apparentent évidemment à l'insaponifiable de la colophane.

En vue de préciser la nature des constituants acides de l'oléorésine de *P. leucodermis* on a d'abord étudié le galipot; sa courbe d'isomérisation chlorhydrique et son spectre d'absorption de la lumière ultraviolette montrent qu'il est comparable au galipot de *P. maritima* dont il possède manifestement les mêmes constituants, c'est-à-dire les acides abiétique, néoabiétique, lévopimarique, dextropimarique et isodextropimarique.

L'isomérisation chlorhydrique du galipot de *P. leucodermis* est caractérisée par $\alpha_i = -85°$, $\alpha_m = -8°$, $\alpha_t = -54°$ (notations de Lombard, *loc. cit.*); on en déduit la proportion d'acide lévopimarique $(\alpha_m - \alpha_i)/192$ soit 40 % ; le dosage par diénométrie, plus exact, a donné 37 %.

L'acide abiétique et l'acide néoabiétique sont dosés par spectrophotométrie dans l'ultraviolet (en solution alcoolique) en utilisant pour l'acide abiétique les coefficients d'extinction moléculaires suivants : $\varepsilon_{235} = 22\,000$, $\varepsilon_{240} = 22\,800$, $\varepsilon_{250} = 11\,000$ et pour l'acide néoabiétique les coefficients d'extinction moléculaires suivants : $\varepsilon_{235} = 18\,000$, $\varepsilon_{240} = 21\,000$, $\varepsilon_{250} = 24\,000$ ([4]).

Noter que l'absorption de l'acide lévopimarique et des autres constituants est négligeable à côté de celle des précédents, dans l'intervalle spectral considéré.

La spectrophotométrie donne, pour le galipot, les valeurs suivantes du coefficient d'extinction moléculaire : $\varepsilon_{235} = 6\,260$, $\varepsilon_{240} = 6\,640$, $\varepsilon_{250} = 6\,520$; à partir de ces données la loi de Lambert-Beer permet de calculer sa teneur en acide abiétique 11 % et sa teneur en acide néoabiétique 23 % ; sa teneur en acide lévopimarique étant de 37 %, il reste 29 % pour les acides dextropimarique et isodextropimarique. Dans l'état actuel de nos connaissances il ne semble guère possible de préciser la part qui revient à chacun.

On a ensuite étudié les acides totaux de l'oléorésine en les précipitant en bloc à l'état de sels de cyclohexylamine ([5]); leur étude spectrophotométrique

---

([2]) *Ann. der chem.*, 227, 1885, p. 277; *Ber. d. chem. Gesells*, 27, 1894, p. 448.

([3]) *Helv. chim. Acta*, 4, 1921, p. 149.

([4]) LOMBARD et FREY, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, M, p. 1021.

([5]) HARRIS et SANDERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 335.

a été faite directement sur le sel de cyclohexylamine qui est suffisamment soluble dans l'alcool absolu (on utilise des solutions à 15 mg/l). L'expérience montre qu'il y a à peu près identité entre les acides totaux et le galipot, ce qui n'était pas évident *a priori*.

Les résultats qui précèdent permettent d'établir comme suit la composition de l'oléorésine de *P. leucodermis* :

Pinène	2 %	Acide abiétique	6 %
Limonène	15 »	» néoabiétique	13 »
Huiles	27 »	» lévopimarique	21 »
		» dextropimarique et iso-dextropimarique	16 »

La méthode peut évidemment être généralisée.

STATISTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Autocorrélation d'un électrocardiogramme.* Note (*) de MM. **Alexandre Favre, Jean Gaviglio, Renaud Rinaldi, Marius Audier**, présentée par M. Maurice Roy.

Premières mesures d'autocorrélation d'électrocardiogramme. Comparaison avec la méthode classique d'analyse harmonique. La méthode pourra être employée pour mesurer la corrélation dans le temps entre deux grandeurs physiologiques.

A titre d'utilisation nouvelle de l'appareil de mesures statistiques de la corrélation dans le temps, que nous avons réalisé pour l'étude de la turbulence des fluides ([1]), nous avons effectué quelques mesures d'autocorrélation d'un électrocardiogramme.

Rappelons que l'appareil enregistre simultanément, sur rubans magnétiques, et reproduit avec un retard relatif T, les deux tensions électriques représentant les grandeurs à étudier, et mesure leur coefficient de corrélation dans le temps. Dans le cas particulier d'une seule grandeur, comparée à elle-même différée de T, on obtient le coefficient d'autocorrélation.

L'électrocardiogramme a été étudié comparativement, d'une part, par la méthode classique d'analyse harmonique d'un enregistrement photographique, et d'autre part, par mesure de l'autocorrélation d'un enregistrement magnétique. On sait que la transformation de Fourier de la courbe d'autocorrélation permet d'obtenir le spectre correspondant en énergie.

(*) Séance du 12 avril 1954.

([1]) A. Favre, *VIe Congr. Intern. Mécan. Appl.*, Paris, 1946; *VIIe Congr. Intern. Mécan. Appl.*, Londres, 1948; *Publ. Scient. et Techn. Min. Air*, n° 251, 1951; *Publ. O. N. E. R. A.*, n° 67, 1953; A. Favre, J. Gaviglio et R. Dumas, *VIIIe Congr. Intern. Mécan. Appl.*, Istanbul, 1952; *La Rech. Aéron.*, nos 31 et 32, 1953; *La Rech. Aéron.*, n° 38, 1954; *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1561.

Pour ces premières expériences, faites sur un sujet normal, les électrodes étaient placées aux extrémités des membres supérieurs (dérivation D_I). Les résultats des deux dernières séries de mesures d'autocorrélation sont présentés sur la figure 1, en fonction de la pseudo-période fondamentale unitaire. Au cours de ces expériences, ayant eu chacune une durée de deux heures environ, une variation de l'ordre de ± 5 % de cette pseudo-période fondamentale a été constatée.

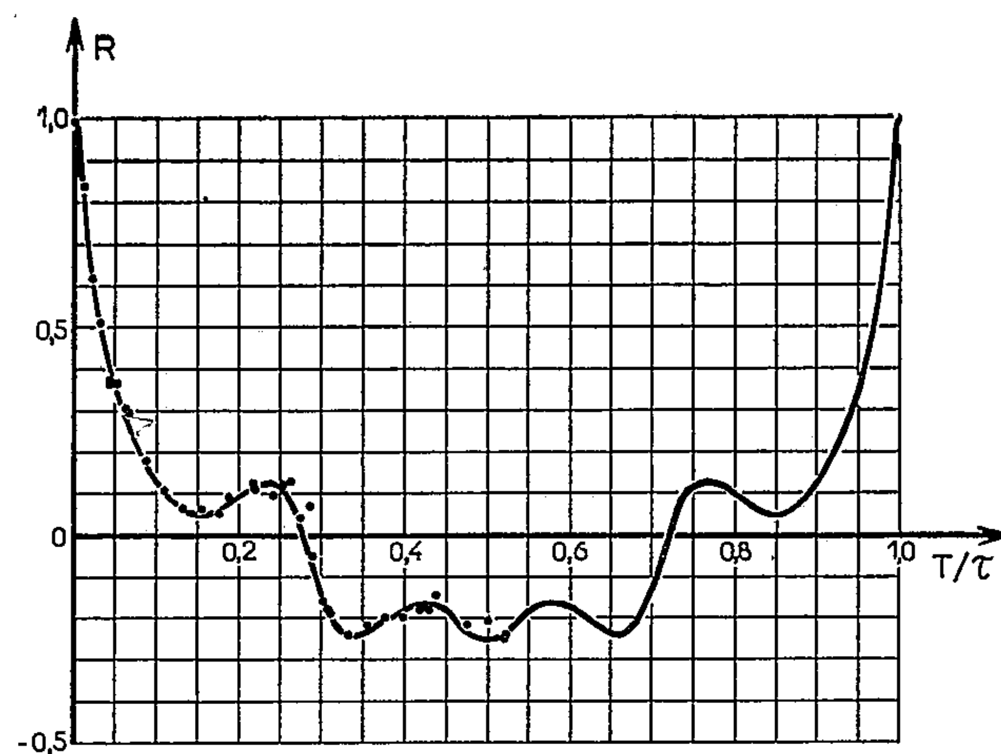


Fig. 1. — Autocorrélation d'un électrocardiogramme.

L'électrocardiogramme a été obtenu au cours d'une autre série d'expériences d'une durée de quelques minutes. La figure 2 en reproduit un fragment (période τ).

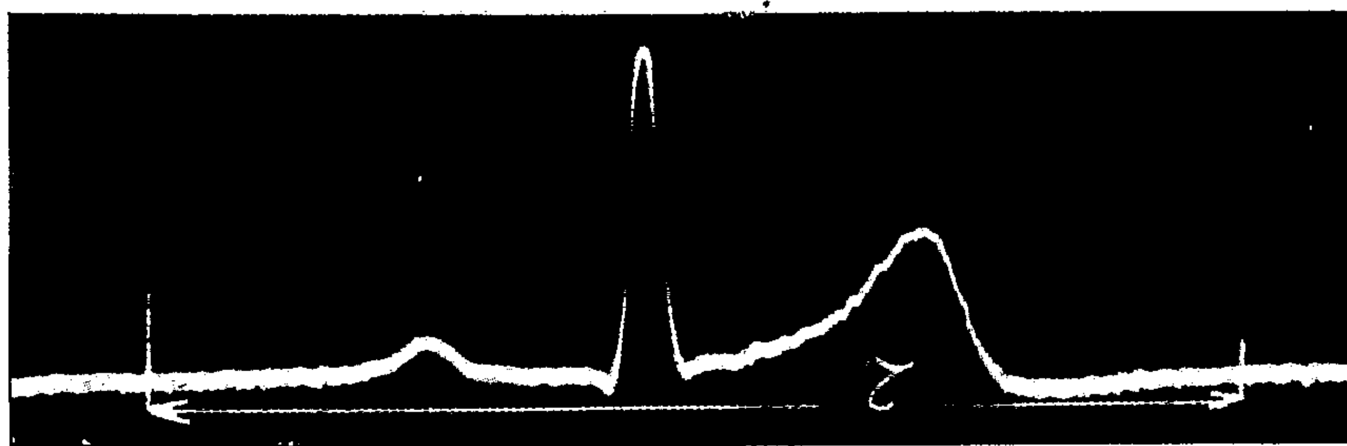


Fig. 2. — Électrocardiogramme.

La figure 3 présente, comparativement, les spectres des amplitudes Y en fonction du rang p des harmoniques, limités provisoirement au neuvième rang (l'énergie totale, dans la bande examinée, a été égalée dans les deux cas).

	p	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Y	Méth. class	0,565	0,214	0,200	0,446	0,446	0,148	0,176	0,260	0,272
	Méth. auto. corr...	0,629	0,322	0,294	0,410	0,330	0,045	0,245	0,228	0,152

On constate que, à l'exception de l'harmonique de rang six, le plus faible, la concordance des résultats obtenus par les deux méthodes est assez satisfaisante, pour une première approximation.

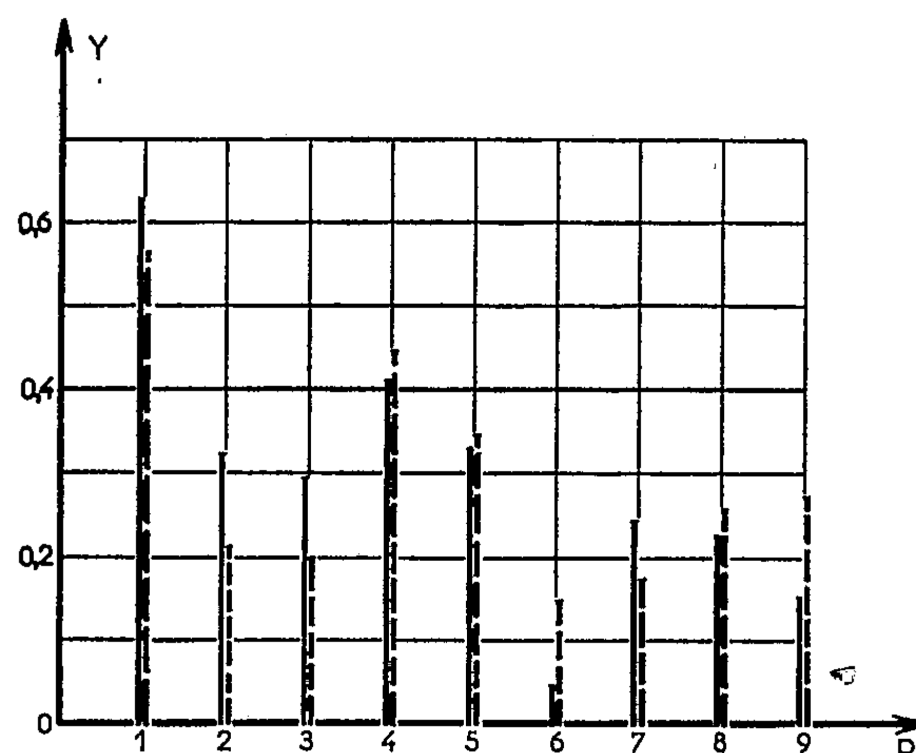


Fig. 3. — Comparaison des spectres, en amplitudes, obtenus par les deux méthodes
------- classique ———— autocorrélation.

Nous nous proposons d'une part de prélever chaque série de mesures dans une collection plus stable, en diminuant la durée des enregistrements magnétiques pour les mesures de corrélation, de réaliser simultanément les enregistrements photographiques pour l'analyse harmonique, de tracer les spectres pour un intervalle de fréquences plus large, et d'autre part d'étendre les mesures à la corrélation dans le temps entre deux grandeurs différentes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification de la glycérylphosphorylcholine dans le sperme.* Note de Mme **Marthe Diament**, présentée par M. Maurice Javillier.

E. Kahane et Jeanne Lévy ([1]) constatent en 1936 que le sperme humain, réputé pour être la substance biologique la plus riche en choline libre (CL), ne contient pas de choline au moment de son émission. La choline apparaît par dégradation enzymatique d'un précurseur à fonction ester phosphorique. Lundquist ([2]) caractérise en 1947 la phosphorylcholine (PC) dans l'extrait trichloracétique du sperme humain; il y reconnaît un ester hydrosoluble qu'il considère comme le « précurseur naturel » de la choline, capable de libérer celle-ci sous l'influence phosphatasique de la prostate. Il identifie à la PC la totalité du précurseur, bien que la substance isolée à l'état pur ne représente qu'une partie du précurseur dosé dans l'extrait.

([1]) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2186.
([2]) *Nature*, 158, 1946, p. 710.

L'hypothèse de Lundquist sur la présence de PC dans les vésicules séminales est infirmée par nos recherches. Nous avons identifié avec E. Kahane et Jeanne Lévy ([3]), la glycérylphosphorylcholine comme constituant des vésicules séminales de Rat, et nous n'avons pu y déceler la présence de la PC par les techniques qui ont cependant permis de constater la présence de celle-ci dans le foie d'Agneau ([4]). Nous sommes d'accord avec Lundquist sur la possibilité d'extraire de la PC à partir du sperme humain. Mais cette substance n'est pas le seul ester hydrosoluble phosphorylé que nous y trouvions, puisque nous y dosons aussi de la « choline hydrosoluble combinée » (CHC) facilement hydrolysable en milieu acide et hydrolysable en milieu alcalin :

	Par échantillon de sperme (mg).		
	CL.	CHT.	CHC.
1	0,68	3,08	2,4
2	traces	3,86	3,86
3	traces	3,81	3,81
4	5,58	5,76	0,18
5	6,98	8,64	1,66
6	4,94	7,49	2,55

La choline hydrosoluble totale (CHT) est dosée après l'hydrolyse nitrique ou barytique qui fournissent des résultats identiques ([5]). Tous les résultats sont exprimés en ion cholinium : $N(CH_3)_3C_2H_4OH = 104$.

Nous isolons la totalité de cette fraction CHC sous la forme de ferrichlorure ([3]) et nous l'identifions par l'analyse à la GPC : trouvé % N 1,69, C 12,60, C/N = 8,07. Calculé % C/N = 8,0. Nous l'identifions également par chromatographie sur papier.

Or, la GPC est un ester beaucoup plus sensible à l'hydrolyse chimique que la PC. Il n'est pas étonnant que sa présence ait pu échapper aux recherches de Lundquist. Cet auteur recueille en effet le sperme dans l'acide trichloracétique dont l'action brutale provoque une dégradation sensible des lécithines et surtout des esters hydrosolubles labiles de la choline. On pourrait même se demander si la PC trouvée dans ces conditions n'est pas un artefact et ne résulte pas d'une hydrolyse anormale de la GPC.

Nous dosons également de la PC dans du sperme non déféqué ainsi que dans le précipité de défécation ferrique après sa dissolution par l'acide sulfurique ([4]). Les teneurs en PC, très différentes, atteignent en moyenne, comme pour la GPC, le chiffre de 1 mg pour 1 ml de sperme. Mais il n'est pas possible de préciser s'il s'agit de PC « préformée ». En effet, si lors de nos traitements le

([3]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1038.

([4]) M. Diament, *Thèse Doct. ès Sciences*, Paris, 1954.

([5]) G. Ducet et E. Kahane, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 28, 1946, p. 794.

sperme n'est pas exposé à l'action brutale des réactifs chimiques, ses constituants sont cependant soumis à son activité enzymatique propre. Or, E. Kahane et Jeanne Lévy ont attiré l'attention sur l'action rapide de la phosphatase du sperme sur le précurseur de la choline de ce liquide biologique (¹). En effet, nous constatons (expériences 4 et 5 du tableau) dans le sperme fixé seulement 5 mn après son émission, la présence de quantités notables de CL (expérience 5), et la dégradation intégrale de la GPC en CL (expérience 4). Si la GPC est dégradée par la phosphatase en un laps de temps pouvant être compté en minutes, il n'en est pas de même en ce qui concerne l'activité phosphatasique du sperme sur la PC. Celle-ci résiste beaucoup plus longtemps à l'autolyse du sperme que la GPC.

Une heure d'autolyse laisse subsister la quantité importante de 4,54 mg de PC; après 3 h nous trouvons encore 0,42 mg de ce constituant et il faut une durée de 6 h pour voir transformer la PC intégralement en CL. La GPC est donc un ester beaucoup labile que la PC; elle subit facilement l'hydrolyse chimique et aussi la dégradation enzymatique, comme nous le constatons par l'analyse du sperme vieilli.

L'étude des spermes de Taureau, Verrat, Bouc et Lapin, nous montre des différences très sensibles dans la nature et le taux des esters hydrosolubles de la choline, GPC et PC.

Nous ne considérons cependant pas nos résultats sur la PC, et à plus forte raison ceux de Lundquist, comme définitifs. L'exemple de la lécithine isolée, et l'exemple du foie d'Agneau, nous montrent l'apparition de la PC dans des extraits aqueux qui n'en contenaient pas à l'origine (⁴). L'identification de ce corps résulte parfois d'un artefact, et n'est pas nécessairement le témoin de sa présence dans le tissu.

Nous identifions la glycérylphosphorylcholine parmi les constituants du sperme humain. Lundquist caractérise la phosphorylcholine dans cette substance biologique. Nous admettons, soit qu'il y a artefact dans la technique d'isolement de Lundquist, soit qu'il y a présence simultanée des deux principes.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1954

(*suite*).

Extraits du *Journal de physique et le radium*. — 1927, série 6. T. VIII, nº 1 : *Application de la photographie sur plaque mobile à l'étude du mouvement des projectiles. Mesure de la vitesse initiale*, par Gabriel Foëx. — 1929, série 6. T. X, nº 12 : *Les propriétés magnétiques des substances mésomorphes*, par Gabriel Foëx. — 1931, série 7. T. II, nº 9 : *Propriétés magnétiques du platine. Différentes variétés. Influence du champ. Passage d'un état à un autre*, par Paule Collet et Gabriel Foëx. — 1931, série 7. T. II, nº 11 : *Variations du moment atomique chez les paramagnétiques et variétés diverses d'un même ion*, par Gabriel Foëx. — 1932, série 7. T. III, nº 8 : *Chlorures de nickel et de cobalt en solution. Variétés magnétiques. Relations linéaires entre constantes de Curie*, par Gabriel Foëx. — 1933, série 7. T. IV, nº 9 : *Recherches récentes sur le paramagnétisme et les moments atomiques*, par Gabriel Foëx. — 1938, série 7. T. IX, nº 1 : *Propriétés magnétiques et ionisation des atomes dans un alliage. Étude expérimentale de quelques siliciures*, par Gabriel Foëx. — 1951. T. XV : *Les champs moléculaires négatifs élevés et les différents mécanismes du passage de l'antiferromagnétisme au paramagnétisme de Weiss*, par Gabriel Foëx; 8 fasc. 27 cm.

Les substances mésomorphes. Leurs propriétés magnétiques, par Gabriel Foëx. Conférence faite au Conservatoire national des Arts et Métiers, le 29 avril 1929. Paris, Librairie scientifique Hermann, 1930; 1 fasc. 25,5 cm.

Le paramagnétisme indépendant de la température, par Gabriel Foëx. Reprinted from *Anniversary volume of the Sciences Reports of the Tôhoku Imperial University*, séries 1. Sendaï, 1936; 1 fasc. 26,5 cm.

Institut international de coopération intellectuelle. Service central de la recherche scientifique de France. Réunions d'études sur le magnétisme. *Problèmes posés par les expériences récentes en paramagnétisme. Rapport* présenté par Gabriel Foëx. Strasbourg, 21-25 mai 1939; 1 exemplaire polycopié 31 cm.

Mémorial des sciences physiques. Fasc. 27. *Les lois expérimentales du paramagnétisme*, par Gabriel Foëx. Paris, Gauthier-Villars, 1935; 1 fasc. 25,5 cm.

Extrait des *Actes du VIIe Congrès international du froid*, 1936. *Cryostat utilisé dans les mesures de susceptibilité magnétique*, par Gabriel Foëx; 1 feuillet 25 cm.

Données fournies par le magnétisme sur l'état d'ionisation des métaux de la famille du fer dans des composés contenant un seul constituant magnétique, par Gabriel Foëx. Extrait du *Colloque international. Réactions dans l'état solide*; 1 feuillet 27 cm.

Extraits des *Cahiers de physique*. Nº 18, 1943 : *Le ferromagnétisme de quelques sels aux basses températures. S'agit-il d'une forme nouvelle de l'aimantation*, par Gabriel Foëx.

N° 25, 1944 : *Le paramagnétisme de quelques sels du manganèse dans différents états de valence*, par ALBERT BIRCKEL; 2 fasc. 24 cm.

L'œuvre scientifique de Pierre Weiss, par GABRIEL FOËX. Extrait du T. XX, 1945, des *Annales de physique*; 1 fasc. 22,5 cm.

Propriétés magnétiques et répartition des électrons dans quelques alliages et composés définis, par GABRIEL FOËX, in *Helvetica physica Acta*. Vol. XXVI. Fasc. 3 et 4, 1953; 1 fasc. 22,5 cm.

Extraits des *Annales de l'École nationale d'agriculture de Rennes*. T. II, 1908 : *Traitement des semences par l'eau oxygénée. Action du fumier et du purin sur les semences de plantes adventices*, par ÉMILE MIÈGE. T. III, 1909 : *Le chauffage des semences*, par ÉMILE MIÈGE. Rennes, Imprimerie brevetée Francis Simon, 1909 et 1910; 2 fasc. 25 cm.

Recherches sur les principales espèces de fagopyrum (*Sarrasin*), par ÉMILE MIÈGE. Rennes, Imprimerie des arts et manufactures, 1910; 1 vol. 25 cm.

De l'influence du greffon, de la bouture et du drageon sur la constitution et les qualités des végétaux qu'ils servent à reproduire, par ÉMILE MIÈGE. Rennes, Imprimerie des arts et manufactures, 1914; 1 fasc. 24,5 cm.

Étude anatomique des pailles de Blés, par LOUIS BLARINGHEM et ÉMILE MIÈGE, in *Mémoires du Laboratoire de biologie agricole* de l'Institut Pasteur. Paris, 1914; 1 fasc. 24 cm.

Teneur en gluten des Blés ensemencés au Maroc et *sur une hypothèse relative à la fertilisation des terres par la stérilisation partielle*, par ÉMILE MIÈGE. Paris, 1923; 1 fasc. 24 cm.

De quelques caractères secondaires pouvant servir à la distinction des « sortes » dans les orges cultivées, par ÉMILE MIÈGE, in *Revue de viticulture*. T. LIX, n° 1514, 1923; 1 fasc. 24 cm.

Prove di coltivazione della barbarietola da Zucchero al Marocco, par ÉMILE MIÈGE. Piacenza, 1924; 1 fasc. 22 cm.

Note sur un cotonnier marocain, par ÉMILE MIÈGE, in *Annales du Musée colonial de Marseille*, 32e année, 4e série, 2e vol., 1924. Marseille, Faculté des sciences, Musée colonial, 1924; 1 fasc. 25 cm.

Valeur de la densité de l'épi comme facteur de sélection chez les céréales, par ÉMILE MIÈGE. Grenoble, 1925; 1 feuillet 24 cm.

Complexité de la descendance de deux hybrides intraspécifiques. Valeur génétique du groupe Triticum inflatum Vav., par ÉMILE MIÈGE; 1 feuillet 25 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société des sciences naturelles du Maroc*. T. IV, nos 5 et 6, 1924: *Sur les divers* triticum *cultivés au Maroc*. T. V, n° 6, 1925 : *Caractères des* triticum polonicium L *existant au Maroc*. T. VI, nos 1 et 6, 1926 : *Note sommaire sur les* triticum vulgare H *marocains*. T. VIII, nos 4 et 6, 1928 : *Note sur une variété spéciale d'ordre marocain*. T. X, nos 1 et 6, 1930 : *Note sur le blé barbu d'Oran*, par ÉMILE MIÈGE. Rabat, Paris, Londres; 5 fasc. 25 cm.

Extraits de la *Revue de botanique appliquée et d'agriculture coloniale*. Vol. IV, nos 39 et 40, 1924; *Sur quelques Blés du Soudan français et de la Mauritanie*. Vol. III, n° 72, 1927 : *Observation sur la précocité du Blé*. — Vol. IX, n° 91, 1929 : *Contribution à l'étude du cotonnier au Maroc*. — N° 196, 1937 : *Les agrumes du Maroc*. Nos 225 à 229, 1940 :

L'utilisation du maïs et du sorgho sucrés comme plantes saccharifères et alcooligènes. — Vol. XXV, 1945, nos 275-276 : *L'orientation de l'agriculture nord-africaine*, par ÉMILE MIÈGE. Paris, Laboratoire d'agronomie coloniale; 6 fasc. 24 cm.

Modification variétale chez une orge distique, par ÉMILE MIÈGE, in *Bulletin de la Société botanique de France*. T. 77, 1930. Paris, Au siège de la Société; 1 fasc. 24 cm.

Le mouchetage des grains de blé, par ÉMILE MIÈGE. Gap, Imprimerie Jean, 1930; 1 fasc. 23,5 cm.

Recherches sur la composition et la valeur industrielle des blés marocains, par ÉMILE MIÈGE. Rabat, Imprimerie H. Blanc et G. Gauthier, 1930; 1 fasc. 24 cm.

Enroulement et torsion des feuilles des céréales, par ÉMILE MIÈGE. Rabat, Imprimerie Foch, 1932; 1 fasc. 24 cm.

Étude de quelques caractères des feuilles de céréales, par ÉMILE MIÈGE. Rabat, Imprimerie Foch, 1932; 1 fasc. 24 cm.

La valeur boulangère des blés du Maroc en 1932, par ÉMILE MIÈGE. Casablanca, Imprimeries réunies, 1933; 1 vol. 24 cm.

Étude de la valeur semoulière des blés durs marocains, par ÉMILE MIÈGE. Rabat, Imprimerie franco-marocaine, 1933; 1 fasc. 24 cm.

L'expérimentation agricole au Maroc, par ÉMILE MIÈGE, in *Science au Maroc*. Casablanca, Imprimeries réunies, 1934; 1 fasc. 24 cm.

Variations morphologiques des blés, par ÉMILE MIÈGE. Extrait du *Bulletin mensuel de renseignements techniques* de la Revue internationale d'agriculture. 26e année, nº 9, 1935; 1 feuillet 24 cm.

Extraits des *Annales des sciences naturelles*, séries *botanique et zoologie*, 1936; 10e série. T. XVIII : *Sur la descendance et la constitution des lignées à fleurs polycarpiques dans un hybride de* triticum vulgare H. — 1937, 10e série. T. XIX : *L'altitude, facteur écologique*, par ÉMILE MIÈGE. Paris, Masson et Cie; 2 fasc. 24,5 cm.

Sur le mode d'apparition de diverses espèces dans la descendance de deux hybrides interspécifiques de triticum, par ÉMILE MIÈGE. Extrait du *Livre jubilaire dédié au professeur Lucien Daniel*, 1936; 1 fasc. 27 cm.

Étude des hybrides entre zea *et* euchlena. I. *Hérédité du taux de l'azote chez* zea mays euchlæna mexicana, par C. SOSA-BOURDOUIL et ÉMILE MIÈGE, in *Bulletin biologique de la France et de la Belgique*. T. LXX, 1936. Fasc. 3. Paris, Laboratoire d'évolution des êtres organisés et Les Presses universitaires de France; 1 fasc. 25 cm.

Contribution à l'étude des sols du Maroc, par ÉMILE MIÈGE, in *Recherches du Sol*. Vol. V, 1937, nº 4; 1 fasc. 24,5 cm.

Étude du bilan de l'eau et des éléments fertilisants dans quelques sols types du Maroc, par ÉMILE MIÈGE, in *Annales agronomiques*, 1937. Paris, Dunod 1937; 1 fasc. 24,5 cm.

Comparaison de diverses méthodes d'estimation de la valeur boulangère des blés, par ÉMILE MIÈGE. Extrait des *Comptes rendus* du Ve *Congrès international technique et chimique des industries agricoles*, 1937; 1 fasc. 24 cm.

Du rôle de la montagne dans la biologie végétale, par ÉMILE MIÈGE, in *Hesperis*, année 1937, 2e et 3e trim. Paris, Librairie Larose, s. d.; 1 fasc. 28 cm.

F. I. T. A. Premier Congrès international des engrais chimiques. Rome, 3-6 octobre 1938. Maroc français II/6 (79). *L'expérimentation des engrais chimiques au Maroc*. III/1 (76). *Production et consommation des engrais au Maroc*, par ÉMILE MIÈGE; 2 fasc. 24 cm.

La question du sucre et de la betterave au Maroc, par ÉMILE MIÈGE. Extrait de la *Revue de géographie marocaine*, 1914. Casablanca. Imprimeries réunies; 1 fasc. 27 cm.

Association marocaine pour l'étude des sols. *Première étude sur les sols du Tadla*, par Émile Miège. Casablanca, Imprimeries réunies, 1941; 1 vol. 27 cm.

Extraits de la *Revue internationalede Botanique appliquée*, N° 327-328, 1950 : *Les principales espèces et variétés de blés cultivés en Afrique du Nord.* Nos 341-342, 1951 : *Les céréales secondaires en Afrique du Nord. Les céréales en Afrique du Nord. Le maïs et le sorgho. La question du riz au Maroc*, par Émile Miège; 2 fasc. 24 cm.

Variations spécifiques dans la descendance des hybrides de blé, par Émile Miège. Rabat, 1934; 1 feuillet 24 cm.

La production des lupins doux. Essais entrepris au Maroc, par Émile Miège; 1 feuillet 24 cm.

La production des fourrages sous un climat sec, continental, extrême, par Émile Miège, 1 feuillet 23 cm.

La conservation et le conditionnement des céréales au Maroc, par Émile Miège, in *Revue de l'Intendance*, s. d.; 1 fasc. 23 cm.

Méthodes de diagnose spécifique dans le triticum, par Émile Miège et J. Courtine. Alger, Société historique algérienne, s. d., 1 fasc. 24,5 cm.

Le maïs au Maroc, par Émile Miège. Extrait du *Sélectionneur* Vol. VI Fasc. 3, s. d.; 1 fasc. 23 cm.

Note sur la précocité des céréales, par Émile Miège. Nancy, Société d'impressions typographiques, s. d.; 1 feuillet 25 cm.

Influence de la fumure sur la valeur boulangère des blés, par Émile Miège. Rabat, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Influence de divers procédés de désinfection sur la valeur boulangère et la faculté germinative des grains, par Émile Miège; 1 fascc. 21 cm.

La percolation des eaux dans quelques sols types du Maroc, par Émile Miège. Alger, Société historique algérienne, s. d.; 1 fasc. 24,5 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 AVRIL 1954.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **MANNE SIEGBAHN**, élu Associé étranger le 30 novembre 1953 en remplacement de M. *Serge Winogradsky*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences mathématiques. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. **HENRI VILLAT** signale à l'Académie la présence de M. **JOHANNES MARTINUS BURGERS**, Professeur à la Haute École technique de Delft, Membre de l'Académie royale néerlandaise des Sciences. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

HYDRAULIQUE. — *Propagation d'une intumescence dans un canal d'amenée comportant un siphon.* Note de MM. **LÉOPOLD ESCANDE** et **JEAN NOUGARO.**

Méthode analytique et graphique pour la détermination de la transmission d'une intumescence à travers un siphon intercalé dans un canal à écoulement libre.

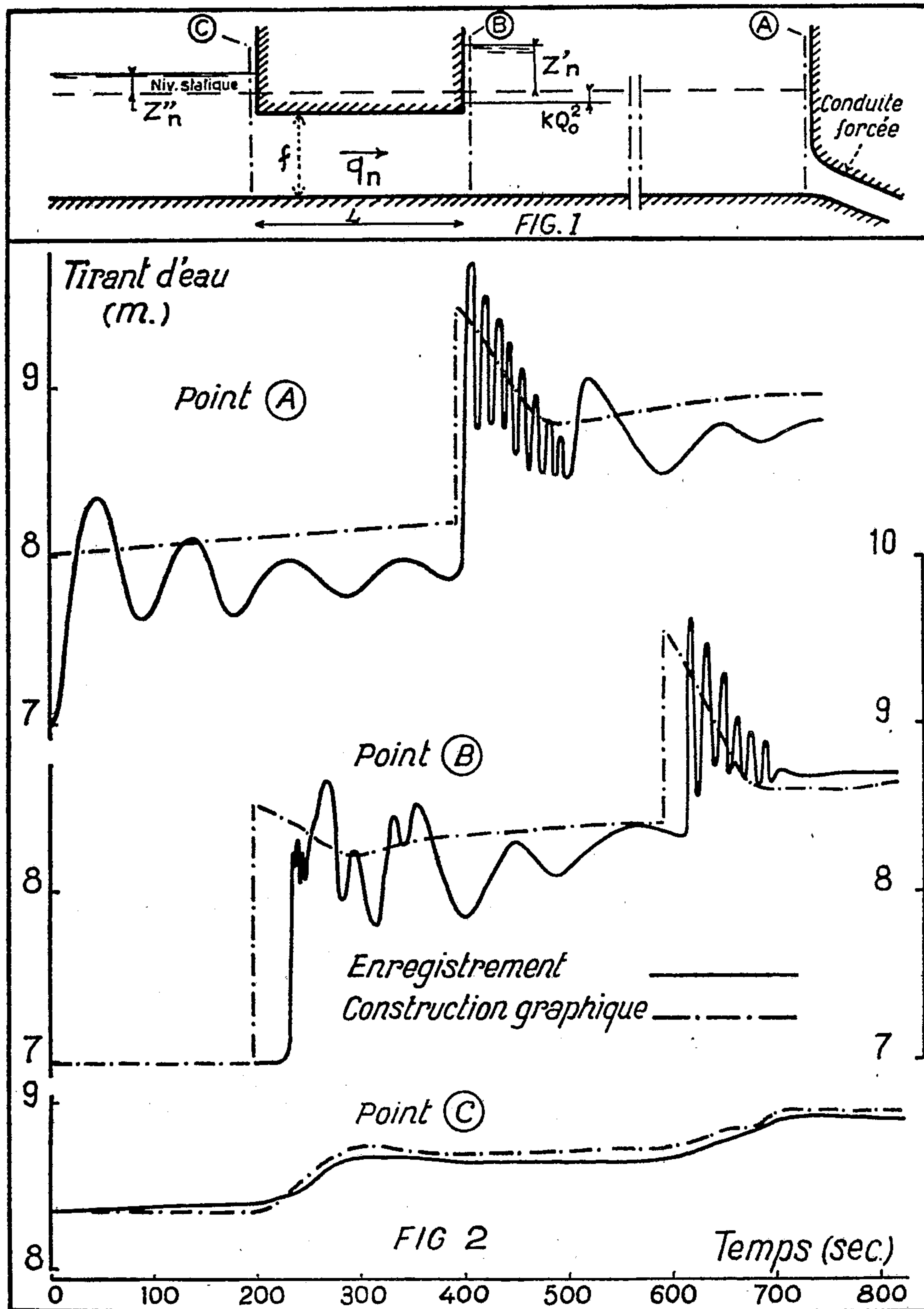
Un canal d'amenée à écoulement libre comporte parfois une traversée en siphon. Lors d'un déclenchement des turbines, une intumescence se propage normalement jusqu'au débouché du siphon. Une partie de cette intumescence se transmet à travers la galerie en charge, l'autre partie se réfléchit.

Si le front de l'onde est à faible pente, et si la longueur du siphon est réduite, comme tel est le cas en pratique, on peut négliger les phénomènes d'ondes de surpression engendrées à l'intérieur du tunnel et tenir compte uniquement des oscillations en masse.

Avec les notations de la figure 1, on a alors :

$$\frac{L}{gf}\frac{dq_n}{dt} + Z'_n - Z''_n + kq_n^2 = 0$$

kq_n^2 représentant la perte de charge dans le siphon.



En passant aux différences finies, on peut donc déterminer la variation de débit Δq_n dans le siphon, pendant le temps Δt :

$$\Delta q_n = -\frac{gf}{L}\Delta t\,[Z'_{n-1} - Z''_{n-1} + kq^2_{n-1}]$$

Le débit provenant du siphon produit à l'aval une surélévation :

$$\Delta Z'_n = \frac{Q_0 - \Delta q_1 - \Delta q_2 \ldots - \Delta q_{n-1} - \dfrac{\Delta q_n}{2}}{c'_n l'_n},$$

Q_0 étant le débit initial, c'_n la valeur de la vitesse de propagation et l'_n la largeur au miroir du canal, à l'instant considéré.

De même, la diminution du débit du siphon produit à l'amont une surélévation de niveau durant l'intervalle considéré :

$$\Delta Z''_n = \frac{\Delta q_1 + \Delta q_2 + \ldots + \Delta q_{n-1} + \dfrac{\Delta q_n}{2}}{c''_n l''_n} - (\Delta Z''_n + \ldots + \Delta Z''_{n-1}),$$

c''_n étant la vitesse de propagation de l'intumescence et l''_n la largeur au miroir du canal.

Les relations précédentes fournissent ainsi les conditions aux limites aux sections d'entrée et de sortie du siphon. Nous les associons à la méthode graphique en utilisant pour celle-ci les caractéristiques rectilignes proposées par l'un de nous ([1]). Cette méthode graphique permet la détermination des conditions de propagation de l'intumescence de part et d'autre du siphon : à partir de la première onde incidente, les relations précédentes permettent de proche en proche, le calcul de Δq_n, pour chaque intervalle de temps ; on obtient ainsi un lieu du point de fonctionnement à l'instant considéré, sur les graphiques se rapportant respectivement à la partie amont et à la partie aval du canal d'amenée.

Une application de cette méthode de calcul a été réalisée sur un siphon expérimental disposé sur le modèle réduit du canal d'amenée de l'usine de Saint-Christaud. La longueur du siphon est $L = 600$ m, sa section $f = 47,7$ m². La perte de charge dans la galerie est égale à 1,38 m pour le débit maximum $Q_0 = 135$ m³/sec.

Nous avons étudié l'arrêt brusque du débit total ; les courbes d'intumescences déduites des enregistrements sur modèle, d'une part, et des calculs théoriques, d'autre part, sont reproduites sur la figure 2.

On observe la bonne concordance des résultats, abstraction faite des oscillations secondaires dont le calcul ne peut tenir compte.

L'application de la méthode montre l'influence défavorable du siphon ; celui-ci augmente la hauteur de l'intumescence dans la portion aval du canal.

---

(1) J. NOUGARO, *Thèse de Doctorat ès-Sciences Physique*, Faculté des Sciences, Toulouse.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la teneur en rubidium des Cafés.* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **Didier Bertrand**.

Lors d'une première étude sur la présence et la répartition du rubidium dans les graines ([1]), nous avons constaté, ce à quoi nous pouvions d'ailleurs nous attendre, que le métal alcalin se rencontrait dans toutes les graines examinées, mais, en outre, que les proportions de cet oligoélément étaient toujours plus petites dans les graines que dans l'organisme des plantes d'où elles provenaient. Cette observation quantitative nous ayant paru assez intéressante pour mériter le contrôle de nouvelles analyses, nous avons examiné un plus grand nombre d'autres espèces : les nouveaux résultats ont entièrement confirmé les précédents ([2]).

Une remarque a frappé notre attention en comparant entre eux tous les résultats : alors que la teneur en rubidium ne variait que d'un à 30 et quelques milligrammes par kilogramme de matière sèche, il y en avait près de 46 mg dans la graine de caféier du Brésil.

Pour nous renseigner sur l'importance que pouvait présenter une telle exception, nous avons analysé 23 des principaux échantillons de cafés réunis par l'un de nous en poursuivant ses recherches sur les cafés sans caféine ([3]).

Les chiffres suivants ont été obtenus :

Désignation des Cafés.	Cendres (g/kg).	Rubidium (mg/kg).
Série A. — *Cafés à caféine :*		
Coffea arabica L., de la Nouvelle-Calédonie	4,04	9,0
» » dit de plaine (Bourail) Nouvelle-Calédonie	4,40	10,7
» » de Tahiti	5,09	13,3
» » de l'Abyssinie	4,32	22,1
» » dit de Ceylan, des Indes françaises	4,49	23,2
» » du Tonkin	3,85	24,5
» » de la Grande Comore	4,69	40,6
» » du Brésil	4,50	45,7
» » (variété petit moca) de la Guadeloupe	3,62	64,1
» » (de Timbi) Guinée française	4,91	78,8
» *canephora* Pierre (du Kouilon) Congo français	4,36	30,0
» *Bertrandii* Aug. Chevalier, de Madagascar	2,29	31,9
» *liberica* Hiern, de Java	4,50	30,2
» » du Congo	4,06	34,7
» » de Madagascar	4,31	68,0
» *stenophylla* Don, de la Guinée française	5,17	45,0
» *congensis* Froehn, du Congo français	3,82	141,0

([1]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2065.

([2]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1539 et 236, 1952, p. 2460.

([3]) G. Bertrand, *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 162, 141, 1905, p. 209 et *Bull. Sc. pharmacol.*, 5, 1902, p. 283.

Désignation des Cafés.	Cendres (g/kg).	Rubidium (mg/kg).
SÉRIE B. — *Cafés pauvres en caféine :*		
Coffea mauritiana Lamk., de La Réunion	2,41	78,0
» *laurina* (hybride de *mauritiana* et de *liberica*?) de La Réunion	3,69	37,0
SÉRIE C. — *Cafés sans caféine :*		
Coffea Humblotiana H. Baillon, de la Grande Comore	3,62	15,2
» » autre échantillon	2,93	35,5
» *Bonnieri* Dub., de Madagascar	3,58	29,4
» *Mogenetii* Dub., »	3,55	28,5
» *Galienii* Dub., »	4,20	37,0

L'ensemble de ces résultats est très significatif : malgré le nombre des espèces et de leurs variétés suivant les sols et les climats, les graines du genre *Coffea* que nous avons analysées ont le plus souvent, presque toujours même, montré des teneurs en rubidium très au-dessus de celles des graines de 159 espèces de la flore française étudiées aujourd'hui au même point de vue (4).

Tandis que la teneur moyenne en rubidium de ces 159 espèces n'est que de 10 mg/kg de matière sèche, elle atteint 40,6 mg pour les graines de *Coffea*.

Cette notion de biochimie comparée ne peut manquer d'entrer en considération dans la culture rationnelle du café.

M. **Roger Heim** fait hommage à l'Académie du *Prodrome à une flore mycologique de Madagascar et Dépendances* publié sous sa direction. Tome IV. *Les Discomycètes de Madagascar*, par Marcelle Le Gal.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Henri Humbert** :

Office de l'expérimentation et de la vulgarisation agricoles de Tunisie. *Flore analytique et synoptique de la Tunisie*, par Auguste Cuénod. Tome I. *Cryptogames vasculaires, gymnospermes et monocotylédones*, en collaboration avec Mme G. Pottier-Alapetite et M. A. Labbé.

DÉSIGNATIONS.

M. **Albert Portevin** est adjoint à la délégation précédemment chargée de représenter l'Académie aux manifestations qui auront lieu au Palais de Chaillot, du 10 au 14 mai 1954, à l'occasion du Soixantième anniversaire de la fondation de l'**École supérieure d'Électricité**.

(4) Graines figurant dans les Notes mentionnées en (1), (2) et (3) auxquelles nous avons pu ajouter 35 autres espèces.

M. **Louis Fage** est désigné pour représenter l'Académie au **LXXIII**^{e} **Congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences**, qui se tiendra à Poitiers, du 16 au 22 juillet 1954.

CORRESPONDANCE.

M. **Fernand Baldet** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'astronomie, par le décès de M. *Ernest Esclangon*.

L'**Organisation de Service pour le Corps enseignant**, à Copenhague, signale que, par ses propres moyens et grâce à l'appui d'autres Organisations scandinaves de même nature, elle est en mesure d'attribuer des subventions aux Professeurs et Directeurs d'études qui visitent la Scandinavie comme chefs d'un voyage scolaire ou voyage d'études. Il est précisé qu'il n'est possible de subventionner qu'un chef par groupe.

Le Secrétaire général de l'**Union internationale pour la protection de la Nature** adresse une Note polycopiée sur l'activité de cette Union pendant ses cinq premières années d'existence.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Pierre-A. Vassal. *Les Asymétries faciales*.

2° Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais. *Études géologiques pour l'Atlas de topographie souterraine*. I. *Flore fossile*. Fasc. 1. *Contribution à l'étude des Mariopteridées. Les Mariopteris du Nord de la France*, par Paule Danzé-Corsin. Texte et planches.

3° Mouvement européen. *Le Pool vert*, par Pierre de Felice.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'application du calcul symbolique à deux variables au calcul d'intégrales simples*. Note de M. **Paul Delerue**, présentée par M. Henri Villat.

On sait que, de la correspondance en calcul symbolique à deux variables $F(x, y) \supset\!\!\supset f(p, q)$, on peut déduire la correspondance en calcul symbolique à une variable

$$\frac{f(p, p)}{p} \supset \int_0^x F(x-s, s)\, ds.$$

Dès lors, si l'on connaît l'image $f(p, q)$ de $F(x, y)$ et l'original de $f(p, p)/p$, on connaîtra l'intégrale

$$\int_0^x F(x-s, s)\,ds = 2x\int_0^{\frac{\pi}{2}} F(x\cos^2\varphi, x\sin^2\varphi)\sin\varphi\cos\varphi\,d\varphi.$$

Or le formulaire de MM. Humbert, Mac-Lachlan et Poli donne beaucoup de correspondances à une variable, les tables de MM. Doetsch et Voelker (¹) et celles que j'ai publiées (²) en donnent un certain nombre à deux variables. Le procédé permettra donc de calculer beaucoup d'intégrales. On retrouve ainsi un certain nombre d'intégrales connues. Mais d'autres semblent nouvelles. En voici quelques exemples, parmi bien d'autres.

1° Concernant les fonctions de Bessel et les fonctions qui s'y rattachent, on peut noter que, puisque

$$\mathrm{ber}(2\sqrt{xy}) \supset\!\!\supset \frac{p^2q^2}{p^2q^2+1}, \qquad \mathrm{bei}(2\sqrt{xy}) \supset\!\!\supset \frac{pq}{p^2q^2+1},$$

on obtient

$$f(x, 3, 4) = x\int_0^{\frac{\pi}{2}} \mathrm{ber}(x\sin t)\sin t\,dt,$$

$$f(x, 1, 4) = x\int_0^{\frac{\pi}{2}} \mathrm{bei}(x\sin t)\sin t\,dt,$$

où $f(x, 3, 4)$ et $f(x, 1, 4)$ désignent des sinus du quatrième ordre.

De même, puisque

$$\frac{\mathrm{ber}(2\sqrt[4]{xy})}{\sqrt{xy}} \supset\!\!\supset \pi\sqrt{pq}\,J_0\left(\frac{1}{2\sqrt{pq}}\right) \qquad \text{et} \qquad I_0(\sqrt{x})\,J_0(\sqrt{x}) \supset J_0\left(\frac{1}{2p}\right),$$

on obtient

$$\pi J_0(\sqrt{x})\,I_0(\sqrt{x}) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \mathrm{ber}(\sqrt{2x\sin t})\,dt.$$

2° Dans les tables de Doetsch et Voelker, on trouve de nombreuses images telles que

$$\frac{p^3q}{p^3q+1} \subset {}_0F_3\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 1; -\frac{x^3y}{27}\right).$$

On en déduit de nombreuses intégrales où l'intégrande est une fonction hypergéométrique, l'intégrale s'exprimant au moyen d'un sinus d'ordre supérieur. Ainsi

$$f(x, 3, 4) = \int_0^x {}_0F_3\left[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, s; -\frac{s^3(x-s)}{27}\right]ds$$

(¹) Doetsch et Voelker, *Die Zweidimensionale Laplace-Transformation*, p. 182-207.

(²) P. Delerue, *Thèse*, Montpellier, 1951.

3° D'autres exemples peuvent être donnés où figurent la fonction erreur, le premier cosinus d'Appell, les fonctions hypergéométriques d'Appell à deux variables, la fonction de Bessel du troisième ordre, etc. Certaines sont curieuses : ainsi

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-\mathrm{tg}^2\varphi}\,d\varphi = \frac{\pi e}{2}\,\mathrm{erfc}\,(1), \qquad \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-\mathrm{tg}^2\varphi}\,\mathrm{tg}\,\varphi\,d\varphi = -\frac{e}{2}\,\mathrm{Ei}\,(-1).$$

4° D'autres formules opératoires donnant des correspondances en calcul symbolique à une variable connaissant des correspondances en calcul symbolique à deux variables, peuvent aussi être utilisées ([3]). Ainsi si $f(p,\,q) \subset \mathrm{F}(x,\,y)$, on a la correspondance

$$\frac{1}{p} f(\sqrt{p},\,p) \subset \int_0^{\infty} ds \int_0^{x} \frac{1}{\pi\sqrt{x-t}}\, e^{-\frac{s^2}{4(x-t)}}\, \mathrm{F}(s,\,t)\,ds\,dt.$$

Appliquée à $\mathrm{F}(x,\,y) = \mathrm{ber}(2\sqrt{xy})$, la correspondance précédente donne

$$f(x,\,2,\,3) = \int_0^{\infty} ds \int_0^{x} \frac{1}{\pi\sqrt{x-t}}\, e^{-\frac{s^2}{4(x-t)}}\, \mathrm{ber}(2\sqrt{st})\,dt.$$

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la forme de la nappe des déversoirs sans aérage.* Note de M. **Constantin Woronetz**, transmise par M. Dimitri Riabouchinsky.

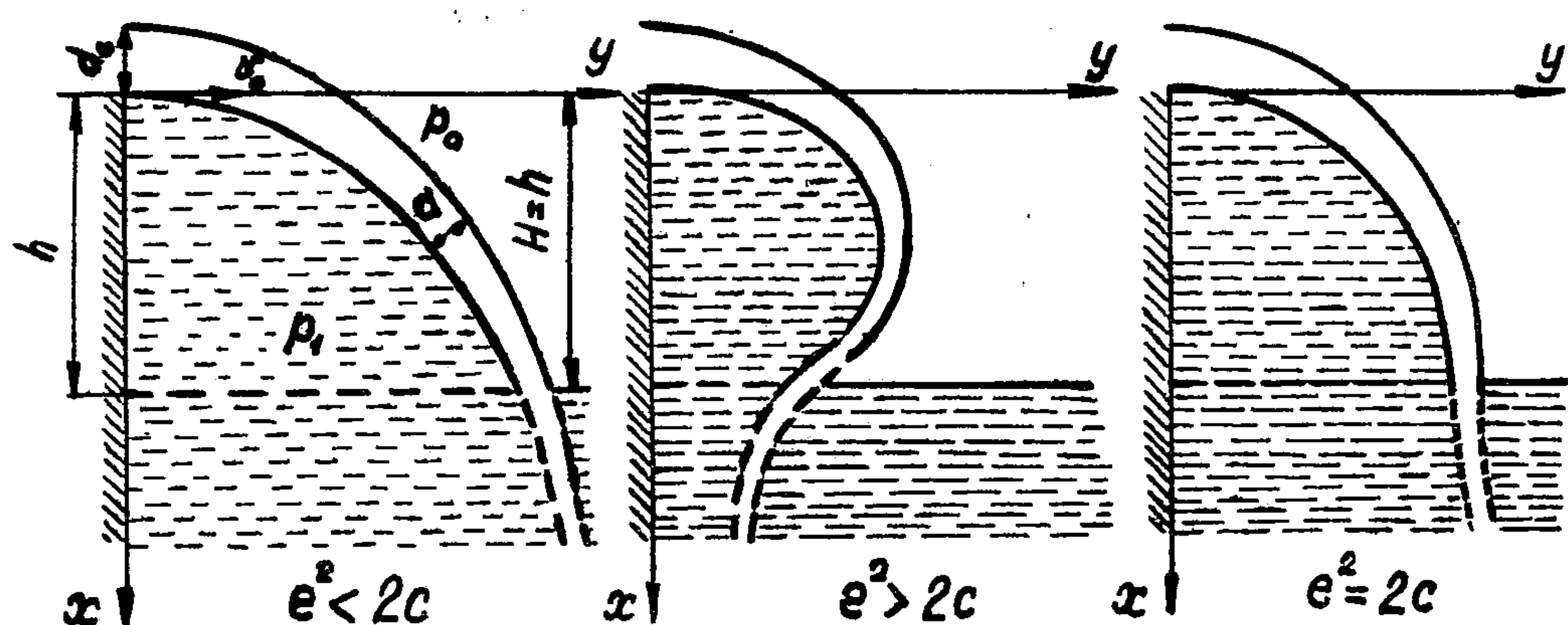
Les travaux théoriques sur les déversoirs se rapportent habituellement à des déversoirs comportant un dispositif quelconque permettant le libre accès de l'air dans la région sous la nappe déversante. Les déversoirs dépourvus d'un tel dispositif sont moins étudiés. Nous analysons ici la forme approchée de la nappe déversante dans ce dernier cas en supposant un changement de pression dans la région sous la nappe.

Nous bornant à l'étude des propriétés géométriques de la nappe d'un déversoir, nous admettons qu'elle soit assez mince pour que l'on puisse supposer que la pression dans la section normale varie de façon linéaire et que les lignes de courant sont en même temps les lignes de pression égale. Le gradient de pression peut être remplacé, dans ce cas, par une force extérieure, proportionnelle à la valeur moyenne de ce gradient et orthogonale au courant. Le problème hydrodynamique est ainsi réduit à un problème de Mécanique rationnelle, concernant le mouvement d'un point matériel, représentant la particule liquide soumise à la force de la pesanteur et à une force complémentaire F orthogonale à la trajectoire. En désignant par $\gamma = \rho g$ le poids de l'unité de volume, par p_a la pression atmosphérique et par $p_1 \neq p_a$ la pression sous la nappe, on a $\mathrm{F} = (p_a - p_1)/\rho\, d = ga v/v_0$, avec $a = (p_a - p_1)/\gamma\, d_0 = h/d_0$.

([3]) Doetsch et Voelker, p. 207.

L'équation de continuité est satisfaite par le rapport $vd = v_0 d_0$, où v, d et v_0, d_0 sont la vitesse et l'épaisseur de la nappe dans une section quelconque et sur le seuil.

La pression sous la nappe étant plus basse que la pression atmosphérique, une élévation de l'eau se produit dans cette région [1]. En admettant que la pression de l'eau sous la nappe est soumise à la loi hydrostatique et en désignant par h l'élévation de l'eau et par H la hauteur du seuil au-dessus de l'eau aval, on obtient qu'à partir du point $x = \mathrm{H} - h$ la force F doit être remplacée par la force $\mathrm{F}_1 = g(e - x/d_0)v/v_0$, avec $e = \mathrm{H}/d_0$.



La courbe représentant la nappe est ainsi décomposée en deux parties. En intégrant les équations de mouvement, on obtient facilement les équations de la première partie, définie par l'influence de la force F :

$$\frac{x}{d_0} = \frac{c(1+a)}{a^2}\left(1 - \cos\frac{v_0 a}{c d_0} t\right), \qquad \frac{y}{d_0} = -\frac{v_0}{a d_0} t + \frac{c(1+a)}{a^2} \sin\frac{v_0 a}{c d_0} t,$$

avec $c = \mathrm{F}r = v_0^2/g d_0$. L'analogie entre cette courbe et une cycloïde est évidente et l'on peut constater facilement que ses propriétés géométriques correspondent bien à celles que l'on observe réellement.

L'intégration des équations de mouvement dans le cas où intervient la force F_1 donne la seconde partie de la nappe. On trouve les projections v_x et v_y de la vitesse sous la forme

$$\frac{\mathrm{V}_x}{\mathrm{V}_0} = \sqrt{1 + \frac{2}{c}\frac{x}{d_0} - \frac{\mathrm{V}_y^2}{\mathrm{V}_0^2}}, \qquad \frac{\mathrm{V}_y}{\mathrm{V}_0} = \frac{1}{2c}\left[\left(e - \frac{x}{d_0}\right)^2 + a^2 - 2ae + 2c\right],$$

et l'application des fonctions elliptiques $\wp u$ et ζu de Weierstrass permet d'obtenir les équations cherchées de la courbe.

---

(1) A une augmentation de pression correspond un abaissement de l'eau et une valeur négative du paramètre a.

Arrêtons-nous au cas spécial de la nappe noyée en dessous, où $h = \mathrm{H}$. Introduisons la fonction pu, $u = v_0 t/2\sqrt{3}\,cd_0$, avec les invariants g_2 et g_3 et le discriminant Δ :

$$g_2 = 12\,(e^4 - 4\,ce^2 - 6\,ce + c^2),$$
$$g_3 = 4(2e^6 - 12\,ce^4 - 18\,ce^3 + 15\,c^2e^2 + 36\,c^2e + 2\,c^3 + 27\,c^2),$$
$$\Delta = 11\,664\,c^3(e+1)^2(4e^3 + ce^2 - 18\,ce - 4c^2 - 27\,c).$$

On obtient après l'intégration :

$$\frac{x}{d_0} = \frac{6c(e+1)}{pu + c + e^2}, \qquad \frac{y}{d_0} = \frac{\sqrt{3}}{3}\left[2(2c - e^2)u + 2\zeta u + \frac{p'u}{pu + c + e^2}\right].$$

L'analyse de ces équations montre que la forme de la nappe correspond bien à ce qui a été constaté par de nombreux expérimentateurs. Par exemple, on obtient les trois formes caractéristiques de la nappe (*fig.* 1) selon les valeurs de $e^2 - 2c$, où l'on pourrait admettre $c \approx 1$.

Signalons encore une coïncidence remarquable entre nos recherches et celles de Bazin faites expérimentalement. Bazin a constaté que la nappe noyée en dessous ne peut se former si $d_0/\mathrm{H} < 0{,}4$. Dans nos recherches il est nécessaire que la particule liquide atteigne la surface de l'eau au moment t réel et à la vitesse v réelle. On en déduit que le discriminant Δ devrait être négatif. Nous sommes amené ainsi à la conclusion que la nappe noyée en dessous ne peut se former si $d_0/\mathrm{H} < 1/e_1$, e_1 étant la seule racine réelle de l'équation

$$4e^3 + ce^2 - 18ce - 4c^2 - 27c = 0.$$

Les valeurs numériques de cette racine sont en parfait accord avec les résultats de Bazin. On a $1/e_1 = 0{,}383$ pour $c = 1$ et $1/e_1 = 0{,}4$ pour $c = 0{,}9$.

ASTROPHYSIQUE. — *L'étude du mouvement spatial dans les protubérances solaires.* Note (*) de MM. **Donald E. Billings** et **Jean-Claude Pecker**, présentée par M. André Danjon.

L'introduction d'hypothèses dynamiques plausibles permet de calculer le mouvement spatial d'un nœud à partir de la projection observée de ce mouvement sur le plan du ciel; l'étude simultanée des différents nœuds d'une protubérance permet alors de vérifier les hypothèses faites.

1. Si nous désignons par x et y les coordonnées sur le plan du ciel, et z la coordonnée le long de la ligne de visée, les observations directes fournissent, entre les instants t_0 et t_1, les fonctions $x(t)$ et $y(t)$. Il est possible, par diverses

(1) Bazin, *Expériences nouvelles sur l'écoulement par déversoirs*, Paris 1898.

(*) Séance du 21 avril 1954.

méthodes [*voir* par exemple ([1])] de représenter ces fonctions à l'aide d'un polynome dont le degré (en pratique, 3 au plus) est une fonction de la précision des observations :

$$x(t) = a + bt + ct^2 + dt^3, \qquad y(t) = a' + b't + c't^2 + d't^3.$$

Le problème est de rechercher la fonction $z(t)$ qui représente le mouvement le long de la ligne de visée.

Cette recherche a été partiellement effectuée sous l'égide de l'U. S. Navy Office of Naval Research, de la National Science Foundation, et de l'U. S. National Bureau of Standards.

2. Nous devons écrire une équation supplémentaire qui permettra, valable à chaque instant, de calculer z. Nous supposerons (hypothèse sur laquelle nous reviendrons) que l'accélération est constamment normale à la vitesse, soit

$$\text{(H)} \qquad \vec{v}.\vec{\gamma} = v_x \gamma_x + v_y \gamma_y + v_z \gamma_z = P_0 + P_1 t + P_2 t^2 + P_3 t^3 = 0.$$

Nous serions tentés d'écrire que chaque coefficient P doit être nul, donc que $P_3 = 6(d^2 + d'^2 + d''^2)$ est nul : cette conclusion est contraire aux observations ([2]). Nous en déduirions alors que l'hypothèse (H) est inexacte.

Une telle conclusion est fausse; il n'est pas possible d'identifier à zéro les coefficients P : en effet le polynome représente *au mieux* les observations entre t_0 et t_1. Tout ce qu'on peut donc écrire, c'est que pour $t_0 \leqq t \leqq t_1$, on a $|P_0 + P_1 t + P_2 t^2 + P_3 t^3| < \varepsilon$. Il faut donc se défier de la tentation d'utiliser sans précaution la représentation analytique.

3. Au contraire nous pouvons calculer, à chaque instant,

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} (v_z)^2 = -(v_x \gamma_x + v_y \gamma_y),$$

soit

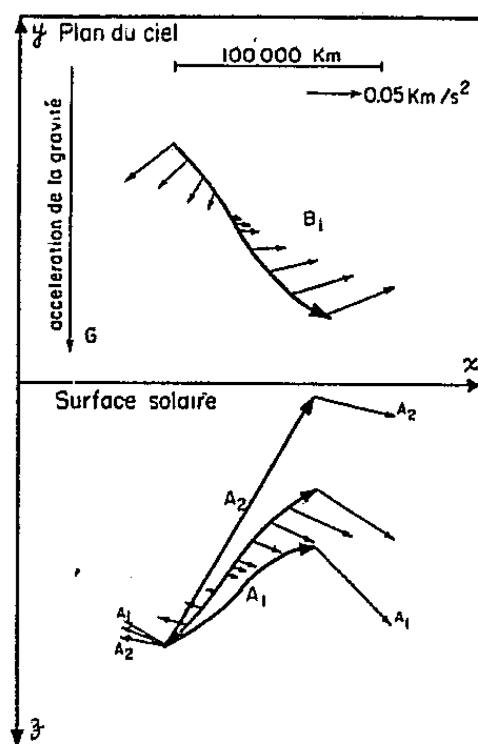
$$v_z^2 = A - (bc + b'c')t - \left(c'^2 + c^2 + \frac{3}{2} b\, d + \frac{3}{2} b'\, d'\right) t^2 - 3(dc + d'c')t^3 - \frac{9}{4}(d^2 + d'^2) t^4.$$

On peut, après un choix convenable de la constante A, déterminer v_z^2, donc v_z (au signe près) et par suite γ_z et enfin $z(t)$ à une constante additive z_0 près. Pour calculer A, nous disposons de l'inégalité $0 \leqq v_z^2 \leqq v_l^2$ où v_l est la vitesse radiale limite observable avec l'instrument utilisé, filtre monochromatique de bande passante $\Delta\lambda \simeq 0{,}3$ Å. Souvent le choix de A est mieux déterminé : si $v_z^2 - A$ passe par un minimum, nous pouvons admettre qu'alors $v_z = 0$. De plus l'expérience montre que le choix de A dans les limites autorisées affecte peu l'allure générale du phénomène : ce choix agit seulement dans le sens d'une distorsion parallèle à l'axe des z. Ajoutons que des mesures, même grossières, de vitesses radiales, tout comme l'observation possible de la protubérance comme filament et le simple aspect du film, peuvent guider utilement.

([1]) T. J. Bartlett, B. Witte et W. O. Roberts, *Astrophys. J.*, 117, 1953, p. 292.

([2]) K. Rothschild, travail en cours de publication.

4. En revanche, le choix de z_0, et celui du signe de v_z, est arbitraire tant qu'on n'envisage qu'un nœud à la fois. L'hypothèse (H) correspond à une hypothèse sur l'origine des forces : admettre qu'elle est valable pour tous les nœuds permet l'estimation des z_0 relatifs des divers nœuds.



Dans le plan (x, z), les courbes A_1 et A_2 représentent les courbes limites qu'il est possible de calculer à partir des hypothèses limites faites sur A (*voir* texte). La courbe définitive (intermédiaire) est conforme à l'allure générale de la protubérance vue comme filament sur le disque (communication Mme d'Azambuja).

Cette hypothèse correspond soit à des forces de liaison (le matériel de la protubérance est *guidé* le long de certaines trajectoires seules *permises*) soit à des forces magnétiques (action d'un champ sur une matière électrisée). Dans cette dernière hypothèse, z_0 pourra être déterminé par l'ajustement progressif des mouvements des divers nœuds, de façon à obtenir une description cohérente du champ magnétique agissant. S'il est possible d'obtenir une telle représentation, elle constitue un argument *a posteriori* en faveur de l'hypothèse faite. Sinon, elle nous permet de la rejeter.

5. Remarquons pour terminer que la gravitation (*fig.* 1) ne semble jouer aucun rôle dans le mouvement de la protubérance étudiée. De plus, une telle méthode est particulièrement indiquée dans le cas de protubérances quiescentes, pour lesquelles le champ des forces agissantes semble être stationnaire pendant une période assez longue pour une étude précise.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur un nouveau modèle de spectrophotomètre stellaire photoélectrique à enregistrement direct de l'intensité.* Note de MM. **Pierre Guérin** et **Marius Laffineur**, présentée par M. André Danjon.

Cette Note contient la description d'un spectrophotomètre photoélectrique à enregistrement photographique, insensible aux fluctuations de l'intensité globale de la source dont on mesure la répartition spectrale.

La spectrophotométrie photographique présente l'inconvénient de nécessiter, pour chaque cliché, la prise de spectres d'étalonnage afin de déterminer les lois de noircissement relatives à chaque longueur d'onde; le dépouillement est long et fastidieux. Cette méthode, appliquée aux études stellaires, présente pourtant l'avantage de n'être pas sensible aux défauts de guidage de l'image de l'étoile dans la fente du spectrographe, ces défauts affectant dans le même rapport les intensités de toutes les longueurs d'onde ([1]) (télescope réflecteur, fente du spectrographe dans un plan vertical).

Au contraire, l'enregistrement direct des répartitions énergétiques spectrales stellaires, au moyen d'une seule cellule photoélectrique placée derrière un monochromateur, présenterait l'avantage de donner directement le rapport des intensités monochromatiques pour deux étoiles, mais serait sensible aux défauts de guidage.

Le dispositif photoélectrique suivant, ([2]) à enregistrement direct, ne présente pas cet inconvénient et a fonctionné au laboratoire dans des conditions satisfaisantes. Nous envisageons de l'utiliser dans un proche avenir pour des études de spectrophotométrie stellaire.

L'image de l'étoile obtenue au foyer Cassegrain d'un télescope réflecteur est amenée sur la fente d'un petit spectroscope à optique de quartz. Une fraction I de l'énergie lumineuse globale se réfléchit sur la face d'entrée du prisme et tombe sur la photocathode d'une première cellule à multiplicateurs d'électrons à 19 étages de Lallemand. D'autre part, une fente fine, parallèle à la fente d'entrée du spectroscope, et entraînée par une vis solidaire d'un moteur synchrone, explore le spectre entre les longueurs d'onde 6000 et 3200 Å; le balayage dure 20 mn environ. Le flux monochromatique I_λ isolé par cette fente est repris par une lentille de champ en quartz et tombe sur la photocathode d'une seconde cellule de même type que la première; grâce à la lentille de champ, qui projette sur la photocathode une image de la lentille collimatrice du spectroscope, la surface éclairée de la photocathode reste toujours la même au cours du balayage.

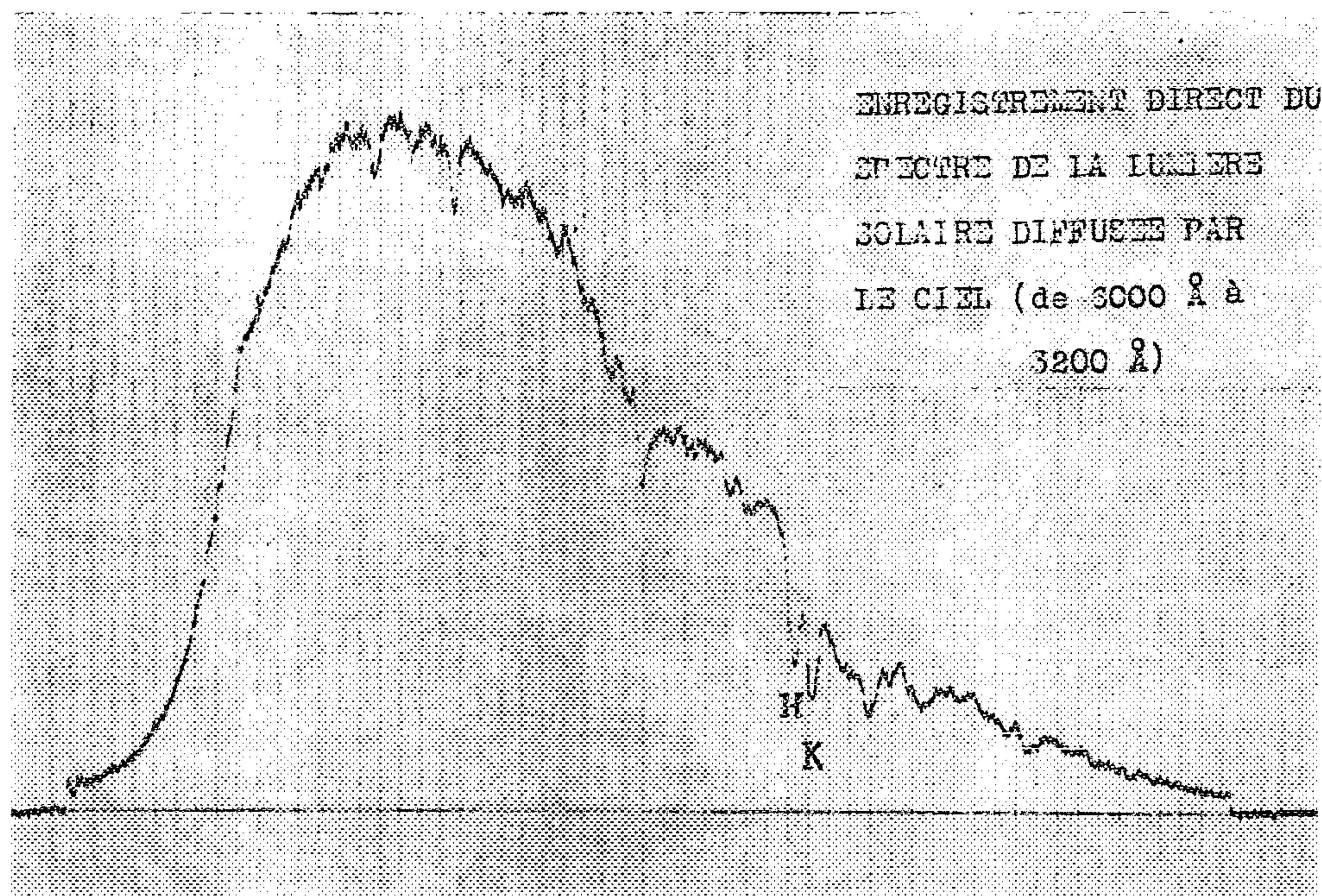
Les deux cellules sont alimentées en courant continu stabilisé, et les tensions par étage sont réglables par plots, indépendamment, entre 50 et 90 V.

Les courants de sortie des deux cellules, proportionnels respectivement à I et I_λ, sont amplifiés séparément au moyen d'un amplificateur linéaire double, à ponts, et sont envoyés dans les deux cadres d'un logomètre à enregistrement photographique par spot lumineux, qui en mesure le rapport I_λ/I. Ce rapport

(1) Les effets chromatiques de la scintillation seraient intégrés par la plaque photographique pendant la durée d'une pose, s'ils ne l'étaient déjà, à tout instant, du fait de la grande surface du miroir du télescope, pour des étoiles suffisamment hautes au-dessus de l'horizon.

(2) Le principe en a été présenté par l'un de nous au Congrès de l'U. A. I., Rome, 1952.

ne dépend pas d'un défaut de guidage de l'étoile dans la fente du spectroscope. Ses variations, au cours du balayage du spectre, traduisent les variations d'intensité de celui-ci. Une came, solidaire de la vis entraînant la fente exploratrice, produit des éclairs brefs à intervalles réguliers, qui impressionnent le papier photographique enregistreur, afin de permettre un repérage des longueurs d'onde.



Les expériences de laboratoire ont montré qu'une diminution arbitraire, dans le rapport de 5 à 1, de l'intensité lumineuse d'une source de répartition énergétique donnée placée devant le spectroscope, ne modifie pas sensiblement les indications du logomètre. Ces conditions opératoires sont plus mauvaises que celles auxquelles on peut s'attendre, par bonnes images, lors du guidage sur une étoile.

La figure représente l'enregistrement du spectre de la lumière solaire diffusée par le ciel, obtenu en plaçant devant la fente du spectroscope un bloc de carbonate de magnésie faiblement éclairé par la lumière du jour (3).

(3) Dans les mêmes conditions, le temps de pose sur plaque de haute sensibilité serait de plusieurs minutes.

RADIOASTRONOMIE. — *Influence de l'ionosphère sur la réception du rayonnement galactique de fréquence* 29,5 *Mc/s*. Note (*) de MM. **Émile-Jacques Blum**, **Jean-François Denisse** et **Jean-Louis Steinberg**, présentée par M. André Danjon.

On montre que le rayonnement galactique reçu sur 29,5 Mc/s subit une atténuation due à l'ionosphère. Cette atténuation doit être attribuée en partie à la couche F 2, en partie à la couche D.

Du mois de mai 1949 au mois d'avril 1950, un enregistrement continu du rayonnement galactique sur 29,5 Mc/s a été effectué à Marcoussis (longitude 2° 12′ E, latitude 48° 58′ N) avec une antenne constituée de deux dipôles ondes résistifs. Les lobes secondaires de cet aérien, étudié par S. Zisler, étaient très réduits; le lobe principal, d'ouverture 34° à demi-puissance, était pointé au zénith.

L'analyse des enregistrements montre que le rayonnement galactique est *atténué par l'ionosphère* (1); la figure 1 représente les variations diurnes moyennes de l'atténuation totale observée en été (A) et en automne (B). On peut montrer que l'atténuation trouvée en été est la somme de deux effets dus très vraisemblablement, l'un, à la couche F 2, l'autre, à la couche D. Pour plusieurs raisons les mesures d'automne se prêtent mal à une séparation analogue : l'absorption par la couche D est sans doute beaucoup plus faible, l'atténuation due à F 2 est plus forte et très irrégulière (variations de l'ordre de 0,5 db en une demi-heure), enfin des réceptions parasites perturbent le plus souvent les observations de jour.

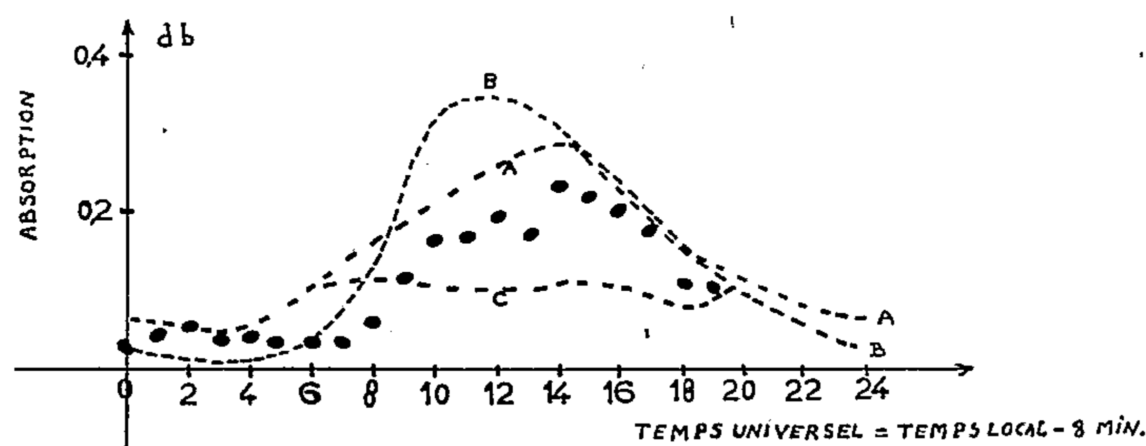


Fig. 1. — Variation diurne de l'absorption ionosphérique. (A), en juin-juillet. ● mesures du 5 juin (orage ionosphérique). (B), en octobre-novembre. (C), courbe (A) corrigée de l'absorption par la couche D.

Atténuation par la couche F 2. — Les courbes A et B de la figure 1 présentent certaines caractéristiques des courbes d'évolution de la fréquence critique de la

(*) Séance du 21 avril 1954.

(1) *U. R. S. I.*, 9, IV, 1952, p. 83.

couche F 2 correspondant aux mêmes périodes, et il ne paraît pas douteux qu'une partie au moins de l'atténuation observée ne soit liée à la présence de la couche F 2. D'autres remarques confirment cette relation :

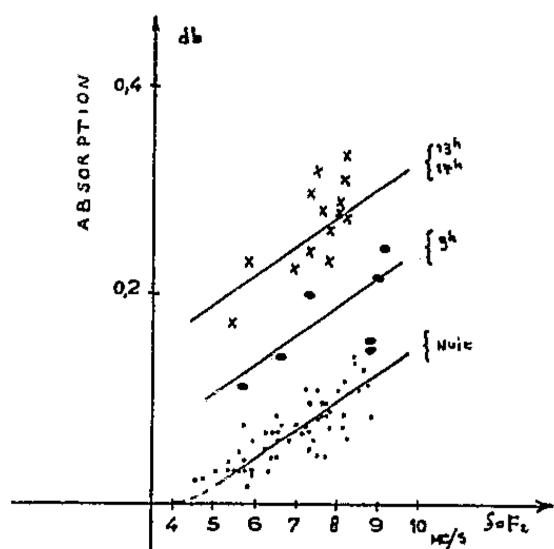


Fig. 2. — Variations en fonction de la fréquence critique f_0F 2, de l'absorption mesurée la nuit (•), à 9 h (●) et à 13 et 14 h (×) (mesures des 1, 5, 20 et 25 juin et 6, 7 et 14 juillet). Les zéros des échelles d'absorption des figures 1 et 2 sont entachées d'une incertitude d'origine expérimentale de l'ordre de 0,05 décibel.

a. Une nette augmentation de l'atténuation accompagne la présence des échos diffus de F 2;

b. Une diminution de l'atténuation se manifeste lorsqu'un orage ionosphérique provoque un abaissement de f_0F 2 (le 5 juin 1949 par exemple);

c. *Pendant la nuit*, en été, l'atténuation varie à peu près linéairement avec f_0F 2 entre 5 et 9 Mc/s (*fig*. 2); nous avons utilisé pour cette comparaison les mesures de f_0F 2 de Bagneux. L'hiver, cette relation est beaucoup moins nette, sans doute à cause de la présence d'échos diffus plus fréquents.

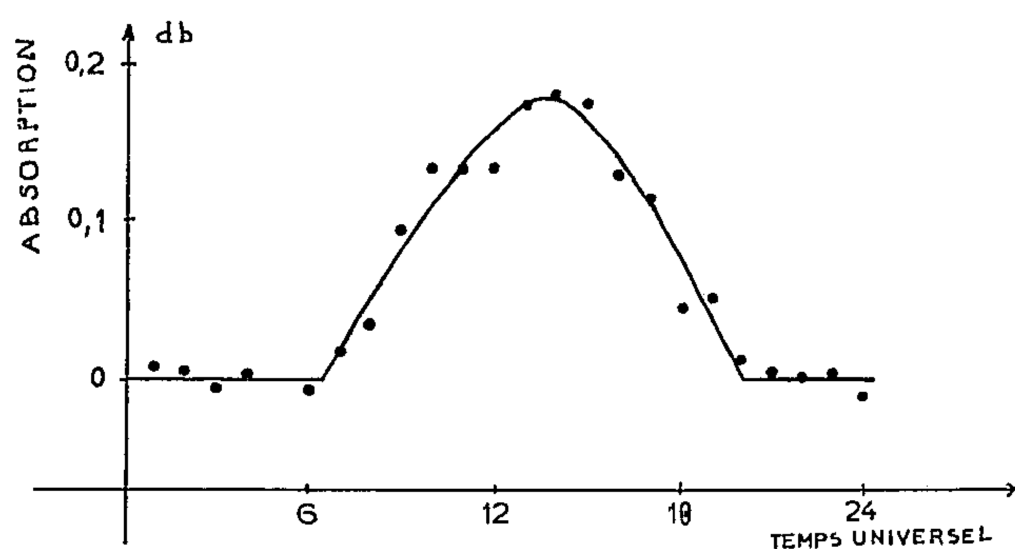


Fig. 3. — Absorption par la couche D au voisinage du solstice d'été.

Ces résultats sont qualitativement assez comparables à ceux que A. P. Mitra et C. A. Shain ([2]) ont obtenus a partir d'observations analogues effectuées sur 18,3 Mc/s. Ces auteurs ont proposé d'attribuer cette atténuation, à

([2]) *J. Atmosph. Terr. Phys.*, 4, 1953, p. 204.

l'absorption sélective par la couche F 2; nos mesures suggèrent que *l'occultation* par F 2 d'une partie du rayonnement galactique pourrait contribuer aussi à l'effet qui vient d'être décrit.

Absorption par la couche D. — *Pendant le jour*, on trouve encore que l'atténuation moyenne est une fonction croissante de f_0F 2, mais à condition de comparer des mesures effectuées à la même heure locale (*fig.* 2). Tout se passe comme si une absorption supplémentaire, variable avec l'heure locale, s'ajoutait à l'atténuation due à F 2. En été, on peut admettre, comme première approximation, que les courbes d'absorption obtenues pour chaque heure locale, sont des droites parallèles, et déterminer la variation diurne de cette absorption supplémentaire (*fig.* 3). Celle-ci présente les caractéristiques d'une absorption par une couche basse de l'ionosphère et doit être très probablement attribuée à la *couche* D.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Bande passante et dispersion des guides d'ondes chargés par des iris circulaires.* Note (*) de M. **René Combe**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit des formules approchées donnant la bande passante et la dispersion des guides chargés; on détermine les tolérances à respecter dans les dimensions des éléments de guides, et dans le contrôle de la fréquence et de la température pour obtenir une valeur de la longueur d'onde guidée avec une précision donnée. Ces résultats s'appliquent particulièrement aux accélérateurs linéaires d'électrons.

La théorie des guides circulaires à structure périodique fournit, comme équation de propagation d'une onde à symétrie de révolution possédant une composante longitudinale de champ électrique la relation suivante ([1]) :

$$\text{(1)}\qquad \frac{F_1(ka)}{F_0(ka)}=\frac{d}{D}ka\sum_{m=-\infty}^{+\infty}\frac{J_1(\chi_m a)}{(\chi_m a)J_0(\chi_m a)}\,\frac{J_0\left(\frac{\beta_m d}{2}\right)\sin\left(\frac{\beta_m d}{2}\right)}{\frac{\beta_m d}{2}},$$

avec

$$k=\frac{2\pi}{\lambda_0},\qquad \beta_0=\frac{2\pi}{\lambda_g},\qquad \beta_m=\beta_0+\frac{2\pi m}{D},\qquad k^2=\beta_m^2+\chi_m^2.$$

λ_0, longueur d'onde dans le vide; λ_g, longueur d'onde guidée.

$$F_0(k\rho)=J_0(k\rho)Y_0(kb)-Y_0(k\rho)J_0(kb),$$
$$F_1(k\rho)=J_1(k\rho)Y_0(kb)-Y_1(k\rho)J_0(kb);$$

De part et d'autre de λ_0, deux longueurs d'onde de coupure correspondent : λ_{01} à $\lambda_g=2D$ et λ_{02} à $\lambda_g\infty$.

(*) Séance du 12 avril 1954.

([1]) W. Walkinshaw, *Proc. Phys. Soc., London*, 61, 1948, p. 246.

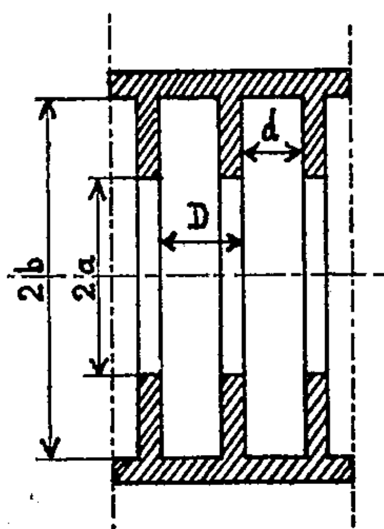
Pour $\lambda_g = 2\mathrm{D}$, on a $\beta_m = (1+2m)\pi/\mathrm{D}$. En ne retenant que les termes d'indices o et -1, et en négligeant D^2 devant $\lambda_0^2/4$, l'équation (1) devient :

$$(2) \qquad \frac{\mathrm{F}_1(k_1 a)}{\mathrm{F}_0(k_1 a)} = \frac{2d}{\mathrm{D}} \frac{k_1 a}{\frac{j\pi a}{\mathrm{D}}} \frac{\mathrm{J}_1\left(\frac{j\pi a}{\mathrm{D}}\right)}{\mathrm{J}_0\left(\frac{j\pi a}{\mathrm{D}}\right)} \frac{\mathrm{J}_0\left(\frac{\pi d}{2\mathrm{D}}\right)\sin\left(\frac{\pi d}{2\mathrm{D}}\right)}{\frac{\pi d}{2\mathrm{D}}}, \qquad \text{avec} \quad k_1 = \frac{2\pi}{\lambda_{01}}.$$

Pour $\lambda_g \infty$, $\beta_0 = 0$, $\chi_0 = k$, et en se limitant à $m = 0$:

$$(3) \qquad \frac{\mathrm{F}_1(k_2 a)}{\mathrm{F}_0(k_2 a)} = \frac{d}{\mathrm{D}} \frac{\mathrm{J}_1(k_2 a)}{\mathrm{J}_0(k_2 a)}, \qquad \text{avec} \quad k_2 = \frac{2\pi}{\lambda_{02}}.$$

Les formules (2) et (3) permettent de calculer k_1, k_2, λ_{01}, λ_{02}, et la bande



passante $\lambda_{01} - \lambda_{02}$. Nous calculerons la dispersion $\mathcal{D}$ au point $\lambda_g = \lambda_0$ où $\beta_0 = k$ et $\chi_0 = 0$

$$\mathcal{D} = \frac{\partial \lambda g}{\partial \lambda_0} = \left(\frac{k}{\beta_0}\right)^2 \frac{\partial \beta_0}{\partial k} \sim \frac{\partial \beta_0}{\partial k}.$$

En différentiant l'équation (1), on trouve, tous calculs faits

$$(4) \qquad \Phi_a \,\partial(ka) - \Phi_b \,\partial(kb) = \frac{1}{2}\partial\left(a\frac{d}{\mathrm{D}}k\right) + \frac{a^3}{8}\frac{d}{\mathrm{D}}k^2\,\partial k - \frac{5}{48}a\frac{d^2}{\mathrm{D}}k^3\,\partial d - \frac{a}{8}\frac{d}{\mathrm{D}}k^2\left(a^2 + \frac{5}{6}d^2\right)\partial\beta_0,$$

avec

$$\Phi_a = 1 + \left(\frac{\mathrm{F}_1}{\mathrm{F}_0}\right)^2 - \frac{\mathrm{F}_1}{ka\mathrm{F}_0}, \qquad \mathrm{F}'_1 = -\mathrm{J}_0(ka)\mathrm{Y}_1(kb) + \mathrm{Y}_0(ka)\mathrm{J}_1(kb);$$

$$\Phi_b = \frac{\mathrm{F}_{11}}{\mathrm{F}_0} + \frac{\mathrm{F}_1\mathrm{F}'_1}{\mathrm{F}_0^2}, \qquad \mathrm{F}_{11} = \mathrm{J}_1(ka)\mathrm{Y}_1(kb) - \mathrm{Y}_1(ka)\mathrm{J}_1(kb).$$

En faisant dans (4) : $\partial a = \partial b = \partial d = \partial \mathrm{D} = 0$, on obtient

$$\mathcal{D} = \frac{2}{\pi^2}\left(\frac{\lambda_0}{a}\right)^2 \frac{\mathrm{D}}{d} \frac{\left(\Phi_b \frac{b}{a}\right) - \Phi_a + \left(\frac{d}{2\mathrm{D}}\right)\left(1 + \frac{\pi^2 a^2}{\lambda_0^2}\right)}{1 + \frac{5\,d^2}{6a^2}}.$$

La formule (4) donne aussi $\partial\lambda_g/\partial a$ (avec $\delta b = \delta d = \delta D = \delta k = 0$) et d'une manière analogue $\partial\lambda_g/\partial b$, $\partial\lambda_g/\partial d$ et $\partial\lambda_g/\partial D$.

$$\frac{\partial\lambda_g}{\partial a} = \frac{2}{\pi^2}\left(\frac{\lambda_0}{a}\right)^3 \frac{D}{d} \frac{\Phi_a - \dfrac{d}{2D}}{1 + \dfrac{5d^2}{6a^2}}, \qquad \frac{\partial\lambda_g}{\partial b} = -\frac{2}{\pi^2}\left(\frac{\lambda_0}{a}\right)^3 \frac{D}{d} \frac{\Phi_b}{1 + \dfrac{5d^2}{6a^2}},$$

$$\frac{\partial\lambda_g}{\partial d} = -\frac{1}{\pi^2}\left(\frac{\lambda_0}{a}\right)^2 \frac{\lambda_0}{d} \frac{1 - \dfrac{5d^2\pi^2}{6\lambda_0^2}}{1 + \dfrac{5d^2}{6a^2}}, \qquad \frac{\partial\lambda_g}{\partial D} = \frac{1}{\pi^2}\left(\frac{\lambda_0}{a}\right)^2 \frac{\lambda_0}{D} \frac{1}{1 + \dfrac{5d^2}{6a^2}}.$$

D'autre part, si α est le coefficient de dilatation linéaire du métal constituant le guide, et θ la température :

$$\frac{1}{\alpha}\frac{\partial\lambda_g}{\partial\theta} = a\frac{\partial\lambda_g}{\partial a} + b\frac{\partial\lambda_g}{\partial b} + d\frac{\partial\lambda_g}{\partial d} + D\frac{\partial\lambda_g}{\partial D}.$$

Si l'on s'impose la précision désirée sur λ_g, les formules ci-dessus donnent les tolérances à respecter sur la fréquence f, sur a, b, d, D et sur θ.

Le tableau ci-dessous donne des valeurs numériques et les compare aux résultats expérimentaux. E_0 est l'amplitude du champ électrique E_z sur l'axe du guide pour un flux de puissance H. F. de 500 kW. Les écarts admissibles Δf, Δa, Δb et $\Delta\theta$ correspondent à un écart imposé $\Delta\lambda_g = 1$ mm. Les guides sont en aluminium, et pour tous $\lambda_0 = \lambda_g = 10$ cm.

N° du guide.	D (mm).	d (mm).	$2a$ (mm).	$2b$ (mm).	E_0 (V/cm).	Bande passante théor. (Mc/s).	Bande passante expér. (Mc/s).	Dispersion théor.	Dispersion expér.	Δf théor. (Mc/s).	Δa théor. (μ).	Δb. théor. (μ).	$\Delta\theta$ théor. (°C).
1	10	7,5	46,81	87,87	9 000	942	864	7,95	7,80	3,77	92,6	46,3	58,1
2	10	7,5	33,10	82,86	18 000	475	396	20,4	18,5	1,47	48,6	18,0	20,6
3	10	7,5	23,40	79,13	36 000	175	167	55,2	58,8	0,54	24,5	6,8	7,5
4	20	15	33,10	82,92	18 000	240	214	14,2	17,8	2,11	72,4	26,7	31,7

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Expression générale des constantes de temps de l'inducteur d'une machine synchrone triphasée non saturée.* Note (*) de MM. **Jean Lagasse** et **Gérard Lesbordes**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs proposent une détermination théorique des constantes de temps de l'inducteur d'une machine synchrone et indiquent la bonne concordance de leurs conclusions avec les vérifications expérimentales.

Comme il est bien connu, une mesure effectuée aux bornes de l'inducteur d'une machine synchrone permet d'obtenir d'une part lorsque l'induit est

(*) Séance du 12 avril 1954.

ouvert, la valeur L_1 de l'inductance propre de cet inducteur et d'autre part, lorsque l'induit est en court-circuit, la valeur N_1 de l'inductance des fuites totales rapportées à l'inducteur.

Il apparaît dès lors que lorsque l'induit est fermé sur une impédance quelconque, $Z = R + j(L\omega - 1/C\omega)$ il est possible de dire que l'inducteur présente une inductance $\mathfrak{N}$ que nous allons déterminer.

Les équations représentatives du fonctionnement de l'alternateur se présentent sous la forme :

(1) $$\bar{V} = \bar{Z}\,\bar{I},$$

(2) $$\bar{E}_R = \bar{V} + jX\bar{I}$$

(3) $$\bar{E} = \bar{V} + j(X + K\alpha)\bar{I}$$

en désignant par K la pente de la caractéristique à vide, X la réactance des fuites totales ramenées à l'induit.

α le coefficient d'équivalence entre induit et inducteur déterminé à partir de $X + K\alpha = K/K'$, K' étant la pente de la caractéristique en court-circuit.

Soit J_R le courant d'excitation J corrigé de $\alpha\bar{I}$ qui traduit l'action magnétisante ou démagnétisante du courant de l'induit.

Dans ces conditions, transformons comme suit le produit $E_R = KJ_R$:

$$KJ_R = \frac{K}{L_1} L_1 J_R = \frac{K}{L_1} \mathfrak{N} J$$

en posant $L_1 J_R = \mathfrak{N} J$ tout comme l'on écrit, dans le cas où l'induit est en court-circuit :

$$N_1 J = L_1 (J - \alpha I_{c\text{-}c}).$$

A partir des équations (1), (2) et (3) on parvient alors à :

$$\mathfrak{N} = L_1 \sqrt{\frac{R^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} + X\right)^2}{R^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} + X + K\alpha\right)^2}},$$

expression de la valeur de l'inductance que présente l'inducteur de la machine lorsque l'induit est fermé sur une impédance Z.

La constante de temps θ de l'inducteur de l'alternateur s'obtient ensuite immédiatement en remarquant que :

(4) $$\theta = \frac{\mathfrak{N}}{R_1},$$

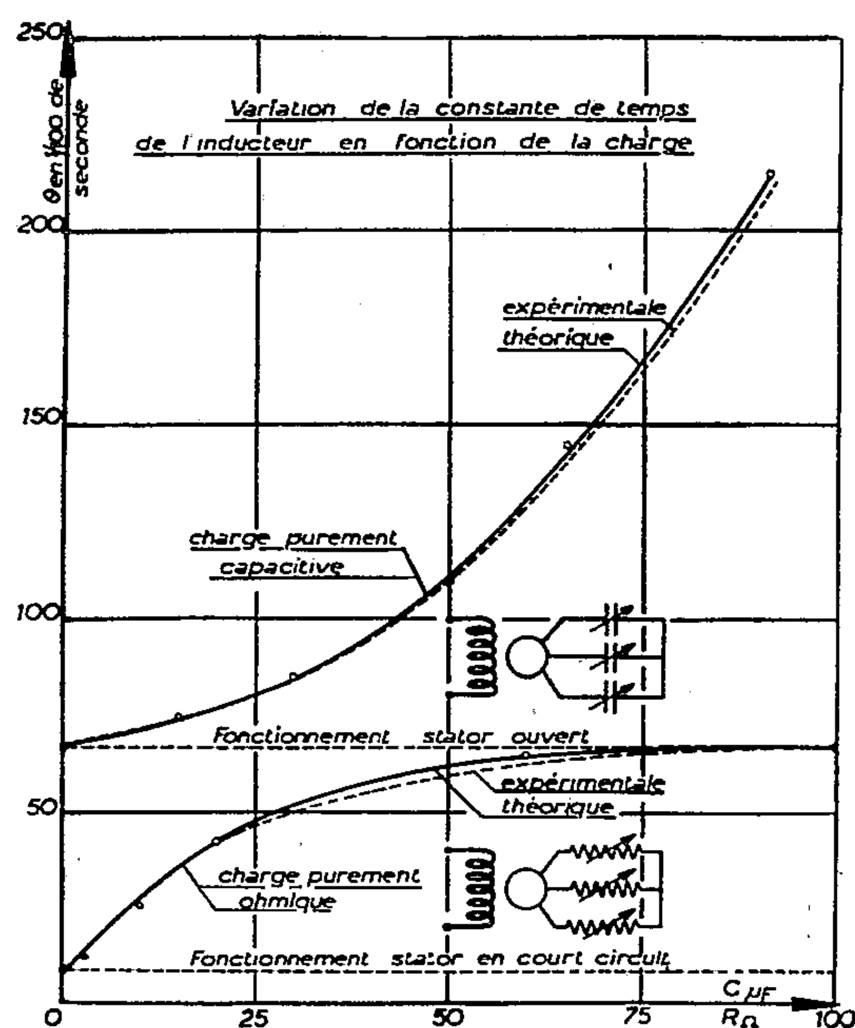
R_1 étant la résistance de l'inducteur.

Nous avons vérifié la valeur ci-dessus de θ en étudiant la variation de la constante de temps d'un alternateur en fonction de la charge, dans les deux cas suivants :

a. circuit extérieur uniquement résistant;

b. circuit extérieur uniquement capacitif.

Les constantes de temps ont été déduites d'enregistrements de phénomènes transitoires effectués à l'aide d'un oscillographe électromagnétique puis comparées aux valeurs calculées à partir de l'expression (4).



Les courbes données sur la figure montrent la bonne concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux. On remarque en particulier, que lorsque l'alternateur fonctionne sur circuit capacitif (cas de l'alimentation d'une longue ligne à vide) les phénomènes transitoires de l'excitation de cet alternateur présentent des constantes de temps toujours supérieures à celle du fonctionnement à induit ouvert. Une remarque inverse s'applique au cas du fonctionnement sur charge entièrement active.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur le contraste des images en microscopie protonique dû à la diffusion élastique et inélastique des protons dans les éléments légers.* Note de MM. **Paul Chanson** et **Claude Magnan**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est discuté du rôle de la diffusion élastique et inélastique des électrons et des protons de 50 keV dans des objets organiques de 5 mμ d'épaisseur. On a pu montrer que la diffusion élastique entraîne un fort contraste dans les images obtenues en microscopie protonique.

Les images obtenues en microscopie protonique d'objets formés de substances organiques semblent nettement plus contrastées qu'en microscopie électronique, à ouverture égale et à énergie égale. Ceci nous a conduit à

discuter de manière plus précise le rôle des divers processus de diffusion, pour de petits angles, dans des membranes organiques d'épaisseurs voisines de 5 mμ, d'abord dans le cas des électrons et ensuite dans celui des protons.

Diffusion élastique. — Le problème de la diffusion de particules chargées par le champ coulombien du noyau donne en première approximation la formule bien connue de Rutherford. Cependant aux très petits angles cette formule n'est plus correcte et il faut appliquer la formule proposée par Born ([1]) qui donne la section efficace différentielle de diffusion pour de petits angles $\sigma_0 = 2\pi[2mZe^2/p^2(\theta^2+\theta_0^2)]^2\theta\, d\theta$, p est l'impulsion de la particule et $\theta_0 = \bar{\lambda}/a$ et $a = \hbar^2/me^2Z^{\frac{1}{3}}$.

Si M est la masse de la particule incidente, et m celle de l'électron, on a $\theta_0 = (Z^{1/3}/137\beta)(m/M)$ où $\beta = v/c$. θ_0 joue le rôle d'un angle limite inférieur de diffusion. Mais ceci n'est valable que si l'approximation de Born ([2]), ([3]), est valable. Les calculs théoriques de E. J. Williams ([4]), ([5]), en bon accord avec les résultats expérimentaux de H. Geiger ([6]), conduisent à poser que cette condition est remplie si l'expression $\gamma = Ze^2/\hbar v = Z/137\beta$ ([7]) est petite devant l'unité.

Microscopes électroniques. — γ est, pour des électrons de 50 KeV et des substances de $Z = 7$, égal à 0,1. La condition précédente est donc remplie. On trouve alors que $\theta_0 = 4{,}3\times 10^{-2}$ rad.

Si θ_1 est l'angle d'ouverture de l'objectif du microscope, l'intégration de la section efficace différentielle de diffusion de θ_1 à π pourra s'écrire $\sigma_{\theta_1\pi} = 4\pi m^2Z^2(e^4/p^4)[1/(\theta_1^2+\theta_0^2)] = 6\times 10^{-19}$ cm^2, avec $\theta_0 = 4{,}3\times 10^{-2}$, $\theta_1 = 2\times 10^{-3}$, $E = 50$ keV, $Z = 7$.

Nous devons maintenant évaluer le libre parcours moyen d'électrons de 50 keV dans une couche organique de 5 mμ d'épaisseur, où le Z moyen sera pris égal à 7, la densité égale à 1. L'évaluation du nombre d'électrons, qui ont passé le diaphragme, conduit à la formule d'absorption $N = N_0e^{-\mu x}$ où $\mu = \sigma\delta$ et δ étant le nombre d'atomes par centimètre cube de la membrane, soit $\delta = 4.10^{22}$. Il s'ensuit que le libre parcours moyen $x_0 = 1/\mu = 1/\sigma\delta = 400$ mμ. On pourra donc dans ce cas négliger les diffusions multiples. Il s'ensuit que le contraste

$$C = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - e^{-\mu x} = 1 - e^{-\frac{1}{80}}; \qquad C = 0{,}0125$$

donc négligeable.

([1]) *Atomic physics*, p. 321, 3e édit., Blackie Ed. (London).
([2]) E. Segré, *Experimental Nuclear physics*, 1, p. 278; John Wiley and Son Ed. New-York.
([3]) E. Segré, *ibid.*, p. 284.
([4]) *Rev. Mod. Phys.*, 17, 1945, p. 217.
([5]) *Proc. Roy. Soc.* (London) A 169, 1939, p. 531.
([6]) *Proc. Roy. Soc.*, A 83, 1910, p. 492.
([7]) J. Winter, *Thèse de Doctorat*, Masson, 1934.

Microscopie protonique. — La condition $\gamma = Z/137\beta \ll 1$ n'est plus remplie, car ici, à énergie égale, $\beta = 1/86$ et $\gamma = 4,5$. Dans ce cas on pose

$$\theta_0 = \gamma \frac{\bar{\lambda}}{a} \quad (^3).$$

Il vient alors $\theta_0 = (Z^{1/3}/137\beta)(m/M)(Z/137\beta) = 4,4 . 10^{-3}$ rad, où M est la masse du proton.

Le calcul précédent de la section efficace de θ_1 à π pour cette nouvelle valeur de θ_0 donne $\sigma_{\theta_1\pi} = 4,8 . 10^{-17}$ cm² et le libre parcours moyen $x_0 = 5$ mμ. Il s'ensuit que le contraste $C = (N_0 - N)/N_0 = 1 - e^{-x/x_0} = 1 - e^{-1}$ $x = 5$ mμ, donc $C = 0,77$.

On peut donc dire que la diffusion élastique pour des protons dans des membres organiques de 5 mμ d'épaisseur donne un contraste important.

Diffusion inélastique. — La conservation de l'impulsion et la conservation de l'énergie donnent $\theta^2 = (\Delta E/E).(m/M)$, θ est l'angle de diffusion supposé petit, E l'énergie du corpuscule incident et ΔE l'énergie perdue, M la masse du corpuscule. On prendra ΔE égal au potentiel d'ionisation de l'azote, en supposant que l'énergie perdue par simple excitation de l'électron est négligée.

Électrons incidents. — Ici $m = M$ et $\theta = 17 . 10^{-3}$ rad. pour des électrons de $E = 50$ keV.

La connaissance du parcours des électrons de faible énergie dans l'air permet de calculer le libre parcours moyen dans une membrane organique de 5 mμ et de le trouver égal à $x_0 = 15,9$ mμ. Le contraste sera encore donné par $C = (N_0 - N)/N_0 = 1 - e^{-(x/x_0)} = 1 - e^{-(1/3)}$, $C = 0,28$. Même en couche mince, la diffusion inélastique peut définir pour les électrons un contraste.

Protons incidents. — Ici $M = 1840$ et, à énergie égale, on aura $\theta = 0,4 \times 10^{-3}$ rad. Pour le libre parcours moyen de protons de 50 keV dans une membrane organique de 5 mμ, nous savons (8) que la perte d'énergie par ionisation est de 350 eV. Ceci correspond à 10 paires d'ions formées c'est-à-dire à 10 chocs capables d'arracher un électron. Le libre parcours moyen sera

$$x_0 = \frac{5}{10} \text{m}\mu = 0,5 \ \mu.$$

Nous aurons donc affaire à une diffusion multiple. En raisonnant sur une distribution gaussienne des angles, ce qui est une estimation de l'angle de diffusion moyen, nous obtenons $\sqrt{10}\,\theta_{\text{cal}}$, soit $\theta_{\text{moy}} = 1,3 \times 10^{-3}$ rad, inférieur à l'angle d'ouverture θ_1.

Les protons qui traversent un objet de 5 mμ ne donnent pas de contraste par diffusion inélastique.

En résumé, l'effet global de la diffusion dans des objets de 5 mμ conduit à un contraste trois fois plus important avec les protons qu'avec les électrons.

---

(8) P. Chanson, *Thèse de Doctorat*, Masson, 1947, p. 77.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Essai d'interprétation électronique des phénomènes d'inertie dans les photopiles.* Note (*) de M. **Georges Blet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a coutume d'expliquer les phénomènes d'inertie dans les photopiles en faisant intervenir dans le schéma représentatif deux paramètres fondamentaux : la capacité interne et la résistance interne.

L'explication des résultats expérimentaux conduit à admettre que ces deux paramètres sont essentiellement variables et dépendent, entre autres, de la valeur de l'éclairement et de la valeur du courant de polarisation.

Nous avons cherché une interprétation de ces variations et l'avons trouvée en partant des données suivantes :

1° Les photoélectrons émis sont régis par la loi de Lambert et par une loi de distribution scalaire des vitesses.

2° La conductibilité de la couche d'arrêt est une fonction croissante du nombre d'électrons libres qu'elle contient par unité de volume.

La première hypothèse permet de déterminer la loi d'arrivée des photoélectrons sur l'électrode collectrice en fonction du temps : la courbe représentative est pratiquement confondue avec la courbe de charge d'un condensateur. Cette courbe est l'intégrale de la courbe de distribution des vitesses normales.

La seconde hypothèse explique le mécanisme de variation de la résistance interne avec l'éclairement. Cette résistance diminue lorsque l'éclairement augmente par suite de l'accroissement du nombre d'électrons libres circulant dans la couche d'arrêt. Les conditions aux limites conduisent à admettre pour la conductivité la relation suivante :

$$\sigma = K(n_0 + n),$$

K, étant un facteur de proportionnalité;
n_0, le nombre d'électrons libres par unité de volume à l'obscurité;
n, le nombre d'électrons libres par unité de volume dus à une cause extérieure (éclairement ou polarisation).

L'ensemble de ces deux hypothèses associées à celle du potentiel retardateur permet de déterminer la courbe d'établissement du potentiel aux bornes lorsque l'on éclaire la cellule.

Cette courbe dépend entre autres de la polarisation et de l'éclairement.

Il est possible de tracer les courbes correspondant à diverses valeurs du rapport n/n_0 : on obtient ainsi le réseau ci-contre.

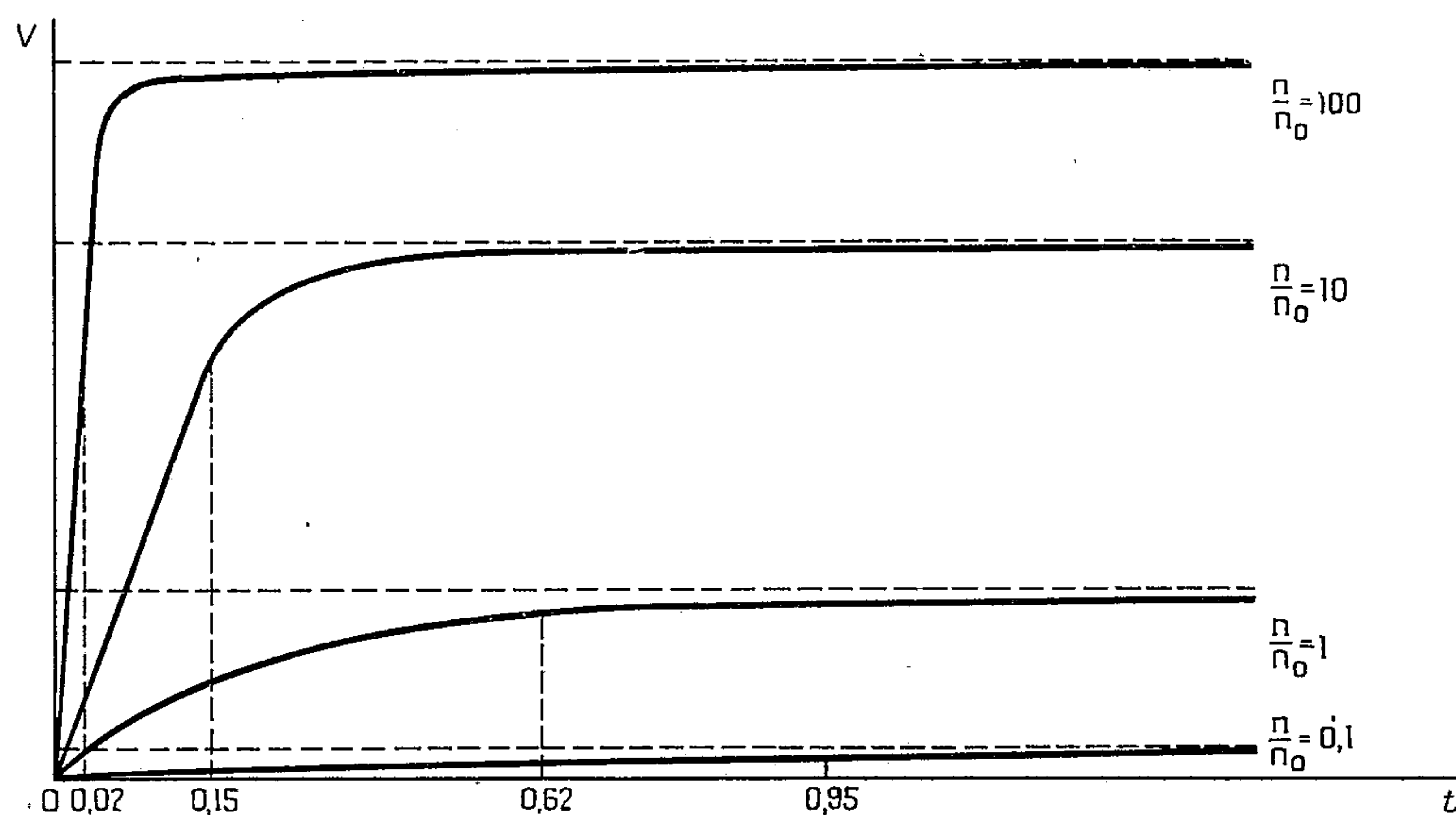
L'expérience donne des courbes transitoires parfaitement superposables à celles-ci lorsque l'on fait croître l'éclairement (c'est-à-dire n/n_0).

(*) Séance du 5 avril 1954.

Les constantes de temps respectives sont données ci-dessous :

$\frac{n}{n_0}$	0	0,1	1	10	100
τ	1	0,94	0,62	0,15	0,02

De ces interprétations il ressort que la constante de temps d'une photopile est une grandeur intrinsèque caractérisant la nature de la couche d'arrêt à l'obscurité (distribution de vitesse des photoélectrons et densité des électrons libres) et indépendante des dimensions géométriques (surface) de la photopile.



Elle est également indépendante de la longueur d'onde de la lumière excitatrice, puisqu'elle ne dépend que de la loi de distribution des électrons et de leur nombre. Leur vitesse initiale en valeur absolue n'intervient pas, vu le grand nombre de chocs subis par les électrons avant de parvenir à l'électrode collectrice.

L'expérience confirme parfaitement ce résultat.

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Polarisabilité et planéité moléculaire.* Note de MM. **Auguste Rousset** et **Adolphe Pacault** présentée par M. Jean Cabannes.

Les propriétés chimiques et physiques des molécules aromatiques polycycliques sont liées à l'orientation relative des cycles qui les constituent. Lorsque les cycles sont insulés soit par une chaîne, soit parce qu'ils font un certain angle entre eux, la plupart des grandeurs caractéristiques de la molécule sont, suivant leur nature, sensiblement la somme scalaire, vectorielle ou

tensorielle des grandeurs correspondantes des cycles. Lorsque, au contraire, ces cycles sont dans un même plan les règles d'additivité ne sont plus vérifiées et l'étude comparée des propriétés de la molécule et du benzène met en évidence entre les différentes parties de la molécule une conjugaison dont des électrons π sont principalement responsables.

La détermination des angles que font entre eux les cycles constituants dans des molécules polycycliques (diphényle; diphényles substitués; di, tri tétraphénylméthane; etc.) est un problème difficile que les différentes méthodes de la chimie physique (rayons X, diffraction électronique, polarisations magnétique et électrique) s'emploient à résoudre sans qu'aucune d'elles puisse prétendre le faire d'une façon satisfaisante et dans tous les cas.

Nous proposons une méthode nouvelle, fondée sur la diffusion de la lumière (effet Rayleigh), permettant des recoupements souhaitables.

On sait que toute molécule anisotrope peut être définie par trois axes principaux de polarisabilité. Cette propriété est liée à la plus ou moins grande mobilité des électrons et l'on évalue cette dernière, soit par les polarisabilités optiques A_1, A_2, A_3, soit par les polarisabilités électriques α_1, α_2, α_3, soit par les polarisabilités magnétiques χ_1, χ_2, χ_3, suivant le phénomène auquel on se réfère; réfraction et diffusion moléculaire, effet Kerr, effet Cotton-Mouton et mesure directe des susceptibilités magnétiques.

L'intensité de la diffusion de la lumière, due aux fluctuations d'orientation des molécules anisotropes, est liée très simplement à l'anisotropie optique $\delta^2 = \Sigma(A_1 - A_2)^2/2(A_1 + A_2 + A_3)^2$. Tandis que dans le cas des gaz δ^2 se déduit de la seule mesure du facteur de dépolarisation, dans le cas des milieux condensés (liquides purs ou solutions), il faut y ajouter la mesure de la constante de Lord Rayleigh. C'est ainsi qu'on a mesuré l'anisotropie moléculaire du benzène en solution étendue dans un solvant isotrope, comme le tétrachlorure de carbone, et trouvé : $\delta_0^2 = 26.10^{-3}$ (¹). Or la symétrie du noyau benzénique nous permet de poser $A_1 = A_2 \neq A_3$ et donc $\delta_0 = A_1 - A_3/(2A_1 + A_3)$.

Supposons tout d'abord que les cycles qui constituent une molécule polycyclique d'anisotropie δ^2 soient insulés dans ce cas $\delta^2 \leqq \delta_0^2$. Si la symétrie de cette molécule permet de fixer l'orientation relative des noyaux au moyen d'un angle unique α et si l'on conserve aux différents noyaux benzéniques les mêmes réfractivités que dans le benzène, le rapport δ^2/δ_0^2 peut toujours s'exprimer uniquement en fonction des lignes trigonométriques de l'angle α ($\delta^2/\delta_0^2 = f(\alpha)$). De la mesure de δ^2 et de δ_0^2, on peut tirer α.

Lorsque l'expérience conduit à une valeur $\delta^2 > \delta_0^2$, il faut rejeter l'hypothèse de l'insulation des cycles. La molécule est plane selon toute vraisemblance et l'on mesure alors une anisotropie caractéristique de cet édifice moléculaire dans lequel les cycles sont conjugués.

(¹) A. Rousset et R. Lochet, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 289.

En résumé, la comparaison des valeurs expérimentales de δ^2 et de δ_0^2 indiquera si la molécule est plane ou non. Si elle ne l'est pas ($\delta^2 < \delta_0^2$), l'angle α qui fixe l'orientation des cycles constituants pourra être déterminé dans les cas de symétrie favorables.

C'est ainsi que l'étude de la diffusion Rayleigh des solutions étendues de dibenzyle dans le cyclohexane conduit à $\delta^2 = \delta_0^2 = 26.10^{-3}$, on en déduit que les deux noyaux benzéniques sont pratiquement non conjugués mais cependant dans des plans parallèles. L'anisotropie du diphénylméthane est inférieure à celle du benzène ($\delta^2 = 18,6.10^{-3}$); on calcule l'angle des deux noyaux, $\alpha = 40°$. L'anisotropie du triphénylméthane est plus faible encore ($\delta^2 = 6,4.10^{-3}$), d'où l'on conclut que les plans des trois noyaux benzéniques sont inclinés de 60° par rapport aux plans verticaux du groupe de symétrie C_{3v}.

La molécule de diphényle, au contraire, est beaucoup plus anisotrope que le benzène $\delta^2 = 80.10^{-3}$. Ce résultat est en faveur d'une structure plane pour laquelle l'ellipsoïde des réfractivités n'est plus de révolution. Si l'on admet que la faible polarisabilité mesurée sur la perpendiculaire au plan commun vaut le double de celle correspondant au noyau benzénique, soit $2A_3$, on peut vérifier que, dans le plan de la molécule, les réfractivités principales valent respectivement 2,7 et 1,3 fois la plus grande réfractivité A_1 du benzène.

Ces résultats qui permettent d'évaluer la conjugaison des noyaux aromatiques complètent heureusement ceux que l'on peut déduire des mesures magnétiques comme l'un de nous et ses collaborateurs (²) l'ont montré en étudiant expérimentalement et théoriquement l'anisotropie magnétique par mesure directe. On remarquera, en effet, que la délocalisation des électrons se faisant dans le plan des noyaux, les polarisabilités optiques dans ce plan sont nettement différentes (leur rapport est égal à 2 pour le diphényle) tandis que la polarisabilité magnétique sur la perpendiculaire au plan, qui est principalement modifiée par cette délocalisation, intègre l'effet global et prend la valeur $2\chi_3$ (χ_3, susceptibilité magnétique moléculaire du benzène suivant l'axe perpendiculaire au plan du noyau) c'est-à-dire n'est pas plus modifiée que la somme des réfractivités dans le plan du noyau qui garde sensiblement la valeur $4A_1$ puisqu'on vérifie que la polarisabilité optique moyenne du diphényle est sensiblement double de celle du benzène.

Dans cet exposé, nous avons voulu simplement énoncer le principe et montrer les possibilités de la méthode en l'illustrant de quelques exemples. Les développement du calcul, les discussions sur la légitimité des hypothèses, les résultats d'autres mesures feront l'objet d'un Mémoire plus détaillé.

(²) A. Pacault, *Experientia*, 10, 1954, p. 41.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Spectre Raman de basse fréquence du chlorure d'aluminium hydraté.* Note de MM. **Georges Champier** et **André Galy**, présentée par M. Jean Cabannes.

Alors que les fréquences attribuables aux vibrations internes des molécules d'eau manifestent de nombreuses anomalies ([1]), les raies de basse fréquence sont toutes représentables par un tenseur. Dans ce qui suit, nous utiliserons les notations indiquées dans ([1]). Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau I.

Tableau I.

Fréquences Raman observées dans le chlorure d'aluminium.

Fréquences (cm^{-1}).	72.	125.	145.	179.	295.	308.	438.	460.
Type	Eg+(Ag?)	Eg	Ag+Eg	Ag+Eg	Ag	Eg	?	Ag
Intensité	F	F	F	F	F	F	ff	m

Fréquences (cm^{-1}).	518.	536.	615.	700.	803.	818.
Type	?	Eg?	Ag+Eg	Ag	Ag	Eg
Intensité	f	f	f	m	m	m

Les raies Raman de fréquence inférieure à 308 cm^{-1} sont toutes intenses et étroites; au-dessus de 308 cm^{-1}, on observe des bandes de faible intensité, dont la largeur atteint parfois 30 cm^{-1}.

Si on suppose l'absence de fréquences de translation-pivotement, qui semblent assez improbables lorsqu'on examine les mouvements possibles des molécules d'eau dans le cristal, le dénombrement des basses fréquences est le suivant :

fréquences de translation : 4 de type Ag, 9 de type Eg,

fréquences de pivotement des molécules d'eau : 3 de type Ag, 3 de type Eg.

Une hypothèse vraisemblable consiste à admettre que les quatre fréquences de translation de type Ag sont 72, 145, 179, 295 cm^{-1}. Afin de vérifier cette hypothèse, et de préciser la nature des mouvements qui apparaissent, nous avons essayé le calcul de ces fréquences en admettant que, lorsque les ions ou les molécules sont déplacés, l'énergie potentielle de déformation peut se mettre sous la forme $1/2 k \Delta r^2$, Δr représentant la variation de distance de deux ions voisins et k une constante caractéristique de la liaison. Cela revient à admettre que les variations d'énergie dues aux forces coulombiennes sont négligeables devant les variations d'énergie dues aux forces à courte distance. Les constantes introduites sont indiquées dans le tableau II

([1]) A. Galy, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 284.

TABLEAU II.

Constantes de liaison introduites.

Nature de la liaison.		Longueur (Å).	Constante correspondante.
Octaèdre $Al(OH_2)_6$	$Al-(H_2O)$	1,94	k_1
	$H_2O-(H_2O)$	2,66	k_0
	$H_2O-(H_2O)$	2,79	k'_0
	H_2O-Cl	3	k_2

Les valeurs numériques qui rendent le mieux compte des fréquences expérimentales sont les suivantes :

$$k_1 = 2,70.10^4 \text{ dynes/cm}^2;\ k_0 = 1,90.10^4;\ k'_0 = 1,48.10^4;\ k_2 = 0,72.10^4.$$

Nous indiquons dans le tableau III les fréquences expérimentales et celles que fournissent les constantes précédentes. Nous indiquons en outre, pour chaque fréquence, les valeurs relatives des élongations maxima de Cl^- et H_2O : r représente l'élongation de Cl^- le long de l'axe binaire, u, v, w les projections de l'élongation de la molécule d'eau de coordonnées : 1,22, 0,942 et 1,18 Å sur les axes OX, Y, Z.

TABLEAU III.

Caractéristiques de type Ag *des translations de réseau.*

Fréquences Raman observée (cm⁻¹).	Fréquences Raman calculée (cm⁻¹).	Élongations maxima r.	u.	v.	w.
72	71	1	— 0,24	0,02	0,20
145	141	1	2,44	—3,60	—1,61
179	183	1	1,55	2,88	—3,54
295	287	1	13,08	4,75	9,90

Comme *a priori* il fallait s'y attendre, la fréquence 72 cm⁻¹ est à attribuer à une oscillation où les molécules d'eau restent pratiquement immobiles. Au contraire, la fréquence 295 cm⁻¹ correspond à une oscillation où les ions Cl^- restent pratiquement au repos. Ceci est en accord avee les considérations faites par J.-P. Mathieu sur un certain nombre de cristaux hydratés (2).

On est ainsi conduit à penser que les fréquences de pivotement se trouvent dans la zone 308—818 cm⁻¹. Dans ce domaine, les trois fréquences Ag les plus intenses sont 460, 700 et 803 cm⁻¹. La forme de leurs tableaux d'intensité est celle que laisse prévoir la théorie de Kastler et Rousset (3), appliquée aux

(2) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 896.
(3) *J. Phys.*, 2, 1941, p. 49.

pivotements symétriques des molécules d'eau. Nous admettrons donc que ces trois fréquences sont les trois fréquences Ag de pivotement.

On constate que ces fréquences sont sensiblement inversement proportionnelles aux racines carrées des trois moments d'inertie principaux de la molécule d'eau. Ceci suggère l'hypothèse que les pivotements ont lieu autour des trois axes principaux d'inertie et que le moment des forces de rappel est isotrope.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence d'un électrolyte étranger sur la diffusion de divers anions phosphoriques dans un gel de gélatine.* Note de Mlle **Suzanne Cordier**, MM. **Roger Marignan** et **Jean Salvinien**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous appliquons notre méthode des isotopes radioactifs à des diffusions en milieu chimiquement homogène renfermant des électrolytes étrangers.

Nous avons déjà indiqué le principe de nos mesures des coefficients vrais de diffusion dans les gels, à l'aide des isotopes radioactifs (1).

La présente Note indique les résultats concernant la diffusion de l'acide orthophosphorique et de plusieurs de ses sels, en présence d'électrolytes étrangers. Cette diffusion s'effectue toujours en milieu *chimiquement homogène*, de sorte que l'activité des ions reste constante tout au long de leur parcours.

Le milieu de diffusion est constitué par des gels à 10 % du même lot de gélatine purifiée, préparés dans des conditions identiques. La température est maintenue à 20°. Les résultats sont alors parfaitement reproductibles.

En *valeur absolue*, les coefficients D de diffusion ne sont connus qu'avec deux chiffres significatifs exacts. La précision est meilleure si l'on considère les *valeurs relatives* obtenues dans notre groupe d'expériences. Elle est suffisante pour confirmer ou infirmer les conclusions théoriques de certains auteurs.

Dans le tableau ci-contre nous indiquons les molarités des électrolytes en présence et les valeurs correspondantes du coefficient vrai de diffusion.

En lisant attentivement ce tableau, on se rendra compte des diverses influences que nous avons recherchées. Nous nous contenterons d'attirer l'attention sur les résultats suivants :

1° le coefficient de diffusion propre D des divers anions phosphoriques croît toujours avec la mobilité du cation étranger. Si les concentrations des deux électrolytes en présence sont du même ordre de grandeur (expériences I et 2), D croît aussi avec la mobilité du cation provenant du phosphate diffusant.

2° Contrairement aux conclusions de R. B. Dean, la valeur de D n'est pas

(1) J. Salvinien, R. Marignan et S. Cordier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 888.

déterminée uniquement par la conductibilité de l'électrolyte de support. D'ailleurs, l'une des hypothèses de calcul de R. B. Dean ne semble pas très valable (2).

3° A l'état de traces, l'anion phosphorique diffuse moins vite seul, qu'en présence de l'électrolyte de support (expérience 3). En l'absence de celui-ci, la diffusion est d'ailleurs moins régulière.

Corps diffusant.	Corps étranger.	$D.10^6$.
1. PO_4HNa_2 M/10	Absent	3,7
	ClNa M	3,7
	ClK M	4,6
2. PO_4HK_2 M/10	Absent	4,7
	ClK M	4,7
	ClNa M	4,3
3. PO_4HNa_2 M/10 000	ClNa M	5,40
	ClNa M/10	5,40
	ClNa M/100	5,40
	ClNa M/500	5,35
	Absent	5,20
4. PO_4HNa_2 M/10 000	ClLi M/10	5,30
	ClNa M/10	5,40
	ClK M/10	5,55
5. PO_4HK_2 M/10 000	ClNa M/10	5,43
	ClK M/10	5,55
6. PO_4H_2Na M/10 000	ClLi M/10	5,40
	ClNa M/10	5,55
	ClK M/10	5,70
7. PO_4H_3 M/10 000	ClLi M/10	5,30
	ClNa M/10	5,40
	ClK M/10	5,65
8. PO_4HNa_2 M/10 000	ClNa M/10	5,40
	BrNa M/10	5,49
	INa M/10	5,51
9. PO_4HNa_2 M/10 000	ClLi et ClK	5,30
	en solutions isoconductrices	5,50

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du phénylacétate d'éthyle avec les cétones par le chlorure d'isopropylmagnésium. Préparation de β-hydroxyesters.* Note (*) de Mme **Yvette Maroni-Barnaud** et M. **Jacques-Émile Dubois**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans ces condensations, différents types d'addition nucléophile sur un groupement carbonyle peuvent se produire. L'orientation de la réaction vers la formation prépondérante de β-hydroxyester est étudiée. Elle dépend à la fois des vitesses d'ionisation et de condensation nucléophile des corps en présence.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, I, 1945, p. 31.

(*) Séance du 12 avril 1954.

Nous étudions l'action des halogénures organo-magnésiens ramifiés sur les mélanges de cétone et d'ester afin de déterminer l'orientation des réactions de condensation ([1]). Nous avons constaté qu'on peut, dans certains cas, rendre prépondérante la formation de β-hydroxyester ([2]). Nous exposons ici quelques résultats relatifs à la condensation du phénylacétate d'éthyle avec différentes cétones.

Choix de l'ester. — Le phénylacétate d'éthyle possède un hydrogène très mobile, en α du carbonyle : en présence de chlorure d'isopropylmagnésium, la réaction de double décomposition avec formation de cétone n'a pas lieu, l'anion énolate se forme seul et se condense sur le groupe carbonyle de l'ester libre pour donner 93 % d'α-γ diphénylacétylacétate d'éthyle ([3]), par une réaction « Type Claisen » ([4]).

$$C_6H_5{-}CH_2{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}(OC_2H_5) \longleftarrow :\overset{H}{C}(C_6H_5){-}C(=O)OC_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5{-}CH_2{-}\overset{O^-}{C}(OC_2H_5){-}\overset{H}{C}(C_6H_5){-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OC_2H_5$$

$$\rightleftharpoons C_6H_5{-}CH_2{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{H}{C}(C_6H_5){-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OC_2H_5 + C_2H_5O^-$$

Cet anion énolate devrait se condenser plus facilement encore sur le groupe carbonyle d'une cétone suivant une réaction « Type Aldolique » ([5]). C'est ce que nous avons tenté de vérifier.

$$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R' \longleftarrow :\overset{H}{C}(C_6H_5){-}C(=O)OC_2H_5 \rightleftharpoons R{-}\overset{O^-}{C}(R'){-}\overset{H}{C}(C_6H_5){-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OC_2H_5 \xrightarrow{H^+} R{-}\overset{OH}{C}(R'){-}\overset{H}{C}(C_6H_5){-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OC_2H_5$$

Mode opératoire. — La duplication de l'ester étant trop rapide pour qu'on puisse opérer en deux phases, nous introduisons le mélange de cétone (0,3 mole) et d'ester (0,2 mole) dans le magnésien (0,5 mole). Dans ces conditions, l'énolisation de la cétone se produit en même temps que celle de l'ester et l'orientation de la réaction dépend du choix de la cétone.

([1]) J. E. DUBOIS, Y. MARONI-BARNAUD et M. BAMBERG, *A. Univ. Sar.*, 3, 1953, p. 277.

([2]) J. E. DUBOIS et Y. MARONI-BARNAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 949.

([3]) D. IVANOFF et A. SPASSOF, *Bull. Soc. Chim.*, 49, 1931, p. 375.

([4]) C. R. HAUSER, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1957.

([5]) C. R. HAUSER et D. S. BRESLOW, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 593.

A. *La formation de β-hydroxyester est prépondérante* avec des cétones comme l'heptanone-4 et la cyclohexanone.

Hydroxyester.	F. (°C)	Rdt. %.	C % Obs.	C % Calc.	H % Obs.	H % Calc.
$(C_3H_7)^2.COH.CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (6)...	76-77	68	73,38	73,74	9,35	9,28
$\langle\ \rangle$(OH).$CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (6)..	62-63	62	73,28	73,66	8,40	8,46

B. Par contre, *le rendement en hydroxyester devient faible ou même nul* :

1° Lorsqu'une réaction parallèle plus rapide fait disparaître la cétone du milieu réactionnel

	Réaction principale.	Hydroxyester.	Rdt %.
Acétone	Cétolisation	$(CH_3)^2.COH.CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (7)	11
Acétophénone.	»	$(C_6H_5).COH.(CH_3).CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (6)	14
Benzophénone.	Réduction	$(C_6H_5)^2.COH.CH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$	0

2° Dans les cas particuliers où la réactivité du carbonyle de la cétone est inférieure à celle du carbonyle de l'ester. La diisobutyl cétone, par exemple, s'énolise mais ne subit aucune réaction de condensation (8).

Dans ces différents cas, l'ester se condense sur lui-même, on obtient le β-cétoester en mélange avec les produits de réaction de la cétone.

Conclusion. — Nous montrons à nouveau que le chlorure d'isopropyl magnésium permet de préparer certains types de β-hydroxyesters et peut avantageusement remplacer les agents de condensation récemment proposés : NH_2Li (9), $(R)^2NMgX$ (10).

Suivant les conditions de structure et d'attaque, un même halogénure organo-magnésien ramifié permet d'orienter les condensations « cétone-ester » vers l'un des quatre composés suivants : β-hydroxyester, β-cétol, β-cétoester, β-dicétone.

La présente Note illustre quelques cas où l'orientation particulièrement sélective conduit à une bonne méthode de préparation.

(6) Ces hydroxyesters sont décrits pour la première fois.

(7) E. Blaise et A. Courto, *Bull. Soc. Chim.*, 35, 1906, p. 597.

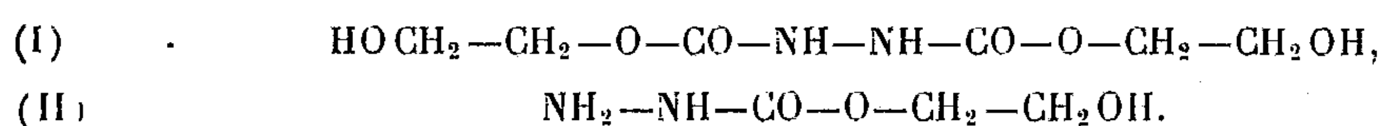
(8) Ce résultat est à rapprocher du fait qu'on n'a encore jamais réussi à préparer le β-cétol de duplication de cette cétone.

(9) C. R. Hauser et W. H. Puterbaugh, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1068.

(10) K. Sisido, H. Nozaki et O. Kurihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 6254.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du carbonate de glycol sur les hydrazines substituées*. Note de MM. **Raymond Delaby**, **Christian Warolin**, et Mlle **Françoise Brustlein**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans la réaction entre carbonate de glycol et hydrazine [1], il se fait de l'hydrazino dicarboxylate de β-hydroxyéthyle (I), à l'exclusion du dérivé monosubstitué (II) :



(I) $HOCH_2-CH_2-O-CO-NH-NH-CO-O-CH_2-CH_2OH$,

(II) $NH_2-NH-CO-O-CH_2-CH_2OH$.

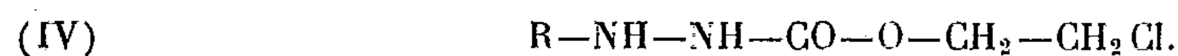
Ces recherches entreprises en vue d'une étude chimiothérapique appelaient tout naturellement leur extension à l'action de ce même ester sur les hydrazines N-monosubstituées et N-disubstituées asymétriques.

1. *Hydrazines* N-*monosubstituées*. — Si l'on porte vers 60°, durant environ vingt heures, des quantités équimoléculaires de carbonate de glycol et d'une hydrazine N-monosubstituée, telles que la méthylhydrazine, la benzylhydrazine ou la phénylhydrazine, il se forme un composé dont les résultats analytiques et les propriétés correspondent à un hydrazino carboxylate de β-hydroxyéthyle (ou carbazinate de β-hydroxyéthyle) répondant à la formule (III).



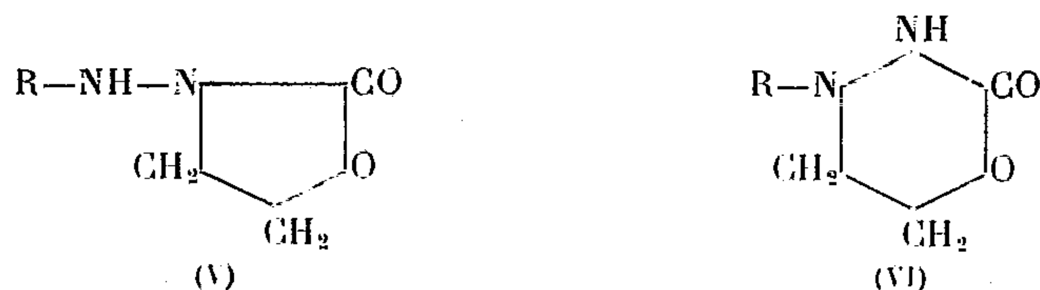
(III) $R-NH-NH-CO-O-CH_2-CH_2OH$.

En effet, ces substances soumises à l'action directe du chlorure de thionyle sont chlorées en β, et l'on obtient le carbazinate de β-chloroéthyle (IV).



(IV) $R-NH-NH-CO-O-CH_2-CH_2Cl$.

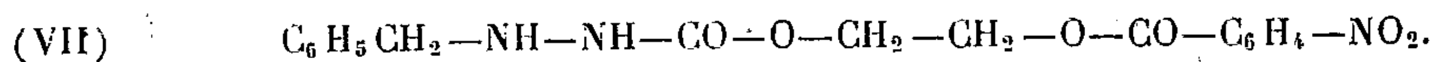
Celui-ci traité par l'éthylate de sodium en quantité équimoléculaire se cyclise en perdant de l'acide chlorhydrique. Le composé obtenu peut être théoriquement représenté par l'une ou l'autre des formules (V) ou (VI), la structure (V) étant la plus vraisemblable.



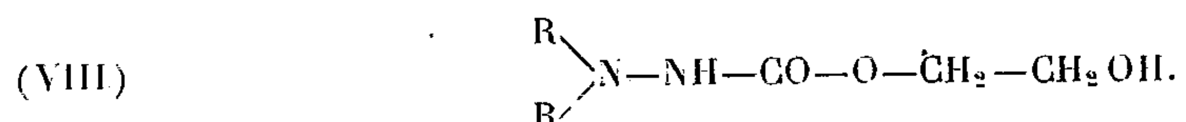
L'acylation des carbazinates de β-hydroxyéthyle (III) au moyen des chlorures d'acyles conduit aux esters. Ainsi le dérivé benzylcarbazinique traité par le

(1) R. Delaby, P. Chabrier et H. Najer, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2374.

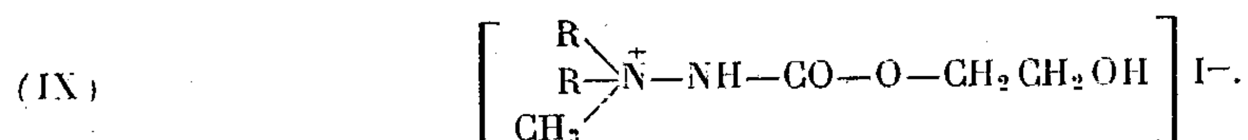
chlorure de *p*-nitrobenzoyle donne l'ester (VII)


(VII) $C_6H_5CH_2-NH-NH-CO-O-CH_2-CH_2-O-CO-C_6H_4-NO_2$.

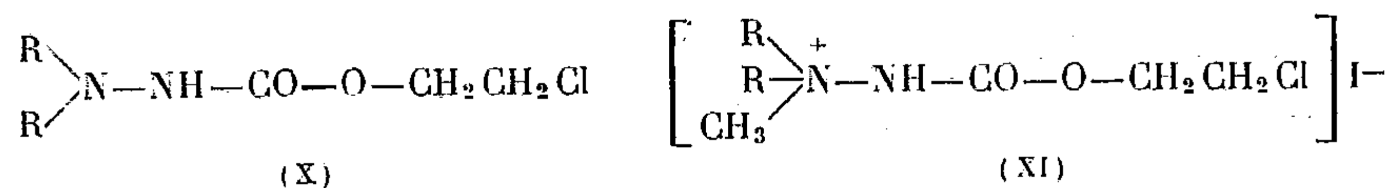
2. *Hydrazines disubstituées.* — Les hydrazines disubstituées asymétriques, telles que la diméthylhydrazine et la diéthylhydrazine, traitées par le carbonate de glycol sensiblement dans les mêmes conditions que les hydrazines monosubstituées, conduisent parallèlement aux carbazinates de β-hydroxyéthyle N-disubstitués (VIII). Toutefois cette réaction ne s'effectue bien que dans le cas des hydrazines substituées par des radicaux non aromatiques, contrairement à ce que nous avons observé avec les hydrazines N-monosubstituées. En effet, nous n'avons pas obtenu de combinaison en utilisant la diphénylhydrazine.


(VIII)

Ces composés (VIII) soumis à l'action de l'iodure de méthyle en milieu acétonique se transforment en sels de carbazinium quaternaires (IX)


(IX)

Traités par le chlorure de thionyle, les carbazinates N-disubstitués de β-hydroxyéthyle conduisent aux dérivés chlorés correspondants (X), qui forment également des sels de carbazinium (XI) par action de l'iodure de méthyle


(X) (XI)

Les dérivés halogénés (X) soumis à l'action ménagée de l'éthylate de sodium se transforment en aminooxazolidones (XII), dont on peut obtenir les sels d'ammonium quaternaires (XIII) dans les mêmes conditions que ci-dessus.


(XII) (XIII)

Nous indiquons ci-après les points de fusion de quelques dérivés décrits dans cette Note et dont l'obtention présente souvent des difficultés dans l'isolement des espèces pures :

R.NH— R_2N—.	CH_3NH— (°C).	$C_6H_5CH_2NH$— (°C).	C_6H_5NH— (°C).	$(CH_3)_2N$— (°C).	$(C_2H_5)_2N$— (°C).
Alcools (III et VIII).	($É_{0,5}$: 140-142)	80-81	71	106	73
Sels de carbazinium correspondants (IX).	–	–	–	117	105
Dérivés chlorés (IV et X)............	150 (chlorhydrate)	64	–	141 (chlor.) 50 (base)	– –
Sels de carbazinium correspondants (XI).	–	–	–	185 (déc.)	–
Oxazolidones (V et XII).............	–	70	–	71	–
Sels d'ammonium correspondants (XIII)..	–	–	–	208 (subl.)	–
Paranitrobenzoates (VII)............	–	172	–	–	–

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse des thia-γ-pyrones.*

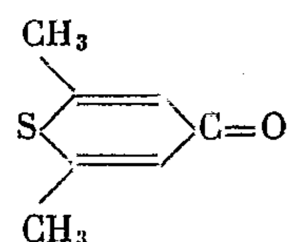
Note de Mlle **Françoise Bardone**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Il a été montré que la dipropynyl-cétone et la bisphénéthynyl-cétone réagissent avec l'hydrogène sulfuré pour donner la diméthyl-2.6-thia-γ-pyrone et la diphényl-2.6-thia-γ-pyrone. En présence de pentasulfure de phosphore la diméthyl-2.6-thia-γ-pyrone se transforme en diméthyl-2.6-thio-4-thia-γ-pyrone.

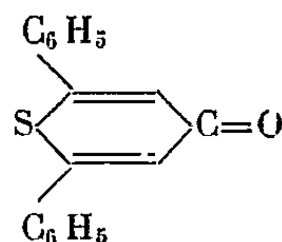
Mlle Chauvelier a montré que les cétones -α-α'- diacétyléniques additionnent l'eau et les amines primaires, engendrant, par les intermédiaires isolés ou non, respectivement les γ-pyrones ou les γ-pyridones (1).

On pouvait espérer réussir l'addition sur ces cétones de l'hydrogène sulfuré, conduisant aux isologues sulfurés des pyrones.

La diméthyl-2.6-thia-γ-pyrone : (2)



et la diphényl-2.6-thia-γ-pyrone : (3)



étaient déjà connues.

(1) J. Chauvelier, *Ann. Chim.*, 3, 1948, p. 395.
(2) Arndt et Natchwey, *Ber*, 58, 1925, p. 1633.
(3) Arndt, Schwarz, Martius et Aron, *Chem. Abstr.*, 42, 1948, p. 4178.

Nous avons cherché à les préparer d'une façon plus directe, par addition d'une molécule d'hydrogène sulfuré sur la dipropynyl-cétone ([1]) et la bisphénéthynyl-cétone ([1]).

Dans les deux cas, nous avons opéré en tube scellé et à l'autoclave, la cétone ayant été préalablement dissoute dans l'alcool absolu saturé d'hydrogène sulfuré. Le chauffage de l'autoclave doit être progressif et ne pas durer plus d'une heure, la température ne dépassant pas 100°.

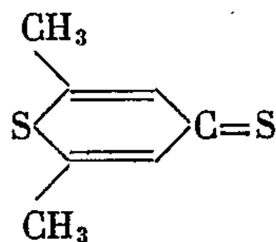
Avec la dipropynyl-cétone le rendement peut atteindre facilement 90 %. La diméthyl-2.6-thia-γ-pyrone, après recristallisation dans le cyclohexane, fond à 104°; elle est incolore.

Analyse. — Théorique % : C 60; H 5,71; S 22,8; trouvé % : C 60,17; H 5,82; S 22,04.

Avec la bisphénéthynyl-cétone la purification du produit brut est plus longue. Plusieurs extractions au cyclohexane sont nécessaires. La diphényl-2.6 thia-γ-pyrone fond à 133°; elle est fortement colorée en jaune. Le rendement ne dépasse pas 50 %.

Analyse. — Théorique % : C 77,27; H 4,55; S 12,12. Trouvé % : C 77,02; H 4,65; S 12,15. P. m. : théorique, 264; trouvé, 285.

Pour obtenir la diméthyl-2.6 thio-4 thia-γ-pyrone :



nous avons chauffé à reflux la diméthyl-2.6 thia-γ-pyrone en solution dans le benzène avec du pentasulfure de phosphore pendant 7 heures. Le produit obtenu fond à 116° ([2]); ses cristaux sont rouge orangés (après chromatographie sur alumine, cette coloration persiste).

Analyse. — Théorique % : C 53,84; H 5,13; S 41,03. Trouvé % : C 53,66; H 5,16; S 41,61. P. m. : théorique, 156; trouvé, 164.

Dans les mêmes conditions, la diphényl-2.6 thia-γ-pyrone semble se polymériser; après plusieurs essais infructueux, nous n'avons pu mettre en évidence la formation de diphényl-2.6 thio-4 thia-γ-pyrone.

PÉTROGRAPHIE. — *Du mécanisme des diffusions de matières dans l'écorce terrestre.* Note (*) de M. **René Perrin**, présentée par M. Charles Jacob.

Il y a peu d'années, l'existence d'un milieu basique liquide, le Sima de Suess, sous-jacent à une pellicule solide mince, à prépondérance de roches acides, le

(*) Séance du 12 avril 1954.

Sial, était universellement admise. Ce liquide était la source des laves et Wegener, sans souci de la parfaite miscibilité des silicates, y faisait plonger des icebergs de Sial à propos de sa théorie de la dérive des continents; celle-ci ou les courants de convection étaient la cause de l'orogenèse. De la différenciation de ce Sima étaient issus les granites, puis les solutions alcalines, cause du métamorphisme. Les conceptions étaient ainsi axées sur la présence de liquides à faible profondeur.

Mais la sismologie tend à montrer que l'écorce est solide jusqu'à de très grandes profondeurs. En présence de ce fait et de nombre d'observations, apparaît prédominant le rôle des diffusions dans les roches solides par lesquelles j'explique depuis 20 ans ([1]) la genèse des roches métamorphiques et plutoniques, c'est-à-dire d'un Sial solide formé par un Sima solide en une tendance au rétablissement d'un équilibre thermodynamique, perturbé par l'érosion. J'ai interprété ([2]) par un processus semblable la naissance des laves volcaniques, dont on ne sait plus où trouver le magma nourricier.

Les écoles françaises, puis finlandaises, ont montré la grande échelle des apports alcalins. Nous avons précisé, M. Roubault et moi, et ceci paraît admis présentement, que ces apports sont compensés par le départ d'autres corps tels que Fe, Mg, Al; c'est ce que nous avons appelé « les diffusions à double sens », générales dans le métamorphisme, les alcalins n'étant qu'un cas particulier très dominant.

Il est dès lors fondamental de discerner le mécanisme des échanges. Le seul problème important est : résultent-ils de transports par circulation de gaz : colonnes filtrantes de P. Termier, ou de liquides : " pore solutions " de Harker, ou de diffusions dans un milieu « stationnaire » solide (légèrement humide ou non)?

La réponse ne me paraît pas douteuse : le transport par circulation implique l'accumulation de Fe, Mg, Al chassés par les alcalins au-dessus des zones granitisées ou migmatisées, soit une échelle immense des fronts basiques de Wegmann et Reynolds. L'observation des batholites granitiques montre qu'il n'en est point ainsi. Le départ de Fe, Mg, Al, étant certain, à la montée des alcalins a dû correspondre la migration en sens inverse des ferromagnésiens, fait qui n'est compatible qu'avec des diffusions dans un milieu stationnaire.

Ne reste qu'une question mineure, actuellement discutée : la diffusion est-elle intracristalline, film intergranulaire de Wegmann, thèse de H. Ramberg ([3]) qui pense que nous allons trop loin en mettant surtout

---

([1]) *Annales des Mines*, septembre 1934.

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 948.

([3]) *The origin of metamorphic and plutonic rocks. The University of Chicago Press* 1952.

l'accent sur la diffusion intercristalline, à travers les réseaux (4). J'ai indiqué (5) que les expériences de Jagitsch qu'il nous oppose n'étaient pas utilisables. En l'état actuel de la science, seule l'observation géologique permet une orientation. Quelques faits :

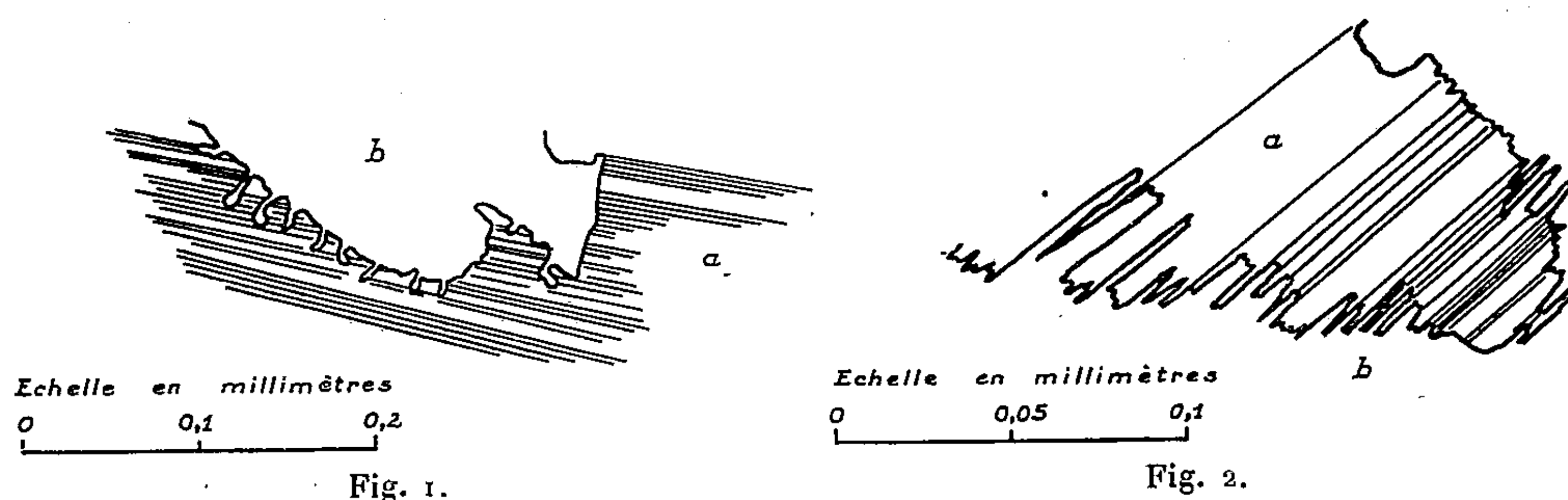


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Corrosion d'un plagioclase *a* par une orthose *b*.
Fig. 2. — Corrosion d'un plagioclase *a* par un quartz *b*.

1° L'étude de fronts de granitisation montre la corrosion de cristaux anciens par d'autres, qui les remplacent et tous les passages entre cette corrosion et l'inclusion de restes de l'ancien cristal; quand la granitisation se complète, ces restes s'amenuisent. P. Misch (6) dit : les cristaux éliminent d'eux-mêmes leurs inclusions; ceci implique diffusion intracristalline. Il serait anormal devant la continuité constatée, que la diffusion soit d'abord intercristalline avant inclusion des restes, puis intracristalline.

2° J'ai cependant donné (7) un argument en faveur d'une vitesse de propagation supérieure à celle des diffusions intracristallines. Des restes de biotite subsistent dans des orthoses au cœur de massifs, loin du front de granitisation où les mêmes orthoses corrodent les mêmes biotites. Mais une autre interprétation est possible : l'augmentation de volume inhérente à ce remplacement devient difficile lors de l'inclusion complète dans un cristal ayant acquis ses formes extérieures, d'où freinage de la réaction, en vertu des lois de Le Châtelier (la persistance d'enclaves, dans des granites, me paraît justiciable d'une explication analogue).

3° Pas de liaison apparente entre la vitesse de propagation d'un front et le nombre des joints : des filons d'aplite à petits cristaux et de pegmatite à gros cristaux, formés par remplacement, progressent parallèlement en avant de la granitisation.

4° La prépondérance des diffusions intercristallines entraînerait la fré-

(4) R. Perrin et M. Roubault, *J. Géol.*, juillet 1949.
(5) *Congrès Géol. Inter.*, Alger, septembre 1952.
(6) *Amer. J. Sc.*, avril, juin et octobre 1949.
(7) *Congrès Géol. Inter.*, Alger, septembre 1952.

quence de la formation de couronnes de réaction; cette apparence est rare et les corrosions ont des formes souvent capricieuses peu compatibles avec des diffusions limitées aux joints : figures 1 et 2.

Conclusion. — La diffusion intracristalline est prouvée par l'observation, la diffusion intercristalline vraisemblable, mais affirmer, avec Ramberg, que celle-ci a joué le rôle essentiel ne me paraît pas légitimé par les faits actuellement connus.

MÉTALLOGÉNIE. — *Sur la découverte de l'uranium dans les niveaux phosphatés du Maroc (Régions de Chichaoua, Imi n'Tanout, Louis Gentil et Khouribga)* (1). Note de MM. **André Lenoble**, **Henri Salvan** et **Valéry Ziegler**, présentée par M. Charles Mauguin.

En 1934, le Professeur Arambourg signalait l'existence d'enduits jaunes, imprégnant les fissures des formations au toit et au mur des couches phosphatées, des régions de El Borouj, Louis Gentil. Ces produits, étudiés par le Professeur Orcel, ont été caractérisés comme des vanadates d'uranium voisins de la tiuyamunite, carnotite ou ferghanite (2).

En 1950 l'un de nous, en compagnie de P. Bourrieau enregistrait une légère augmentation de la radioactivité des niveaux phosphatés des régions de Medinet et Amizmiz (Atlas de Marrakech).

Le 28 octobre 1951 nous mettions en évidence une très forte anomalie sur les couches phosphatées appartenant au Maestrichtien, dans la région de Chichaoua. La même observation a été faite à :

— Imi n'Tanout dans les phosphates Maestrichtiens;

— Louis Gentil, dans le Montien;

— El Borouj, dans le Maestrichtien, le Thanétien et l'Yprésien;

— Khouribga, dans l'Yprésien, le Thanétien et le Maestrichtien phosphatés.

Les premières observations effectuées dans cette dernière région, en compagnie de P. Bourrieau, ont permis de mettre en évidence les faits suivants :

— la radioactivité semble se cantonner exclusivement dans les niveaux phosphatés;

— la radioactivité croît nettement avec l'ancienneté des couches;

— la radioactivité croît du toit au mur de celles-ci;

— la radioactivité d'une même couche n'est pas constante, mais sa variation est assez faible.

Au point de vue pratique la base du Maestrichtien phosphaté de la région Oued Zem-A. Delpit, s'est montrée particulièrement radioactive.

---

(1) Document retiré du pli cacheté n° 12929, déposé le 4 février 1952, ouvert à la demande des auteurs le 15 mars 1954.

(2) C. Arambourg et J. Orcel, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1635.

Une série de prélèvements a été étudiée au laboratoire, par M[lle] Suter, au moyen d'un compteur-intégrateur et la présence de l'uranium a été démontrée, avec des teneurs variant de 0,01 à 0,06 % suivant les diverses couches.

Les minéraux voisins de la carnotite, signalés par le Professeur Arambourg, proviendraient alors du lessivage des niveaux phosphatés proprement dits qui constituent le gisement primaire.

Conclusion. — Les teneurs, caractérisées dans ces niveaux, laissent espérer, tout au moins pour certains d'entre eux, une mise en valeur industrielle d'un intérêt considérable, étant donné l'immensité des réserves.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Détermination de l'altitude et de la demi-épaisseur d'une couche ionosphérique régulière, compte tenu de l'action du champ magnétique terrestre (rayons ordinaire et extraordinaire).* Note de MM. **Émile Argence** et **Marcel Mayot**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. *Notations.* — f_0, fréquence critique locale; f_c, fréquence critique maximum; f_H, gyrofréquence; $\delta = \pi/2 - \psi$; ψ, inclinaison magnétique; f, fréquence utilisée. $\eta = f_0^2/f^2$; $\beta = f_H/f$; z_m, demi-épaisseur de la couche; z, altitude; h_0, hauteur de la base de la couche.

2. Nous utilisons la valeur de l'indice donnée par Appleton et Hartree

$$\mu^2 = 1 - \frac{2\eta(1-\eta)}{D}$$

où l'on a posé

$$D = 2(1-\eta) - \beta^2 \sin^2\delta + S; \qquad S = \pm\sqrt{\beta^4 \sin^4\delta + 4\beta^2(1-\eta)^2\cos^2\delta};$$

le signe (+) correspond au rayon ordinaire, le signe (—) au rayon extraordinaire et nous déterminons l'indice de groupe μ' à l'aide de la relation de Shinn et Whale ([1])

$$(\mu\mu' - \mu^2)D = 2\left[1 - \mu^2 - \eta^2 + \frac{(1-\eta^2)(1-\mu^2)\beta^2\cos^2\delta}{S}\right].$$

Nous obtenons ainsi pour expression des hauteurs virtuelles ordinaires et extraordinaires mesurées sur l'ionogramme

$$(1) \qquad h_{v,0}(f) = h_0 + \frac{\gamma z_m}{2}\int_0^1 \frac{\varphi_0(\beta, \eta)\,d\eta}{\sqrt{(1-\eta)(1-\gamma\eta)}} \qquad \text{(rayon ordinaire)},$$

avec

$$\varphi_0(\beta, \eta) = \sqrt{1-\eta}\,\mu'_{or}, \qquad \gamma = \left(\frac{f}{f_c}\right)^2;$$

$$(2) \qquad h_{v,e}(f) = h_0 + \frac{\gamma z_m}{2}\int_0^{1-\beta} \frac{\varphi_e(\beta, \eta)\,d\eta}{\sqrt{(1-\beta-\eta)(1-\gamma\eta)}} \qquad \text{(rayon extraordinaire)},$$

([1]) *J. Terr. Atm. Phys.*, 2, 1952, p. 85.

avec $\varphi_e(\beta, \eta) = \sqrt{1 - \beta - \eta}\ \mu'_{\text{extr}}$, dans l'hypothèse où l'on adopte une loi quadratique de la variation de la densité électronique en fonction de

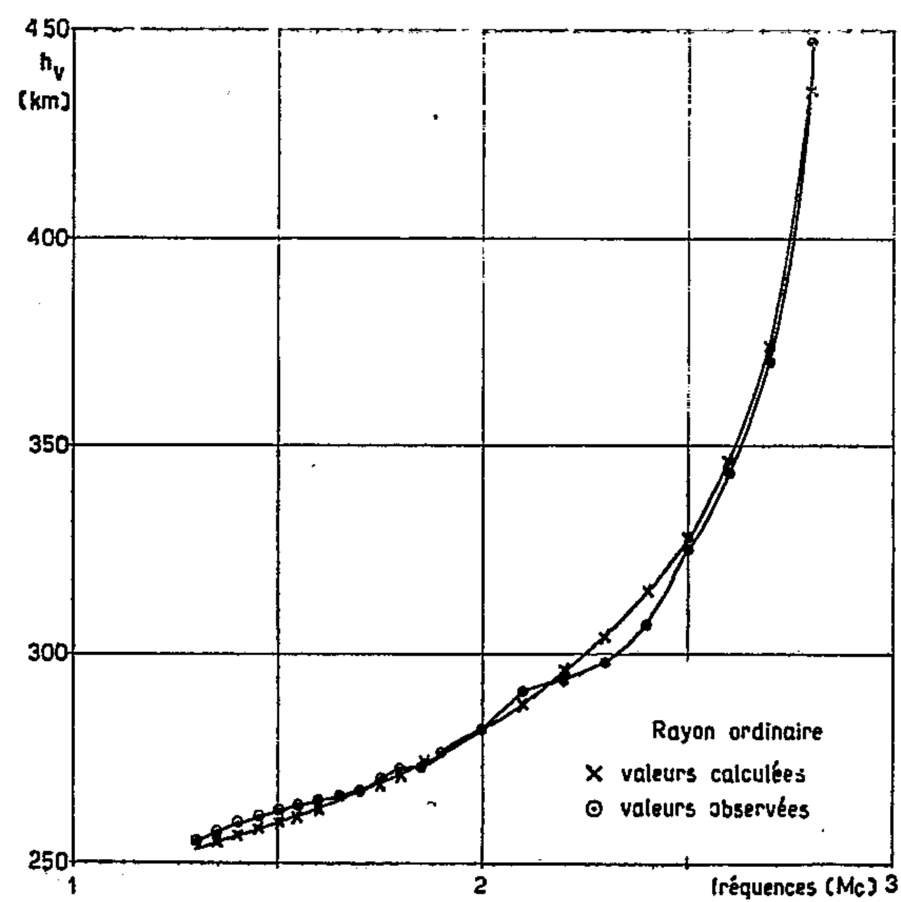


Fig. 1.

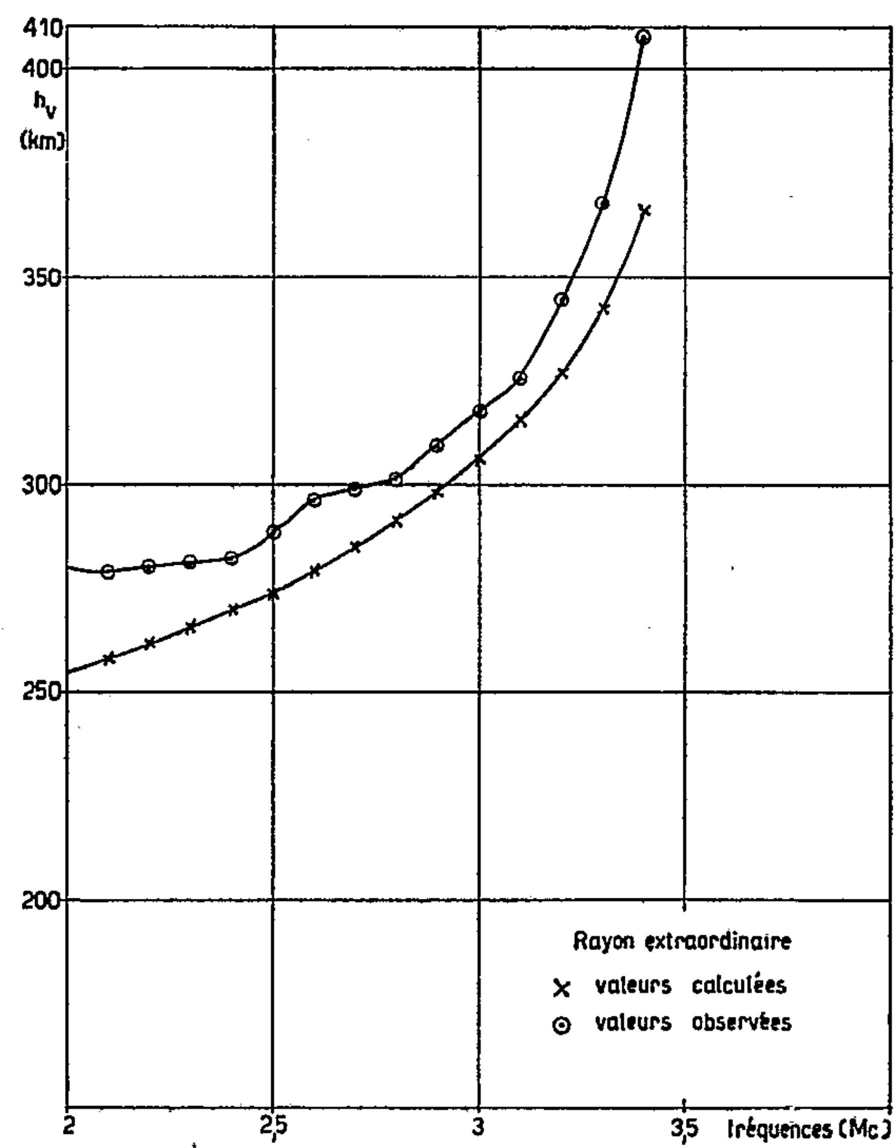


Fig. 2.

l'altitude. On fait disparaître les singularités des intégrales précédentes en posant $1 - \eta = t^2$ pour l'intégrale (1) et $1 - n/1 - \beta = t^2$ pour l'intégrale (2).

On intègre numériquement par la méthode de Gauss et l'on détermine h_0 et z_m à l'aide de la méthode des moindres carrés.

3. Nous avons utilisé un enregistrement de nuit relatif à la région F 2 (mars 1953) de fréquence critique $f_c = 2{,}90$ Mc avec $f_H = 1{,}20$ Mc $\delta = 26°$ (Fribourg) et utilisé 23 valeurs mesurées des hauteurs virtuelles pour le rayon ordinaire et 15 valeurs pour le rayon extraordinaire.

Nous obtenons ainsi :

a. En utilisant les valeurs des hauteurs virtuelles relatives au rayon ordinaire

(3) $h_0 = 63\text{ km},4 \pm 0,4\text{ km}; \qquad z_m = 236\text{ km},4 \pm 0,4\text{ km}.$

b. A l'aide de la trace relative au rayon extraordinaire

(4) $h_0 = 70\text{ km},9 \pm 2\text{ km}; \qquad z_m = 246\text{ km},6 \pm 2\text{ km}.$

c. En calculant les hauteurs virtuelles extraordinaires à l'aide des données (3) en bon accord avec les mesures (*fig.* 1) nous obtenons la courbe représentée sur la figure 2. Si nous la comparons avec la courbe des mesures, nous remarquons l'existence d'un écart systématique.

Cet écart peut être expliqué si l'on admet l'existence d'une couche inférieure retardatrice de *faible fréquence critique* ne figurant pas sur l'ionogramme. Les enregistrements précédant l'ionogramme utilisé montrent en effet la présence d'une couche E sporadique dont la trace va en s'affaiblissant jusqu'à disparaître sur l'ionogramme utilisé.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de la sporogenèse d'*Osmunda regalis. Note (*) de Mlle **Raymonde Barreau**, transmise par M. Pierre Dangeard.

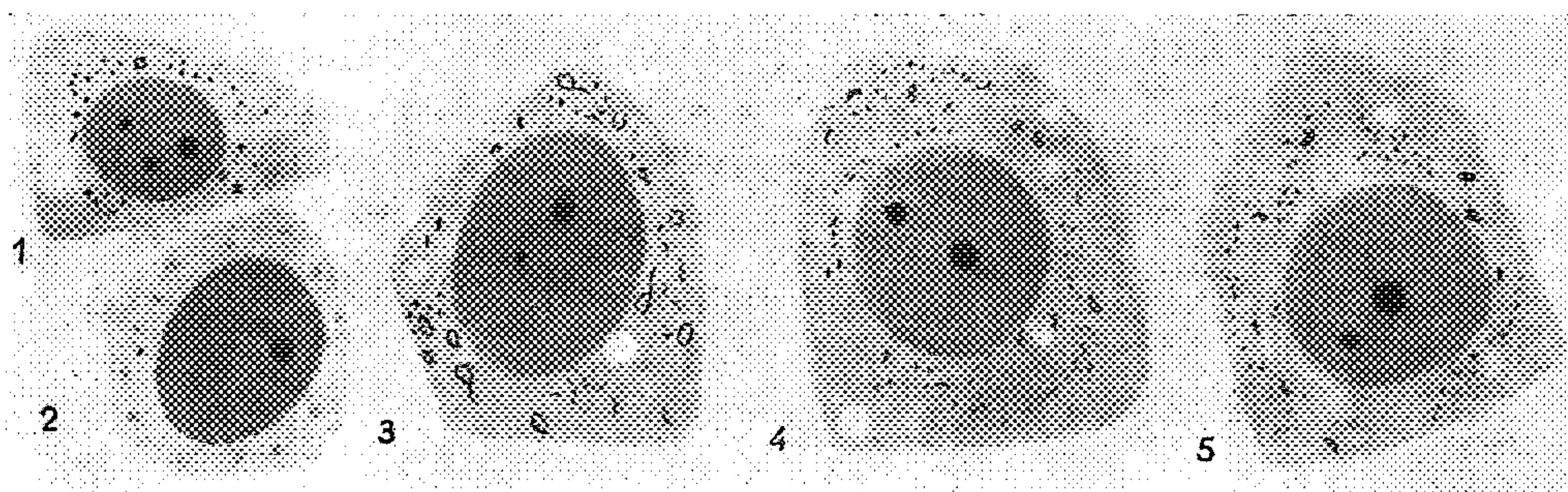
De nombreux auteurs se sont attachés à l'étude de la sporogenèse chez les Fougères. K. Kirby (1) fait l'étude des chloroplastes pendant la spororogenèse d'*Osmunda*, elle semble croire à leur existence pendant une grande partie du cycle mais ne constate pas leur présence dans les stades jeunes. Une nouvelle étude d'*Osmunda regalis* paraissait intéressante. Ce genre, contrairement à beaucoup d'autres parmi les Fougères, possède des spores contenant de la chlorophylle. L'étude de l'origine et du développement des plastes à tous les stades, des cellules primordiales jusqu'aux spores mûres, méritait d'être reprise et poursuivie.

L'étude vitale de la sporogenèse nous a apporté des résultats intéressants, bien que l'observation des jeunes stades soit difficile en raison de l'extrême fragilité des cellules sporogènes. L'étude des stades extrêmement jeunes révèle

(*) Séance du 21 avril 1954.

(1) *J. Roy. Microsc. Soc.*, 48, 1928, p. 10-35.

la présence d'une cellule centrale très fortement chlorophyllienne; nous y avons vu les plastes mais ils sont rapidement altérés (nous verrons que la fixation les conserve parfaitement bien). Les stades plus évolués montrent des cellules primordiales très chlorophylliennes, alors que les cellules de l'enveloppe le sont bien moins, mais les plastes sont difficiles à voir; souvent la seule présence de chlorophylle peut révéler et prouver leur existence (ils sont toujours bien visibles après fixation et coloration). Après la division des cellules primordiales, il semble que dans l'ensemble, les sporanges soient moins verts (cela vraisemblablement en raison de la multiplication des cellules). Cependant le groupe des cellules sporogènes est nettement chlorophyllien. Dans la suite de l'évolution, les chlorophastes des cellules-mères deviendront très verts et, quoique fragiles, seront vus nettement.



Quelques stades de la sporogenèse d'*Osmunda regalis*. — 1 : cellule primordiale, Regaud hématoxyline. 2 : cellule primordiale, amidon-lugol. 3 : stade plus évolué, Regaud hématoxyline. 4 : cellule-mère jeune, Regaud hématoxyline. 5 : cellule-mère plus évoluée, stade précédant la réduction chromatique, Regaud hématoxyline. (Gr. = 2800 environ.)

Durant presque tous ces stades l'action du lugol fait apparaître des grains d'amidon plus ou moins nets et plus ou moins nombreux, en même temps qu'il accentue parfois le contour des plastes.

L'étude vitale pendant la méiose est également intéressante : à tous les stades de prophase, métaphase, anaphase, télophase, ont voit de très beaux chloroplastes.

L'étude de la sporogenèse par les méthodes mitochondriales apporte des résultats très intéressants. L'observation d'un sporange extrêmement jeune après fixation au Regaud et coloration à l'hématoxyline permet d'observer de petits plastes lenticulaires très nets et des mitochondries dans les toutes premières cellules primordiales (*fig.* 1). A un stade un peu évolué, les cellules nourricières étant formées, on trouve dans les cellules sporogènes des plastes, des chondriocontes et des mitochondries (*fig.* 3). A tous ces stades, le lugol révèle la présence de très beaux grains d'amidon (*fig.* 2).

Aux stades suivants les plastes demeurent, mais ils resteront assez difficiles à voir pendant un certain temps. Parfois, à première vue, on peut avoir

l'impression d'un chondriome homogène, mais une étude poursuivie pendant quatre ans et sur de très nombreuses fixations, nous permet d'affirmer qu'il se produit souvent des « accidents de fixation » dus à l'extrême fragilité de ces plastes, qui dans les cas favorables apparaissent avec une grande netteté (*fig.* 4). (Nous avons vu que vitalement ils présentaient la même fragilité ; ils ne se manifestent alors parfois que par la présence de chlorophylle diffuse.)

Il se pourrait qu'à ces stades, l'amidon disparaisse pendant un court intervalle de temps. L'étude au microscope polarisant aussi bien que par les méthodes microchimiques en est très délicate.

Dans les stades cellules mères (*fig.* 5) précédant immédiatement la réduction chromatique, le chondriome est abondant; les plastes rappellent par leur forme ceux qui se voient si bien au cours des observations vitales. A ces stades l'amidon est de nouveau très abondant. Pendant la réduction chromatique, les plastes sont aussi bien visibles sur les préparations fixées.

Ainsi l'étude comparative, au cours de la sporogenèse, des observations vitales et des préparations fixées et colorées qui se complètent, a été intéressante à suivre. Nous pouvons conclure que chez *Osmunda regalis* les plastes semblent persister pendant toute l'évolution des cellules primordiales, des cellules mères et des spores. La présence de chlorophylle à tous les stades en est une preuve suffisante; les observations de préparations fixées et colorées ont aidé à soutenir ces constatations; en particulier, dans les stades jeunes, nous avons pu mettre en évidence avec une grande certitude la présence de plastes.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action protectrice de la β-mercapto-éthylamine vis-à-vis des effets toxiques sur les cellules végétales d'une « moutarde azotée » oxydée à l'azote : le chlorhydrate de méthyl* bis-*(β-chloréthyl) amine* N-*oxyde*. Note (*) de MM. **Guy Deysson** et **René Truhaut**, présentée par M. René Souèges.

Les effets cytotoxiques du chlorhydrate de méthyl *bis*-(β-chloréthylamine) N-oxyde peuvent être, comme ceux des « moutardes azotées », atténués ou complètement supprimés en présence de β-mercaptoéthylamine (cystéinamine); sous sa forme oxydée (disulfure), ce dernier corps se montre presque inefficace. Quant à la cystéine, elle aggrave plutôt la toxicité du composé radiomimétique.

Dans une Note récente ([1]), nous avons étudié comparativement les effets exercés sur les mitoses des cellules végétales par un représentant du groupe des « moutardes azotées » : le chlorhydrate de méthyl *bis*-(β-chloréthyl) amine et le N-oxyde correspondant (nitromine). Les actions observées sont, dans les deux cas, de même type, mais, d'une part, la nitromine se montre beaucoup

(*) Séance du 21 avril 1954.

([1]) R. Truhaut et G. Deysson, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1605.

moins toxique que la « moutarde azotée » et, d'autre part, elle est seule capable, avant de provoquer la mort, d'exercer une action mitoclasique intense.

Ayant établi antérieurement que la β-mercaptoéthylamine (cystéinamine), $HS-CH_2-CH_2-NH_2$, manifeste une action protectrice nette vis-à-vis des effets toxiques d'une « moutarde azotée », aussi bien sur la croissance que sur l'activité mitotique (²), nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier le comportement de ce corps vis-à-vis de l'action toxique exercée par la nitromine. Dans ce but, nous avons effectué des expériences sur des plantules de *Pisum sativum* L., suivant la technique décrite précédemment. Des plantules de Pois de 20 à 30 mm, provenant de graines de même origine et mises à germer en même temps ont été réparties en trois lots. Les plantules du premier lot ont été traitées, en tubes individuels, par une solution de nitromine à 5.10^{-4} dans le liquide de Knop dilué au demi, celles du second, par la solution de nitromine additionnée de cystéinamine à 5.10^{-4} et celles du troisième, par la solution de nitromine additionnée de cystéinamine à 10^{-3}. Des groupes de 10 plantules ont été retirés au bout de durées allant de 1 h à 8 h et, après mesure de leurs longueurs, placés sur liquide Knop au demi; toutes les plantules ont été de nouveau mesurées 24 h après le début de l'expérience. Le tableau suivant rassemble les allongements moyens de chaque lot qui ont été exprimés, pour faciliter les comparaisons, en pourcentage de l'allongement moyen d'un lot témoin n'ayant subi aucun traitement.

Durée du traitement (h).	Nitromine.	Nitromine 5.10^{-4} + cystéinamine 5.10^{-4}.	Nitromine 5.10^{-4} + cystéinamine 10^{-3}.
1........	108	104	106
2........	42	82	102
4........	22	77	67
6........	31	50	69
8........	3	83	77

Dans toutes ces expériences, l'action toxique de la nitromine a donc été atténuée ou complètement supprimée par l'addition de cystéinamine. Cette protection est particulièrement nette dans le cas du traitement de 8 h. : les racines traitées par la nitromine seule sont flaccides; elles ne se sont pas allongées; leurs méristèmes, difficilement dissociables après coloration par l'orcéine acétique, ne montrent aucune image mitotique. En présence de cystéinamine, au contraire, l'allongement des racines est à peine inférieur à celui du lot témoin; leurs méristèmes montrent de nombreuses mitoses, généralement normales, mais quelques ana- et télophases présentent des points chromosomiques : comme nous l'avions déjà signalé dans le cas de la « moutarde

(²) G. DEYSSON et R. TRUHAUT, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2329 et *Bull. Soc. Chim. biol.*, 35, 1953, p. 1019-1026.

azotée », la cystéinamine ne protège donc pas totalement ici contre l'action exercée sur les chromosomes eux-mêmes.

Nous avons également étudié l'influence exercée par le disulfure correspondant à la β-mercaptoéthylamine (cystinamine), aux concentrations de 10^{-3} et de 5.10^{-4}. Comme dans nos recherches antérieures, ce dérivé s'est montré beaucoup moins efficace que la cystéinamine et nous n'avons obtenu qu'une légère atténuation de la toxicité dans l'expérience suivante :

Durée du traitement (h).	Nitromine 5.10^{-4}.	Nitromine 5.10^{-4} + cystinamine 10^{-3}.
2	10	24
4	6	14
6	0	0

Enfin, il nous a paru intéressant de compléter cette étude en recherchant l'influence exercée par la cystéine, puisque cet acide aminé est capable de protéger, dans une certaine mesure, les animaux contre l'effet toxique des radiations (³) ou des composés de la série des « moutardes » (⁴) et (⁵) et que la β-mercaptoéthylamine peut-être considérée comme en dérivant par décarboxylation. Nous avons tout d'abord effectué des expériences avec le chlorhydrate de cystéine aux concentrations de $1,4.10^{-3}$ et 7.10^{-4} (concentrations isomoléculaires des concentrations de cystéinamine utilisées précédemment) puis, observant dans tous les cas une nette aggravation de la toxicité, nous avons étudié également l'influence de solutions plus diluées ($3,5.10^{-4}$; 10^{-4}; 5.10^{-5}) : en aucun cas la cystéine ne s'est montrée capable de protéger contre l'intoxication due à la nitromine mais paradoxalement elle a, au contraire, sauf avec la concentration de 5.10^{-5}, augmenté nettement la toxicité des solutions. Elle se comporte d'ailleurs de la même manière vis-à-vis de la « moutarde azotée » que nous avions précédemment étudiée, la $\beta.\beta'.\beta''$ trichloréthylamine.

PALYNOLOGIE. — *Sur la nature du pollen atmosphérique à Paris.* Note (*) de M. **René Paris** et Mlle **Janine Guéguen**, présentée par M. René Souèges.

Il a été procédé, dans l'atmosphère parisienne, de mars à juillet 1953, à l'identification des grains de pollen tenus pour responsables du « rhume des foins » aujourd'hui très répandu. Jusqu'au mois de mai, ce sont les pollens d'arbres (Amentacées) qui dominent, puis apparaissent au cours de l'été ceux des plantes herbacées (Composées et surtout Graminées).

(³) H. Patt, E. Tyree, R. Straube et D. Smith, *Science;* 110, 1949, p. 213.

(⁴) E. L. Brandt et A. C. Griffin, *Cancer*, 4, 1951, p. 1030-1035.

(⁵) R. Truhaut, *Acta Contra Cancrum*, 1954, (sous-presse).

(*) Séance du 21 avril 1954.

On sait le rôle primordial joué par certains grains de pollen dans la pollinose ou « rhume des foins », d'où l'intérêt de déterminer en une région donnée, au cours du printemps et de l'été, le pollen présent dans l'atmosphère, au point de vue qualitatif et si possible quantitatif. Si de nombreuses études ont déjà été effectuées à ce sujet dans différents pays, notamment par Wodehouse aux États-Unis, Serafini en Italie, Hyde en Grande Bretagne, Rrodriguez en Espagne, nous ne possédons en France que peu d'indications sur les « cartes des pollens ». Récemment Tabart et Bimont ([1]) se sont occupés des pollens provoquant la fièvre des foins dans la région parisienne, mais cette étude est basée, d'une part sur la connaissance de la flore locale, et d'autre part sur la sensibilité cutanée à différents extraits de pollens. Seule, M[me] Van Campo, ayant en vue le rôle du pollen dans la nourriture de la microfaune de la Seine, a effectué des recherches sur le pollen atmosphérique au Bois de Boulogne ([2]). C'est pourquoi à la demande du Dr N. Halpern du Centre d'Allergie de l'Hôpital Broussais, nous avons entrepris quelques travaux préliminaires sur la nature du pollen atmosphérique dans le centre de Paris.

La technique utilisée est analogue à celle du « pollen count » de R. P. Wodehouse ([3]) : des lames de verre enduites à l'extérieur de glycérine gélatinée sont maintenues horizontales, à l'extérieur des fenêtres ou sur une terrasse pendant un temps déterminé. Ces lames sont examinées au microscope pour apprécier la nature et la quantité des grains de pollen fixés dans ces conditions. Les observations ont été effectuées le matin vers 10 h, tous les deux jours, pendant une période allant du 1[er] mars au 15 juillet 1953. La récolte a été faite à la hauteur du troisième étage, avenue de l'Observatoire, près du jardin du Luxembourg et du jardin botanique de la Faculté de Pharmacie. A chaque expérience étaient notées les conditions atmosphériques; le vent est un des facteurs les plus importants; les vents d'est et d'ouest ont en général apporté plus de pollen que ceux du nord et du sud. Par suite d'installation matérielle insuffisante, les lames n'ont été exposées qu'environ une heure; dans ces conditions, la détermination n'a pu être que qualitative et n'a pas permis d'effectuer des densités polliniques.

Voici, par ordre chronologique, les principales espèces rencontrées; dans certains cas, par suite de difficultés d'identification, (identification faite avec l'aide de M[me] van Campo), nous nous sommes bornés à citer la famille.

Ces observations montrent qu'il existe des *divergences notables entre la nature locale de la flore et la composition du pollen atmosphérique*, celui-ci étant constitué à peu près uniquement par les espèces anémogames et à pollen abondant; il faut noter la fréquence des pollens de Conifères, bien que ces plantes soient

---

([1]) *Presse médicale*, 15 avril, 1953, p. 545.

([2]) *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 856.

([3]) *Pollen grains*, Mc Graw-Hill Book Company, New-York, 1935.

assez rares dans le voisinage. On rencontre tout d'abord des pollens d'arbres : Amentacées (Noisetier, Peuplier, Saule, Chêne), Conifères (Pin), Sapindacées (Marronnier, Érable), responsables des pollinoses de printemps, en général peu graves et de courte durée; la méthode des cuti-réactions montre d'ailleurs que ces espèces n'interviennent qu'assez rarement dans les rhinites allergiques. Au début de l'été, après la floraison des arbres, apparaissent les pollens des Graminées qui persistent pendant plusieurs mois et qui sont responsables de la plupart des rhumes des foins, fait confirmé par l'épreuve des tests cutanés qui, avec les extraits de pollens de Graminées, sont positifs dans la région parisienne pour environ deux tiers des malades. Plus tardivement, ont pu être caractérisés des pollens de diverses plantes herbacées, surtout des Composées. Enfin, au point de vue quantitatif, bien que le temps de récolte ait été assez court, signalons que deux maximums ont été rencontrés : l'un en avril dû aux espèces forestières (surtout *Æsculus*), l'autre en juin provenant des Graminées et des Conifères.

1-15 mars.........	Corylacées (*Corylus Avellana*)
15-31 »	Corylacées (*Corylus Avellana*)
1-15 avril.........	Salicacées (*Populus* sp., *Salix* sp.), Rosacées (*Cratægus* sp). Sapindacées (*Æsculus Hippocastanum*) Cupulifères (*Quercus robur*) Oléacées (*Forsythia* sp., *Jasminum* sp.)
15-30 »	Sapindacées (*Æsculus Hippocastanum*, *Acer* sp.) Rosacées (*Prunus* divers) Cupulifères *Quercus Robur*, *Fagus sylvatica*) Juglandacées (*Pterocarya caucasica*) Conifères (*Abies* sp., *Cupressus* sp., *Pinus* sp.) Oléacées (*Fraxinus Ornus*), Graminées
1-15 mai..........	Conifères (*Pinus* sp.), Graminées, Composées
15-30 »	Graminées, Platanacées (*Platanus orientalis*)
1-15 juin..........	Conifères (*Pinus* sp.), Graminées
15-30 »	Graminées, Composées (*Artemisia* sp., *Ambrosia* sp.)
1-15 juillet........	Graminées, Composées

MYCOLOGIE. — *Amélioration de la croissance et de l'utilisation du nitrate de sodium chez un* Hansenula *sous l'influence de très faibles quantités de sels ammoniacaux*. Note de M. **Philippe-Jacques Luteraan**, présentée par M. Roger Heim.

L'adjonction de quelques milligrammes de sels ammoniacaux à 100 cm³ de milieu de culture liquide, où l'on ensemence *Hansenula ellipsoidospora*, favorise la croissance, accroît la possibilité d'utilisation, par cette levure, du nitrate de sodium offert comme source d'azote, même en atmosphère confinée où normalement l'insuffisance rapide d'approvisionnement en oxygène est un facteur limitant. Ceci est le cas dans des fioles d'Erlenmeyer de 300 cm³ renfer-

mant 100 cm³ de milieu : le rapport surface/volume est 0,57 et l'espace libre n'est que de 200 cm³.

Comparons les récoltes obtenues, au bout de trois jours, avec différentes substances azotées minérales à une même concentration initiale N/18,75 en azote. La concentration en glucose est M/2,4. Il n'y a pas de facteurs de croissance, mais les éléments minéraux sont en quantité largement suffisante. Le pH initial est 3,8. On ensemence avec une anse d'une culture récente sur milieu de Gorodkova gélosé incliné :

Source azotée.	Poids sec (mg).	Glucose consommé / poids sec.	Azote total (%).	pH final.
Nitrate de sodium	266	8,1	6,6	4,0
Sulfate d'ammonium	250	9,0	7,6	2,35
Nitrate d'ammonium	387	9,0	7,5	2,6

Ces récoltes sont bien inférieures à celles obtenues avec des sources organiques : l'asparagine donne, dans les mêmes conditions, plus de 600 mg de poids sec.

Avec le nitrate de sodium, l'insuffisance d'aération dans les Erlenmeyer limite la croissance qui serait plus que double en boîtes de Roux de 1 l pour lesquelles le rapport surface/volume est 2,2 et l'espace libre 900 cm³.

Avec le sulfate d'ammonium, c'est l'acidification rapide du milieu qui limite la croissance quelle que soit l'aération.

Avec le nitrate d'ammonium, nous constatons trois faits : 1° la croissance est meilleure; 2° nos analyses révèlent qu'il y a utilisation simultanée de l'ion ammonium et de l'ion nitrique par cet *Hansenula;* aussi l'acidification est-elle moins rapide qu'en présence de sulfate d'ammonium; 3° comme avec le nitrate de sodium, la culture en boîtes de Roux fait plus que doubler la croissance. Le nitrate d'ammonium est donc d'emblée une source azotée mixte pour cet *Hansenula*.

L'ion ammonium a-t-il une influence sur l'utilisation de l'ion nitrique? Telle est la question qui se pose nécessairement en raison des constatations précitées. Pour la résoudre, nous ajoutons l'ion ammonium en quantité assez faible pour ne pouvoir servir pratiquement d'aliment azoté : sulfate d'ammonium aux concentrations M/2 400, M/1 200, M/600. Nous faisons un ensemencement environ 1 000 fois plus faible (par dilution) que dans les expériences précédentes afin d'éviter un apport même minime d'azote; le milieu restera limpide et le voile ne s'ébauchera partout qu'au bout de 36 h, aussi prolongeons-nous à quatre jours la durée de culture.

Azote initial du milieu					
nitrique (mg d'azote).	ammoniacal (mg d'azote).	Poids sec (mg).	Glucose consommé / Poids sec.	Azote total (%).	pH final.
74,66	0	285	7,8	5,8	4,0
74,66	1,16	384	7,4	6,0	4,0
74,66	2,33	401	7,3	6,0	4,0
74,66	4,66	479	7,6	6,1	4,0

La croissance pondérale est accrue de 34,6, 40,7 et 68 % par rapport au témoin lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'azote ammoniacal cependant que la quantité de glucose utilisée pour édifier une quantité donnée de levure reste toujours la même.

En valeurs absolues et par différence avec le témoin, en supposant que tout l'azote ammoniacal ait été utilisé, on trouve que la levure a fixé un surplus d'azote d'origine nitrique respectivement de 5,4, 5,2 et 7,8 mg; il n'y a pas proportionnalité entre ces valeurs et la quantité initiale d'azote ammoniacal du milieu.

Nous savons que l'oxygène est indispensable, avec cette levure haute ou « respiratoire », pour la combustion du glucose qui fournit l'énergie nécessaire à la réduction de l'azote nitrique. Quand il y a insuffisance d'approvisionnement en oxygène, des traces de sels ammoniacaux permettent cependant une croissance plus forte et une utilisation plus poussée du nitrate de sodium que celles trouvées chez le témoin. Nous avions déjà fait la même constatation en ajoutant des traces d'acides organiques : malonique, succinique, etc. au milieu de culture ([1]), mais l'ammoniaque et les acides organiques ont une action bien distincte sur le comportement métabolique et sur la composition de l'organisme et du milieu : les derniers stimulent bien plus fortement la croissance et abaissent le taux de consommation du glucose tandis que les sels ammoniacaux ne modifient guère celui-ci.

GÉNÉTIQUE. — *Sur le déterminisme génétique d'un nouveau type d'incompatibilité chez* Podospora. Note de M. **Karl Esser**, présentée par M. Roger Heim.

Il s'agit d'incompatibilité non réciproque entre souches d'origines géographiques différentes, résultant du fonctionnement de deux mécanismes différents. Chacun suffit à provoquer le phénomène et fait intervenir deux couples de gènes.

Chez *P. anserina*, chaque souche + ou — produit habituellement des organes ♂ et ♀. Chaque confrontation entre une souche + et une souche — produit donc deux types de fructifications correspondant aux deux croisements réciproques. Divers barrages déjà décrits ([1]), ([2]) permettent de séparer les deux sortes de périthèces qui constituent une double ligne de part et d'autre du barrage.

Récemment nous avons observé entre les souches *M* et *s* d'origines géographiques différentes des fructifications disposées selon une seule ligne d'un seul côté du barrage sur la souche *s* (demi incompatibilité), le croisement *M* ♀ × *s* ♂

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2531.

([1]) G. Rizet, *Rev. Cytol. et Biol. végét.*, 13, 1952, p. 51-92.
([2]) G. Rizet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 666.

étant stérile. Nous avons même relevé entre souches F_1 de signes différents issues du croisement $M \times s$ des confrontations totalement stériles. Les résultats rapportés (³) montraient l'intervention de plusieurs couples de gènes ; l'un de ceux-ci, vv_1, participe également au déterminisme de la formation des barrages.

Le tableau résume et coordonne l'essentiel des résultats obtenus. Il intéresse des souches nées d'ascospores uninucléées appartenant à la F_1 ou la F_2 du croisement $M \times s$. Les groupes *g*, *s*, *i*, *h*, correspondent à quatre des huits groupes de souches F_1, définis par leur aptitude à fournir des barrages (³) et portant un allèle de chacun des trois couples tt_1, uu_1, vv_1 ; les quatre autres groupes ont été omis, car ils n'apportent aucune information supplémentaire.

+ / −		g tuv_1						s tuv			i t_1uv			h t_1uv_1					
		$a\,b\,c$	a_1b_1c	$a\,b_1c$	$a\,b\,c_1$	$a_1b_1c_1$	$a\,b_1c_1$	$a\,b\,c$	a_1b_1c	$a\,b_1c$	$a\,b\,c$	a_1b_1c	$a\,b_1c$	$a\,b\,c$	a_1b_1c	$a\,b_1c$	$a\,b\,c_1$	$a_1b_1c_1$	$a\,b_1c_1$
g tuv_1	$a\,b\,c$	—	=	—	—	=	—	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
	a_1b_1c	=	—	—	=	—	—	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
	$a\,b_1c$	—	—	—	—	—	—	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
	$a\,b\,c_1$	—	=	—	—	=	—	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
	$a_1b_1c_1$	=	—	—	=	—	—	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
	$a\,b_1c_1$	—	—	—	—	—	—	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
s tuv	$a\,b\,c$	=	=	=	=	=	=	—	=	—	=	=	=	=	=	=	=	=	=
	a_1b_1c	=	=	=	=	=	=	=	—	—	=	=	=	=	=	=	=	=	=
	$a\,b_1c$	=	=	=	=	=	=	—	—	—	=	=	=	=	=	=	=	=	=
i t_1uv	$a\,b\,c$	=	=	=	=	=	=	=	=	=	—	=	—	=	=	=	=	=	=
	a_1b_1c	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	—	—	=	=	=	=	=	=
	$a\,b_1c$	=	=	=	=	=	=	=	=	=	—	—	—	=	=	=	=	=	=
h t_1uv_1	$a\,b\,c$	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	—	=	—	—	=	—
	a_1b_1c	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	—	—	=	—	—
	$a\,b_1c$	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	—	—	—	—	—	—
	$a\,b\,c_1$	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	—	=	—	—	=	—
	$a_1b_1c_1$	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	—	—	=	—	—
	$a\,b_1c_1$	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	—	—	—	—	—	—

Résultats des croisements entre souches issues de $M \times s$ et correspondant aux divers génotypes obtenus. Les contacts normaux sont symbolisés par un seul trait et les barrages par deux traits parallèles. Les lignes de points traduisent la fertilité des croisements; dans le cas de barrages, une seule ligne correspond à la demi-incompatibilité, une double ligne à la fertilité normale.

Ce tableau montre que :

a. Les groupes *g*, *s*, *i*, *h* sont hétérogènes et ils sont décomposables en trois ou en six sous-groupes selon qu'ils portent le gène *v* ou son allèle v_1. Il y a

---

(³) G. Rizet et K. Esser, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 760.

bien théoriquement huit sous-groupes dans chaque cas, mais les souches $a_1 b$ sont létales et il y a de fortes présomptions pour qu'il en soit de même des souches portant v et c_1.

b. Des barrages se forment, non seulement entre souches appartenant à deux groupes différents, mais aussi entre souches appartenant à un même groupe, lorsque l'une est $a_1 b_1$ et l'autre ab.

c. Il n'y a jamais ni semi incompatibilité, ni stérilité totale entre souches ne donnant pas barrage entre elles.

d. La semi incompatibilité observée peut résulter du fonctionnement de deux mécanismes différents :

— l'un fait intervenir les couples aa_1 et bb_1 : lorsque l'une des souches confrontées est $a_1 b_1$, l'autre ab, les périthèces se développent toujours uniquement sur la seconde; le croisement n'est réalisable que dans le sens ab ♀ × $a_1 b_1$ ♂. A l'intérieur de chacun des groupes *g*, *s*, *i*, *h*, barrages et semi incompatibilité s'observent ensemble et résultent par conséquent de l'action des mêmes gènes;

— l'autre fait intervenir les couples vv_1 et cc_1 : lorsqu'une souche est v, l'autre $v_1 c_1$, les périthèces se forment uniquement sur la souche v; le croisement n'est fertile que dans le sens v ♀ × $v_1 c_1$ ♂.

e. La stérilité totale observée dans les croisements $v_1 abc_1$ et $va_1 b_1 c$, résulte de l'action conjuguée des deux mécanismes précédents : l'un supprime le développement des périthèces sur la souche portant $a_1 b_1$, donc $va_1 b_1 c$, l'autre sur la souche $v_1 c_1$, dont $v_1 abc_1$. Même dans ce cas, le phénomène essentiel demeure donc la demi incompatibilité.

L'ensemble des résultats exposés précédemment ([2]), ([3]) ou rapportés ici conduisent à attribuer à la souche *M* la formule $t_1 u_1 v_1 a_1 b_1 c_1$ et à la souche *s* la formule $tuvabc$ et montrent que dans les confrontations *M*/*s* :

a. Le barrage résulte de quatre mécanismes différents (trois faisant intervenir l'un des couples tt_1, uu_1, vv_1, le quatrième impliquant les deux couples aa_1 et bb_1) alors qu'un seul suffirait à le produire.

b. L'incompatibilité résulte de deux mécanismes différents, alors que l'un des deux conduirait au même résultat.

c. Sur six couples de gènes envisagés, trois interviennent en même temps dans le déterminisme des barrages et dans celui de l'incompatibilité.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur la détermination, par échange isotopique, des ions* $(PO_4H_2)^-$ *autodiffusibles du sol.* Note de M. **Georges Barbier** et Mlle **Edwige Tyszkiewicz**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons indiqué comment on peut déter-

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2105.

miner, par permutation isotopique, la fraction autodiffusible du calcium des sols, c'est-à-dire les ions Ca qui se déplacent continuellement, au hasard, aussi bien dans les couches ou atmosphères ioniques adhérant aux surfaces colloïdales que dans la solution libre. L'application de cette méthode au cas des ions PO_4, esquissée dans une Note récente (2), est précisée ici.

Une kaolinite calcique neutre, primitivement exempte de P_2O_5, a été agitée pendant trois jours avec une solution $^{31}PO_4$, dans des conditions excluant la formation de phosphates calciques, puis additionnée d'une solution $^{32}PO_4$. Après moins de 24 h d'agitation, les ions $^{32}PO_4$ et $^{31}PO_4$ se trouvent sensiblement en même proportion dans les phases solide et liquide (3),

$$\frac{\text{radioactivité en solution } (r)}{\text{masse de } PO_4 \text{ en solution } (m)} = \frac{\text{radioactivité totale (R)}}{\text{masse totale de } PO_4 \text{ (M)}}.$$

Voici les résultats obtenus pour une terre de limon enrichie par des applications annuelles de superphosphate.

Temps d'agitation (jours).	Terre (g).	Eau (cm^3).	Radioactivité en coups/mn, $\times 10^{-3}$. — introduite.	Finale en solution.	P_2O_5 en solution (mg/l). initialement.	finalement.	P_2O_5 autodiffusible préexistant par million de terre.
1........	2	800	253	85,4	0 (1)	0,30	355
1........	2,2	300	253	51,4	0	0,53	357
1........	2	100	253	33,4	0	0,94	355
1........	3	50	253	24,9	0	1,90	323
1........	15	50	506	25,0	0	4,46	301
5........	2	200	23,1	8,15	1,94	1,89	344

(1) $^{32}PO_4$ sans entraîneur, de masse négligeable.

Malgré la diversité des conditions expérimentales, (le rapport terre/eau a varié comme de 1 à 120, et la concentration finale en P_2O_5 comme de 1 à 6), les valeurs de ($M - PO_4$ éventuellement ajouté) présentent entre elles une concordance satisfaisante (dernière colonne du tableau), sauf dans le cas d'une suspension particulièrement dense. Il se confirme ainsi que le passage en solution de PO_4 d'un sol de ce type n'est dû que pour une faible part à la dissolution d'espèces chimiques de solubilité définie, sans quoi le nombre des ions PO_4 prenant part aux équilibres cinétiques devrait augmenter largement avec le rapport eau/terre.

Cependant, en règle générale, la quantité de P_2O_5 autodiffusible du sol n'est pas susceptible d'une détermination aussi précise que celle du calcium, pour les raisons suivantes :

1° S'il est toujours possible d'introduire suffisamment de radioactivité pour obtenir une bonne mesure de r et du rapport R/r, le dosage chimique de m est

(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1532.

(3) D'après un travail non publié du Dr Ulrich Schoen.

imprécis dans les terres pauvres. Il n'est pas avantageux de chercher à augmenter la concentration par une addition de phosphate, qui serait à retrancher ensuite du résultat. Le mieux est d'utiliser $^{32}PO_4H_3$ sans entraîneur.

Pour une terre très pauvre et calcaire, les résultats ont oscillé entre 5 et 12 mg/kg, quantité très inférieure à celle d'un sol moyen (de l'ordre de 100).

2° Dans les sols naturels, le taux de P_2O_5 M déduit de la formule est susceptible d'augmenter lentement au cours du temps :

40 g d'un sol de limon riche + 800 cm³ solution $^{32}PO_4$.

Temps d'agitation	0.	10 mn.	3 h.	15 h.	24 h.	5 jours.
mg P_2O_5 en solution, par litre	1,23	1,76	2,21	2,4	2,66	3,03
P_2O_5 autodiffusible préexistant par million	»	84	216	322	412	486

Les échanges n'atteignent leur limite qu'après un temps assez long; mais nous avons constaté qu'en général, le système évolue rapidement pendant le premier jour, et beaucoup plus lentement ensuite. L'un de nous a observé (²) que la proportion des deux isotopes dans les différentes parties d'un système plante-sol n'a plus sensiblement varié après une vingtaine de jours.

L'application de la formule précédente en cours d'évolution du système, revient à supposer que $^{32}PO_4$ ajouté a formé à chaque instant un mélange homogène avec la masse M calculée. En réalité, tant que l'équilibre de distribution n'est pas atteint, le rapport $^{32}PO_4/^{31}PO_4$ doit décroître de manière continue dans l'espace, dans le sens de la diffusion des $^{32}PO_4$.

Les résultats précédents, portés sur un diagramme, montrent que l'échange isotopique progresse vers l'intérieur des particules sensiblement à la même allure que la diffusion proprement dite de PO_4, vers l'extérieur des particules en l'espèce. Il est d'ailleurs bien évident que la totalité des surfaces intéressées par l'autodiffusion doit concourir à fournir P_2O_5 à la solution (ou à lui en prendre), mais avec une vitesse variable selon la situation plus ou moins interne de ces surfaces.

3° Les alternances de dessiccation et d'humectation provoquent une rapide et importante extension des échanges isotopiques. Ce phénomène sera précisé dans une prochaine publication.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur la loi de décompression pulmonaire dans les décompressions explosives.* Note de M. **François Violette**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Chez le Chien entier la décompression du poumon au cours d'une décompression explosive suit la loi générale des décompressions d'enceinte (¹). La particularité essentielle de la décompression pulmonaire réside dans l'existence de deux coefficients d'écoulement successifs, l'un primaire correspondant au début, l'autre secondaire et environ moitié moindre, correspondant à la fin de la décompression.

(¹) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2213.

Lorsque la pression extérieure diminue, le volume des gaz occlus dans les organes fermés (intestin) ou communiquant avec l'extérieur (poumon, oreille moyenne) tend à augmenter. Pour les organes fermés l'expansion crée toujours une modification d'état, augmentation de volume associée ou non à une surpression, suivant les qualités du contenant, ainsi qu'il a été étudié dans une précédente Note ([2]).

Il n'en est pas de même pour les organes creux qui comme le poumon sont en communication avec l'extérieur. L'expansion des gaz contenus ne peut créer de modification d'état dans leur intérieur que si la vitesse de décompression d'enceinte dépasse la vitesse de décompression maximum de l'organe considéré.

Or on sait depuis les recherches de Whitehorn ([3]) et Edelmann ([4]) que au cours des décompressions explosives les modifications d'état pulmonaire ont les effets locaux et généraux les plus importants. Si donc on impose aux décompressions explosives de ne créer aucune modification d'état pulmonaire — ni augmentation de volume, ni surpression —, on en suprime du même coup les principaux effets nocifs.

Ceci amène à rechercher la loi de décompression pulmonaire et à comparer celle-ci à la loi de décompression d'enceinte exposée dans une précédente Note ([1]). Si les deux lois de décompression d'enceinte et du poumon sont de forme mathématique identique il sera possible de définir des conditions limites de surface d'explosion par unité de volume A/V pour que la vitesse de décompression d'enceinte soit toujours inférieure à la vitesse maximum de décompression pulmonaire.

Nous nous sommes donc proposé l'enregistrement de la décompression pulmonaire à pression extérieure constante et l'analyse mathématique des courbes ainsi obtenues. On doit théoriquement observer une décompression pulmonaire à pression extérieure constante, en réalisant une décompression d'enceinte plus rapide que la décompression du poumon, et en examinant la pression pulmonaire à partir du moment où la décompression d'enceinte est terminée. Il semble donc suffisant d'enregistrer la pression pulmonaire au cours des décompressions explosives et d'examiner la portion intéressante de la courbe de décompression.

Mais l'étude expérimentale nous a montré comme nous le rapportons ailleurs en détail ([5]) que la pression pulmonaire ne peut être enregistrée qu'indirectement et sous certaines conditions. C'est en effet uniquement sur les tracés d'artère pulmonaire lorsque la décompression coïncide avec la diastole ventri-

---

([2]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 625.

([3]) *Amer. J. Physiol.*, 147, 1946, p. 289; 148, 1947, p. 253.

([4]) *J. Aviation med.*, 17, 1946, p. 596.

([5]) F. Violette, *J. Physiol.*, 46, 1954 (sous presse).

culaire qu'on peut considérer qu'on a la pression pulmonaire sans phénomènes parasites surajoutés et un tracé exploitable mathématiquement.

Sur 43 enregistrements de pression de l'artère pulmonaire au cours de décompressions explosives, nous avons pu retenir comme répondant aux conditions précédentes 10 tracés de chiens non trachéotomisés et un tracé de chien trachéotomisé.

L'analyse de la portion de courbe correspondant à la décompression pulmonaire à pression constante chez le Chien non trachéotomisé nous a donné le résultat suivant : la fonction arg ch (pression artérielle pulmonaire/temps) est représentée par deux droites.

Ainsi dans le cas de l'animal non trachéotomisé on aboutit à un régime général d'écoulement du type : $T_D - t = V/220\,A \operatorname{arg ch}(p/p_a)$ (où T_D représente en secondes le temps de décompression pulmonaire à un régime donné, p la pression pulmonaire au temps t, p_a la pression finale d'enceinte, A/V l'équivalent d'un orifice d'explosion par unité de volume en mètres carrés par mètre cube, avec la restriction que t doit être pris entre certaines limites).

Ce résultat important du point de vue pratique, l'est aussi du point de vue théorique pour l'étude de la mécanique respiratoire. Mais il existe une différence entre la décompression du poumon et la décompression d'une enceinte ordinaire due à la présence de deux coefficients d'écoulement successifs l'un primaire correpondant au début, l'autre secondaire correspondant à la fin de la décompression.

Nous avons mesuré ces coefficients d'écoulement à partir de nos tracés : les coefficients primaires varient de 1/71,5 à 1/22 avec une valeur moyenne de 1/33,3 pour dix expériences. Les coefficients secondaires varient de 1/115,5 à 1/55 avec une valeur moyenne de 1/71,9 pour dix expériences. Ainsi donc si l'on veut réaliser en pratique une décompression ne créant aucune modification d'état à l'intérieur des poumons il faut que le coefficient d'écoulement d'enceinte soit inférieur au coefficient d'écoulement secondaire le plus bas. Si l'on veut ajouter un facteur supplémentaire de sécurité de l'ordre de 100 % on peut prendre $A/V \leqq 1/200\ m^2/m^3$.

Il était intéressant de rechercher la signification physiologique des deux coefficients d'écoulement. Or si l'on enregistre la décompression pulmonaire à pression constante avant et après trachéotomie, on observe qu'après trachéotomie le régime d'écoulement est devenu unique. La trachéotomie supprime donc un organe situé au niveau des voies aériennes supérieures et imposant le double régime d'écoulement. Tout se passe comme s'il existait au delà de la trachée un orifice à surface variable dilaté de façon élastique au début de la décompression, et donnant le coefficient d'écoulement primaire. Lorsque la différence de pression entre l'intérieur des poumons et l'enceinte devient inférieure à la force élastique de rappel qui agit sur l'orifice, celui-ci revient à ses dimensions normales et l'on observe la phase d'écoulement secondaire. Il est

logique de penser que l'organe responsable du double régime d'écoulement est le larynx par action à l'orifice de la glotte, point le plus rétréci des voies aériennes.

HISTOLOGIE. — *Particularités histologiques de la membrane basale du mésentéron chez* Gammarus pulex (*L.*). Note de Mlle **Sylvie Mabillot**, transmise par M. Albert Policard.

Mise en évidence, chez *Gammarus pulex* (L.) d'une lame continue qui entoure l'épithélium du mésentéron; cette gaine anhiste est pourvue de tous les caractères histologiques des fibres élastiques des Vertébrés.

Selon l'opinion généralement admise, les fibres élastiques seraient l'apanage des Vertébrés. De rares auteurs ont toutefois signalé de telles formations chez les Invertébrés. De Boissezon (1) signale incidemment la présence de fibres élastiques autour du jabot de l'imago de *Culex pipiens* (L.). Enfin, Mlle Arvy (2) a mis en évidence de semblables structures chez *Leptosynapta galliennei* (Herapath).

La rareté des observations sur le tissu élastique des Invertébrés m'a incitée à rapporter les constatations faites aux cours de recherches sur l'appareil digestif de *Gammarus pulex* (L.).

L'examen des coupes colorées par les méthodes topographiques usuelles montre que l'épithélium du mésentéron repose sur une lame basale, épaisse de 1 μ environ et fortement plissée. Cette structure ne prend aucun des colorants histologiques usuels et son aspect rappelle de près celui de la limitante élastique interne des artères de Mammifères.

Le comportement de cette structure à l'égard des colorants électifs des fibres élastiques a été étudié sur lame portant à la fois des coupes transversales de *Gammarus pulex* et des coupes d'organes de cobaye.

La membrane se colore de façon intense et élective par l'orcéine chlorhydrique, par la fuchsine-résorcine de Weigert, par la fuchsine de Gallego et par la fuchsine paraldéhyde (3). L'optimum de différenciation des deux premières parmi ces méthodes est le même pour les fibres élastiques des artères de cobaye et la membrane basale du mésentéron de Gammarus pulex.

Les colorations électives des fibres élastiques permettent d'étudier avec plus de précision la topographie de la membrane basale et ses relations avec les tissus voisins. La membrane basale de l'intestin moyen de *Gammarus pulex* a une épaisseur de 1 μ environ. Elle se présente sur des coupes transversales

(1) *Arch. Zool. exp. gén.*, 70, 1930, p. 281.
(2) *Tissu conjonctif*, in *Cours technique supérieur d'Histologie*, Paris, 1953 (ronéotypé).
(3) M. Gabe, *Bull. Micro. appl.*, Paris, 3, 1953, p. 153.

comme un anneau godronné à sinuosités assez régulières, lorsque l'intestin est vide. Les plissements s'effacent lorsque le mésentéron est distendu par les aliments.

Des coupes obliques permettent de voir qu'il s'agit en réalité d'une lame continue, marquée de plis longitudinaux. Située entre l'épithélium et la musculeuse, la membrane s'étend du premier segment du mésentéron à la naissance du proctodeum.

Quant au comportement à l'égard des fixateurs histologiques, la membrane est conservée par tous les fixateurs usuels. L'orcéine la colore en brun foncé; avec la fuchsine résorcine de Weigert, elle prend une teinte presque noire; la fuchsone de Gallego et la fuchsine paraldéhyde la colorent en violet intense.

La membrane basale du mésentéron du Gammare ne recolore pas spontanément le réactif de Schiff; on sait, cependant, que la présence d'un composé susceptible de recolorer spontanément ce réactif n'est pas un caractère général des fibres élastiques.

L'épithélium du mésentéron de *Gammarus pulex* est donc entouré d'une lame douée de tous les caractères histologiques du tissu élastique des Vertébrés.

Il y a lieu de remarquer que toutes les méthodes de coloration mises en œuvre pour la détection élective des fibres élastiques sont dépourvues de signification histochimique. Il ne s'agit donc pas de méthodes spécifiques au sens strict du terme, par conséquent les notions histologiques rapportées ci-dessus devront être complétées par l'étude des propriétés physiques et par la micrographie électronique. La recherche d'une digestion éventuelle par la trypsine ou la pepsine, méthode très employée autrefois, ne présente plus le même intérêt; on sait en effet que la spécificité de ces attaques diastasiques n'est pas celle que l'on croyait; l'étude des effets d'une élastase serait au contraire du plus haut intérêt.

Du point de vue histophysiologique la membrane basale du mésentéron du Gammare pourrait jouer, si ses propriétés mécaniques étaient identiques à celles des fibres élastiques des Vertébrés, un rôle dans l'évacuation du contenu du mésentéron.

ENDOCRINOLOGIE. — *Une forme de neurosécrétion transportée vers le lobe antérieur de l'hypophyse.* Note (*) de M. **Marc Herlant**, présentée par M. Robert Courrier.

Mise en évidence d'une neurosécrétion à polarité hémocrine distincte de la substance Gomori-positive qui est transportée par voie vasculaire jusqu'au niveau du lobe antérieur.

(*) Séance du 12 avril 1954.

Depuis l'application par Bargmann et de ses élèves [1] de l'hématoxyline chromique de Gomori à l'étude de la neurosécrétion, l'attention a été polarisée sur le transport de produits neurosécrétoires vers le lobe postérieur de l'hypophyse.

L'arrivée de fibres neurosécrétrices au niveau du lobe intermédiaire a d'autre part été décrite chez les Poissons, la Grenouille et divers Mammifères [F. Stutinski, 1950 [2], E. Scharrer, 1952 [3], W. Bargmann, 1953 [4]].

Mais l'éventualité d'un transfert de produits neurosécrétoires vers le lobe antérieur de l'hypophyse a été beaucoup moins envisagée jusqu'ici.

On sait cependant à l'heure actuelle que l'hypothalamus exerce un contrôle fonctionnel sur l'activité du lobe antérieur de l'hypophyse [*voir* bibliographie dans G. W. Harris, 1948 [5]], mais ce contrôle est apparemment de nature neurovasculaire car il est bien démontré à présent que le lobe antérieur de l'hypophyse ne reçoit pas de fibres nerveuses d'origine hypothalamique [J. D. Green, 1951 [6]]. D'autre part, depuis G. B. Wislocki et L. S. King, 1936 [7] de nombreux travaux ont confirmé le sens descendant de la circulation destinée au lobe antérieur et sa capillarisation préalable au niveau de l'éminence médiane. Depuis ces conceptions nouvelles, seuls, I. Assenmacher et J. Benoit, 1952 [8] ont décrit chez le Canard, la présence de granulations Gomori-positives au voisinage du réseau capillaire de l'éminence médiane.

Or, à la suite d'études comparatives sur l'hypophyse humaine, nous avons été frappé de constater à de multiples reprises, l'existence de gouttelettes d'aspect colloïde dans les sinusoïdes du lobe antérieur [9]. La plupart des auteurs qui ont étudié l'hypophyse humaine ont d'ailleurs signalé la présence d'un matériel colloïde dans les vaisseaux [B. Romeis, 1940 [10]]. Mais, comme l'avait déjà décrit Romeis, nous avions cru voir à ce moment la colloïde sortir des cellules glandulaires, gagner les espaces interstitiels et franchir la paroi des sinusoïdes. Dans ces recherches, nous avions démontré que ces inclusions étaient PAS-positives mais qu'elles se distinguaient de la colloïde pseudovésiculaire par leur affinité pour l'orange G; d'autre part, elles se colorent nettement par le noir Soudan sur des coupes

(1) W. Bargmann, W. Hild, R. Ortmann et Th. H. Schiebler, *Acta Neuro*, 1, 1950, p. 233.
(2) *C. R. Soc. Biol.* 144, 1950, p. 1357.
(3) *Z. Zellforsch.*, 37, 1952, p. 196.
(4) *Z. Zellforsch.*, 38, 1953, p. 275.
(5) *Physiol. Rev.*, 28, 1948, p. 139.
(6) *Anat. Rec.*, 109, 1951, p. 99.
(7) *Ann. J. Anat.*, 58, 1936, p. 421.
(8) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 133.
(9) M. Herlant, *C. R. Ass. des Anat.*, 1951.
(10) *Hypophyse in Handbuch der mikrosk. Anat. des Menschen*, J. Springer, 1940.

à congélation. On pouvait donc admettre que leur mise en évidence par la réaction de Mc Manus décelait apparemment la présence de lipides oxydés et non de polysaccharides. Nous avions également émis la supposition qu'elles correspondaient à une sécrétion active de l'hypophyse car ces inclusions intravasculaires sont particulièrement abondantes chez des sujets jeunes, des enfants, des adolescents, des femmes gravides ou en période d'activité sexuelle. Elles se raréfient par contre ou même disparaissent chez les vieillards.

La réaction de Baker pour la mise en évidence des lipides nous a permis de constater plus récemment qu'outre les grosses gouttelettes nettement PAS-positives, les sinusoïdes du lobe antérieur peuvent contenir une multitude de gouttelettes beaucoup plus fines souvent accolées à l'endothélium et que l'on retrouve fréquemment dans les espaces interstitiels. La réaction de Mc Manus leur confère une teinte rosée mal visible mais on observe fort bien que par coalescence elles donnent naissance aux inclusions plus volumineuses.

A l'heure actuelle, l'étude de coupes sériées pratiquées sur des blocs comportant l'hypophyse, la tige pituitaire et l'hypothalamus ne nous permet plus d'attribuer une origine glandulaire à ce matériel sécrétoire.

En effet, nous avons étudié en particulier deux blocs semblables prélevés chez de jeunes femmes dont l'une était gravide. Dans les deux cas, les sinusoïdes du lobe antérieur contenaient des gouttelettes en abondance, mais nous les avons retrouvées en aussi grande abondance dans les veines qui descendent le long de la tige et dans les flocules capillaires de l'éminence médiane. Elles se colorent intensément par l'hématoxyline de Baker et par l'hématoxyline de Mallory; après traitement par le PAS, elles prennent une teinte rosée mais des coupes traitées simultanément par le PAS et l'hématoxyline chromique de Gomori démontrent bien qu'il s'agit d'une substance distincte de la neurosécrétion habituellement décrite car elles sont Gomori-négatives. L'épreuve de Baker à la pyridine n'abolit pas entièrement la réaction mais la fait fortement pâlir. Il s'agit donc vraisemblablement de corps lipoprotidiques.

Leur origine demeure difficile à préciser. On distingue nettement cette sécrétion s'accumuler sous l'aspect de fines gouttelettes dans les espaces interstitiels qui entourent les flocules vasculaires de l'éminence médiane et c'est à ce niveau que selon toute vraisemblance, elle pénètre dans les vaisseaux destinés au lobe antérieur mais leur siège d'élaboration est beaucoup moins aisé à mettre en évidence que celui de la sécrétion Gomori-positive car le fait de contenir des granulations qui se colorent par le PAS ou la méthode de Baker n'est pas spécifique des neurones hypothalamiques; on peut l'observer en effet en de nombreux territoires du système nerveux central. D'autre part, le matériel que nous venons de décrire n'est pas

uniquement localisé dans les vaisseaux destinés au lobe antérieur, il présente une vaste dispersion, on retrouve des gouttelettes qui présentent les mêmes propriétés dans les veines et les capillaires de l'hypothalamus et même dans le thalamus.

Mais à nouveau, on constate que ce processus est bien fonction de l'âge et qu'il disparaît complètement chez le vieillard.

Il s'agit à n'en pas douter d'une forme particulière de neurosécrétion hémocrine qui, par l'intermédiaire des vaisseaux, gagne les sinusoïdes du lobe antérieur de l'hypophyse. Ses rapports avec l'activité fonctionnelle du lobe glandulaire demeurent toutefois hypothétiques.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la régénération des yeux de la planaire* Polycelis nigra *en présence de broyats de la région antérieure du corps.* Note de M. **Théodore Lender**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous savons que la régénération des yeux de la planaire *Polycelis nigra* est induite par le cerveau ([1]). L'action de la masse cérébroïde se fait sentir à distance sur les ocelles qui se régénèrent sans l'intervention des liaisons nerveuses. Nous pouvons supposer que l'induction s'exerce par l'intermédiaire de substances chimiques émises par le cerveau. Cette hypothèse a été soumise à l'expérimentation grâce à la méthode des broyats.

La planaire *Polycelis nigra* est divisée en trois parties : la région antérieure contenant le cerveau, la région pharyngienne après excision du pharynx et la région postérieure. On obtient un fin broyat en hachant finement les régions correspondantes, ce qui provoque la mort et la désintégration rapide des tissus. Au début de l'expérience, on excise les 10 derniers yeux latéraux. Pour éliminer l'action inductrice du cerveau des planaires, élevées en présence des broyats, on excise cet organe tous les deux jours, en même temps qu'on ajoute les broyats à la culture. Les élevages sont faits à la température de 18°.

Les résultats numériques des expériences sont indiqués dans le tableau suivant.

1° Ces expériences montrent qu'en présence de broyats de région antérieure, la régénération des yeux latéraux excisés est normale dans la presque totalité des expériences. L'action inductrice du cerveau peut être incriminée dans un seul cas. Chez tous les autres individus, le cerveau était ou bien absent, ou présent à l'état de traces. La quantité de cerveau régénéré était insuffisante, d'après mes travaux antérieurs ([1]), pour induire la régénération des yeux. Dans les expériences avec les broyats de région postérieure ou de région pharyngienne, on constate au contraire que la grande majorité des planaires ne régé-

([1]) Th. Lender, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 86, 1952, p. 140-215.

nère pas les yeux latéraux excisés : dans le cas des broyats de la région postérieure, 25 individus sur 29, dans le cas des broyats de la région pharyngienne, 15 individus sur 17. Les broyats de têtes ont sans doute agi par l'intermédiaire de substances chimiques, qui diffusent dans l'eau de culture des planaires. Ces substances, sécrétées par le cerveau, ont dû pénétrer dans le corps de l'animal par la plaie faite au moment de l'excision de la masse cérébrale. On constate en effet que les broyats ne sont jamais ingérés par la planaire.

Influence de trois types de broyats sur la régénération des yeux de Polycelis nigra.

Origine des broyats	Nombre d'individus en expérience		Durée des expériences (jours).	Nombre d'excisions du cerveau (*).	Présence de cerveau à la fin de l'expérience.		Nombre d'individus	
	début.	fin.			Nombre d'individus.	Longueur (μ).	% ayant régénéré des yeux.	n'ayant pas régénéré d'yeux.
Région antérieure......	36	29	9	3	21 6 1	néant 20-50 100	28	1
Région postérieure.....	32	29	7 à 12	3 à 5	1 3	100 néant	4	25
Région pharyngienne....	20	17	9	3	–	néant	2	15

(*) Nombre de broyats ajoutés par planaire : 8,5 + 12,5.

2° Le défaut de régénération des yeux, en présence des broyats de région postérieure ou pharyngienne, est due à l'absence ou à la trop faible concentration des substances inductrices, et non à une perte du pouvoir de régénération. En effet, si l'on arrête les excisions régulières du cerveau, les yeux latéraux se régénèrent dans un délai de 7 à 9 jours, sous l'influence du cerveau régénéré. Ces résultats ont été obtenus dans 37 expériences sur 40.

3° Dans six expériences sur un total de 46, on observe quand même la régénération des yeux latéraux, excisés, en présence de broyats de région postérieure ou de région pharyngienne. Une des planaires possédait encore une partie du cerveau, qui a peut-être induit la régénération des yeux latéraux. Dans les cinq autres cas, les broyats devaient contenir une quantité suffisante d'organisines pour déclencher la régénération des yeux latéraux excisés. On est conduit à supposer que les organisines, émises par le cerveau, diffuseraient dans le corps de la planaire et se répartiraient suivant un gradient, décroissant de la tête vers la queue. Il a pu arriver, dans certains cas, que la dose d'organisines ait dépassé le seuil d'action de ces substances.

Conclusion. — Les expériences d'élevage de planaires, de l'espèce *Polycelis nigra*, privées de cerveau et mises en présence de broyats de régions antérieures, pharyngiennes ou postérieures, confirment l'hypothèse des organisines inductrices des yeux. Celles-ci sont sécrétées principalement par le cerveau. Elles doivent être présentes dans tout le corps de *Polycelis nigra*, en quantité

décroissante de la tête vers l'extrémité postérieure. Normalement la concentration d'organisines, suffisante pour provoquer la régénération des yeux, n'est atteinte que dans la région antérieure de la planaire.

MICROBIOLOGIE. — *Maintien de la virulence de* Salmonella typhi in vivo *par sélection naturelle des formes* Vi+. Note de MM. **André Jude** et **Pierre Nicolle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La variation Vi+→Vi− du bacille typhique, de règle sur les milieux artificiels, ne se manifeste pas *in vivo*. Le passage sur la Souris permet de constater simultanément la persistance exclusive de la forme Vi+ et le maintien ou l'augmentation de la virulence. Ces phénomènes s'expliqueraient par un processus de sélection s'exerçant au détriment des formes Vi−.

Les souches Vi positives de *S. typhi*, lorsqu'elles sont souvent cultivées sur milieux artificiels à 37°, tendent à perdre, plus ou moins rapidement suivant les échantillons, leur virulence pour la Souris. Cet affaiblissement semble correspondre à une diminution de la virulence pour l'Homme (Felix) (1). Il se produit parallèlement un appauvrissement de la culture en antigène Vi.

Par passages sur la Souris, dans certaines conditions expérimentales (doses ne provoquant pas une mort trop rapide), non seulement la virulence n'est pas diminuée, mais souvent elle est exaltée. De plus, la variation Vi+→Vi− ne se manifeste pas : les colonies obtenues par ensemencement du sang du cœur sont toutes de forme Vi+.

Le maintien ou l'exaltation de la virulence et la persistance de la forme Vi+ par passages sur l'animal pourraient s'expliquer soit par une stabilité adaptative de la forme Vi+ (absence de la variation Vi+→Vi−), soit, la variation se produisant, par une élimination sélective permanente de la forme Vi−.

Nos résultats expérimentaux sont en faveur de la seconde hypothèse. Nous avons injecté à des souris des doses variées de mélanges artificiels, composés en proportion diverses d'éléments Vi+ (souche Ty 2) et d'éléments stables Vi− (souche 0901), facilement reconnaissables par les différences de leur morphologie culturale, de leur irisation en transillumination oblique (2) et de leur sensibilité aux bactériophages Vi.

Après la mort de l'animal, le sang du cœur était ensemencé sur plaque de gélose de façon à obtenir des colonies isolées.

Dans tous les cas où la dose inoculée était voisine de la DL 50 du mélange, on a constaté une augmentation considérable du pourcentage des colonies Vi+. Souvent même la forme Vi− avait complètement disparu (Tableau).

---

(1) A. Felix et E. S. Anderson, *J. Hyg.*, 49, 1951, p. 349.

(2) P. Nicolle, A. Jude et L. Le Minor, *Ann. Inst. Pasteur*, 78, 1950, p. 572.

Souris N°.	Pourcentages dans le mélange inoculé		Pourcentages des colonies après culture du sang du cœur	
	Ty 2.	O 901.	Ty 2.	O 901.
1	2	98	97	3
2 à 13	2	98	100	0
14	2	98	80	20
15	2	98	90	10
16 à 27	1	99	100	0
28	1	99	57	43
29	1	99	90	10
30	1	99	13	87
31	1	99	87	13

D'autre part, il existe un parallélisme entre les valeurs des DL 50 des mélanges et leurs proportions en éléments Vi^+ et Vi^- : un mélange contenant 1 % de Ty 2 pour 99 % de O 901 avait une DL 50 de $6,45 \times 10^8$ (+ 9,4 ; — 4,3) germes. Après un passage sur la Souris, la culture obtenue comprenait 57 % de Ty 2 et 43 % de O 901. La DL 50 d'un mélange artificiel de même composition était de 6×10^7 (+ 11,4 ; — 3,1) germes. Après inoculation de ce mélange à la Souris, toutes les colonies obtenues étaient formées d'éléments Ty 2, dont la DL 50 était de $2,7 \times 10^7$ (+ 4,0 ; — 1,8) germes.

Des résultats analogues ont été obtenus avec des mélanges des souches O 901 (Vi^-) et 54-41 (Vi^+).

Dans d'autres expériences, nous avons inoculé à des souris des mélanges des souches Ty 2 et 54-41, toutes deux Vi^+. Les colonies de ces deux souches sont facilement différenciables par leur irisation, leurs types biochimique et bactériophagique (Ty 2 = i^{++}, xylose$^+$, type E_1; 54-41 = i^+, xylose$^-$, type M). Le plus souvent, après inoculation à la Souris et ensemencement du sang du cœur, aucun changement n'a été observé dans les proportions de ces deux souches. Dans un cas même, les colonies après culture du sang du cœur appartenaient toutes à la souche 54-41. On a constaté en même temps un abaissement de la virulence, car dans ce cas la DL 50 du mélange 54-41 + Ty 2 était de $6,8 \times 10^7$ (+ 14,9 ; — 3,1) germes, alors que la DL 50 de 54-41 seule était de 2×10^8 (+ 2,6 ; — 1,5) germes.

Ces résultats autorisent à penser qu'intervient *in vivo* une sélection permanente qui élimine les éléments Vi^- à mesure qu'ils se forment. Cette élimination s'accompagne d'une augmentation de la virulence du mélange injecté.

L'antigène Vi est donc, comme l'affirme Felix, à la fois un facteur de résistance du bacille typhique aux défenses organiques [3], et un facteur de virulence [4].

(3) A. Felix et S. S. Bhatnagar, *Brit. J. exp. Path.*, 16, 1935, p. 422.
(4) A. Felix et R. M. Pitt, *J. Path. and Bact.*, 38, 1934, p. 409.

On est en droit de se demander si une sélection semblable, s'exerçant au profit d'éléments protégés par un antigène physiologiquement analogue à l'antigène Vi de *S. typhi*, ne se produirait pas dans d'autres infections.

Rappelons que J. Bordet ([5]), et R. J. Dubos ([6]), avaient pensé que l'exaltation de la virulence *in vivo* était probablement due à une sélection.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Précisions sur la synthèse de* L-*thréonine à partir d'acide* L-*aspartique par des extraits de* Escherichia coli. Note de M. **Georges N. Cohen**, Mme **Marie-Louise Hirsch**, Mlle **Susan B. Wiesendanger** et M. **Bention Nisman**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Influence du coenzyme A sur la phosphorylation de l'aspartate. Spécificité du triphosphopyridine nucléotide (TPN) pour la réduction de l'aspartate en homosérine. Suppression de réactions parasites dans la synthèse de thréonine à partir d'homosérine.

Nous avons montré que des extraits ([1]), de *E. coli*, mutant ML 52, phosphorylent l'aspartate en β-aspartylphosphate, en présence d'adénosine triphosphate (ATP); l'aspartate est réduit en L-homosérine en présence d'ATP, de TPN et de glutamate, grâce à la glutamodéshydrogénase présente dans les extraits. Ce mutant est incapable de transformer l'homosérine en thréonine. D'autre part, les extraits du mutant B 184, incapables de transformer l'aspartate en homosérine, transforment l'homosérine en thréonine, en présence d'ATP et de pyridoxal phosphate ([2]). Cette Note a pour but d'amener les précisions suivantes :

1. Avec des extraits dialysés ou vieillis, la phosphorylation de l'aspartate par l'ATP est stimulée par le coenzyme A (tableau I).

Tableau I.

Conditions expérimentales, *voir* ([2]). Extrait M 97-21 dialysé pendant 4h 30 mn. Extrait de ML 52 vieilli 6 jours à 0°C.

Mutant.		Acide hydroxamique formé (μmoles).
M 97-21	Sans CoA.	0,34
	CoA, 33 unités	0,55
ML 52	Sans CoA	0,08
	CoA, 23 unités	0,4

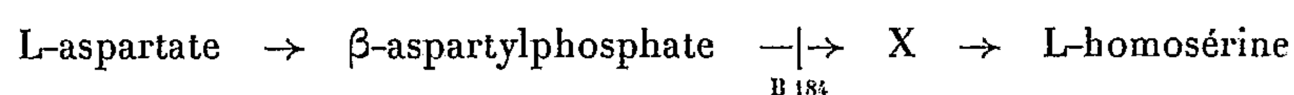
([5]) *Traité de l'Immunité*, Masson, Paris, 1939, p. 42.

([6]) *The Bacterial cell.*, Harvard Univ. Press, 1947, p. 192.

([1]) Préparés au mortier, dans un mélange de CO_2 solide et d'éthanol, par broyage avec de la poudre de quartz, en présence de thioglycolate et de KCl.

([2]) B. Nisman, G.-N. Cohen, S.-B. Wiesendanger et M.-L. Hirsch, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1342.

Les extraits des deux mutants possèdent une glucose-6-phosphate déshydrogénase qui peut se coupler avec le système réduisant l'aspartate par l'intermédiaire du TPN, dans le cas de ML 52, mais pas dans le cas de B 184; comme ce dernier mutant est capable de phosphoryler l'aspartate ([2]), c'est le premier stade de la réduction de l'aspartylphosphate qui fait défaut chez lui. Un troisième mutant est capable de coupler la déshydrogénation du glucose-6-phosphate avec la réduction del'aspartate, mais l'on n'obtient pas d'homosérine; ceci établit l'existence d'au moins un stade intermédiaire entre l'aspartylphosphate et l'homosérine :



Les extraits sont incapables de coupler les systèmes pyruvate-déshydrogénase ou lactate-déshydrogénase, qui dépendent du DPN, avec la réduction de l'aspartate, ce qui montre qu'au moins le premier stade de cette réduction est spécifique du TPNH.

2. A partir de l'homosérine, les extraits de B 184 forment de petites quantités d'acide α-cétonique en plus de la thréonine, même en absence de pyridoxal-phosphate ([2]). Cet acide cétonique pourrait provenir soit de la désamination de l'homosérine, soit de celle de la thréonine. Or les extraits ne désaminent pas l'homosérine.

Le vieillissement de l'extrait à 0° C semble abolir des réactions parasites : en effet, le rendement en thréonine à partir d'homosérine est considérablement augmenté (tableau II).

TABLEAU II.

Extrait de B 184. Conditions expérimentales, *voir* ([2]). L-homosérine initiale : 37,5 μ moles pour l'enzyme frais et 25 μ moles pour l'enzyme vieilli 5 jours à 0° C.

	— Homosérine (μ moles).	+ Thréonine (μ moles).	+ Acide cétonique (μ moles).
Enzyme frais :			
Sans pyridoxal-phosphate........	27,7	0,42	2,34
Avec pyridoxal-phosphate........	24,7	3,0	3,0
Enzyme vieilli :			
Sans pyridoxal-phosphate........	22	0	non dosé
Avec pyridoxal-phosphate........	17,2	13	non dosé

On pourrait se demander pourquoi l'on détecte des quantités importantes de thréonine avec les extraits de B 184 agissant sur l'homosérine en présence d'ATP et de pyridoxal-phosphate. En effet, ces extraits sont pourvus d'une thréonine désaminase très puissante et l'on aurait pu s'attendre à ce que tout le produit de la réaction se retrouve sous forme d'acide α-cétobutyrique.

Nos expériences (tableau III) montrent que la désamination de la thréonine (mesurée par la quantité d'acide α-cétonique détecté) est fortement inhibée par l'ATP. Ceci suggère que la thréonine n'est peut-être pas formée à l'état libre, mais sous une forme qui la soustrait à l'action de la désaminase; la thréonine libre serait alors formée à l'autoclave, lors de la préparation des dosages microbiologiques ([3]), soit progressivement libérée par l'organisme servant à la doser.

TABLEAU III.

Extrait de *E. coli*, type sauvage B. Le système comprend 50 μ moles de DL-thréonine, 20 μg de pyridoxal-phosphate, 30 μ moles d'ATP. Tampon phosphate pH 8, M/30. Enzyme : 500 μg N. Incubation : 120 mn à 37° C.

	Acide α-cétobutyrique formé (μ moles).
Sans ATP	19,2
Avec ATP	4,6

HYGIÈNE. — *Étude comparative des poussières atmosphériques minérales de quelques grandes villes.* Note (*) de MM. **Jean Leroux** et **Jean-Jacques Trillat**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les poussières atmosphériques prélevées dans l'atmosphère de quelques grandes villes ont été examinées par diffraction des rayons X; on y remarque la présence constante et commune d'un certain nombre de corps, comme le quartz, le gypse, le sulfate de calcium anhydre, la calcite, le feldspath, la magnétite et l'hématite.

L'atmosphère des grandes agglomérations est en général polluée par des poussières ou granules solides ou liquides, dont la taille peut varier de 60 μ à 5/1000e de microns. Plusieurs études, faisant appel à la Chimie, la Physique, la Géophysique, la Météorologie et la Toxicologie, ont été entreprises depuis une trentaine d'années dans le but de combattre les effets nocifs de ces agents. Toutefois, peu de recherches ont porté jusqu'ici sur l'analyse détaillée de la structure cristallographique des corpuscules solides. Or, il semble bien établi maintenant que la structure cristalline et la taille des particules solides en suspension dans l'air jouent un rôle important dans leur degré de nocivité sur l'organisme et l'apparition de certaines maladies professionnelles (silicose par exemple) ([1]), ([2]).

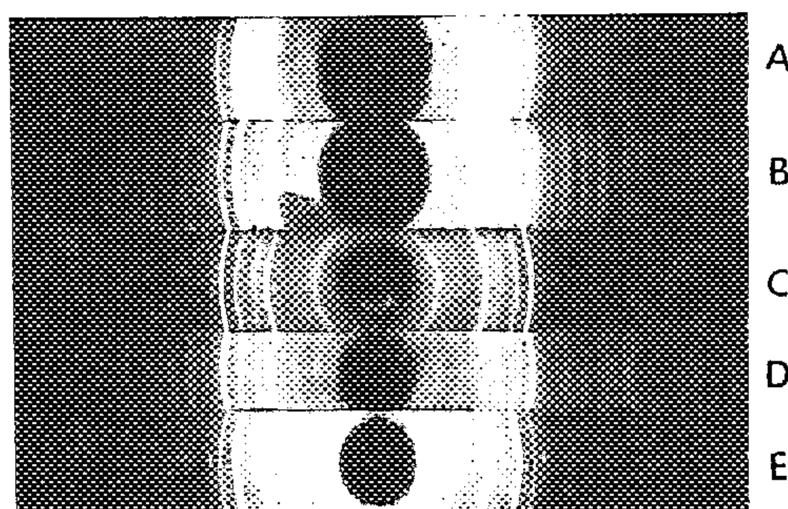
([3]) G.-N. Cohen, et M.-L. Hirsch. *J. Bact.*, 67, p. 182.

(*) Séance du 12 avril 1954.

([1]) J. H. Brown, K. M. Cook, F. G. Ney et Theod. Hotch, *Amer. J. of Public Health*, 1950, Pitts. Pa.

([2]) P. H. and Sonia Osborne, *Brit. J. Ind. Med.*, 10, 1953, p. 152.

Il nous a donc paru intéressant de faire appel à la diffraction des rayons X pour l'identification de ces particules solides et la détermination de leur état de cristallinité dans l'atmosphère. En fait, cette étude ne constitue qu'un stade préliminaire à celle que nous poursuivons actuellement et qui a pour but plus particulier l'identification et le dénombrement, par microscopie électronique, des particules de quartz présentes dans les poussières d'une taille moyenne inférieure à 1 μ.



A et B : Paris; C : Marseille; D : Rome; E : Venise.

La première condition est d'établir une technique générale en vue de s'assurer de la nature exacte des particules en suspension dans l'atmosphère et aussi pour vérifier l'existence possible d'un spectre de diffraction X commun pour des poussières prélevées en des points géographiquement éloignés les uns des autres.

Dans ce but, nous avons étudié, par diffraction des rayons X, des échantillons prélevés dans des zones commerciales et industrielles à Windsor et à Ottawa (Canada) ([3]), à Paris, à Marseille, à Rome et à Venise. Dans tous les cas, nous avons pu observer un spectre de diffraction commun à tous ces échantillons, dans lequel nous avons pu identifier du quartz, du feldspath, de la calcite, du gypse, du sulfate de calcium anhydre, de l'hématite et de la magnétite (*voir* figure). L'étude détaillée de ces spectres sera publiée dans un autre Recueil. Les diagrammes propres à chacun de ces corps ont été obtenus par des méthodes de séparation physiques ou chimiques; ainsi, les deux oxydes de fer ont été isolés par centrifugation des échantillons dans l'iodure de méthylène (densité 3,3); les deux sulfates de calcium par dissolution dans l'eau distillée; le quartz et le feldspath par destruction des autres constituants au moyen du pyrosulfate de potassium; quant à la calcite, elle s'identifie très facilement dans tous les cas sur le diagramme des échantillons non traités. Tous les prélèvements

([3]) D. Lennox and J. Leroux, *A. M. A., Archives of Industrial Hygiene and Occupational Medicine*, 8, n° 4, 1953, p. 359.

contenaient en plus, en quantité relativement faible, des sphérules de métaux non magnétiques et des sphérules vitrifiées amorphes, visibles au microscope ordinaire ou électronique.

Les proportions relatives des sept minéraux identifiés d'une façon certaine varient suivant le lieu du prélèvement, mais la calcite y semble toujours dominer. Nous n'avons pas, pour l'instant, effectué de déterminations quantitatives, notre but étant d'abord d'établir une relation statistique entre les divers corps que nous serons appelés à étudier lorsque des analyses granulométriques d'un produit déterminé seront faites par microscopie électronique.

Ces recherches préliminaires indiquent que, d'une manière générale, les poussières atmosphériques de quelques grands centres urbains, géographiquement très éloignés, présentent des caractères communs que la diffraction des rayons X met en évidence.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section d'Économie rurale, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Emmanuel Leclainche* :

En première ligne .... M. René Dujarric de La Rivière.

En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique* ..... MM. Clément Bressou. René Fabre.

En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique* ..... MM. Henri Simonnet. Émile Terroine. André Thomas.

A ces noms l'Académie adjoint celui de M. Eugène Aubel.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16 h 50 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1954

(*Suite et fin.*)

Extraits de *Coton et culture cotonnière. Essais cotonniers au Maroc. Culture. Etude technologique*, par HEIM DE BALSAC et ÉMILE MIÈGE. *L'hérédité de la villosité des graines de cotonnier* (Pima du Maroc). *Relation entre ce caractère et la qualité des fibres*, par HEIM DE BALSAC, ÉMILE MIÈGE et O. RŒHRICH. N° 4. Fasc. 2 : *Action de la fumure sur les rendements du cotonnier et la qualité de ses fibres*, par ÉMILE MIÈGE. Vol. V. Fasc. 2 : *Influence de divers facteurs : recépage, époque de la récolte, irrigation sur la qualité des fibres du cotonnier*, par F. HEIM DE BALSAC et ÉMILE MIÈGE. Paris, Comité de recherches scientifiques coloniales, section du coton, s. d. ; 4 fasc. 24 cm.

Carte géologique d'exploration du territoire autonome du Tadla, par JACQUES BOURCART, 1942 ; à l'échelle du 1 200 000e ; 1 planche 56 × 79,5 cm.

Protectorat de la République française au Maroc. Direction de l'agriculture et des forêts. Division de l'agriculture et de l'élevage. Service de la recherche agronomique et de l'expérimentation agricole. *Notions de pédologie appliquée*, par GEORGES BRYSSINE. IV. *Méthodes d'analyses*, avec la collaboration de Mme G. JULIA et de Mlle CH. THOMANN. Rabat, 1953 ; 1 fasc. 31 cm.

Théorie générale des particules à spin (*méthode de fusion*), par LOUIS DE BROGLIE. Deuxième édition revue et corrigée. Paris, Gauthier-Villars, 1954 ; 1 vol. 25 cm.

Volume jubilaire dédié à J. A. Bierens de Haan à l'occasion de son soixante-dixième anniversaire. Leiden, E. J. Brill. 1953 ; 1 fasc. 23,5 cm.

Evolution and geography. An Essai on Historical biogeography with special reference to Mammals, by GEORGE GAYLOR SIMPSON. Eugene, Oregon, Oregon state system of Higher education. 1953 ; 1 vol. 25 cm.

Ce que la biologie et la médecine doivent à l'abbé Nollet, par JEAN TORLAIS, in *Histoire de la médeciue*, n° 3, mars 1954 ; 1 fasc. 23 cm.

Université de Paris. Les conférences du Palais de la découverte. Série A. N° 189 : *Les expériences de Moulonguet et leurs conséquences sur le plan de la neurophoniatrie*, par E. J. GARDE. N° 190 : *Astronautique science internationale*, par A. ANANOFF. Série D. N° 25 : *Le naturaliste Sir Hans Sloane* (1660-1753) *et les échanges scientifiques entre la France et l'Angleterre*, par JEAN JACQUOT ; 3 fasc. 18 cm.

Les fils électriques. Généralités, par PIERRE DAVID. 3e édition entièrement refondue. Paris, Gauthier-Villars, 1952 ; 1 fasc. 29,5 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Les filtres à cristaux piézoélectriques, par D. INDJOUDJIAN et P. ANDRIEUX. *Les lignes à retard et leur utilisation*, par GASTON POTIER. *Les régimes transitoires dans les réseaux électriques*, par PAUL POINCELOT. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 3 fasc. 29,5 cm (présentés par M. L. de Broglie).

Union internationale des sciences biologiques. Nº 12 : *Biometric problems in the prediction and estimation of the growth of plants in tropical and subtropical regions*. Calcutta, 1951. Paris, Secrétariat général de l'U. I. S. B., 1953; 1 vol. 25 cm.

Id. nº 13 : *Sur l'organisation scientifique des jardins botaniques*. Nº 14 : *Actinomycetales, morfologia, biologia e sistematica*. Nº 17 : *Les bases biochimiques et structurelles de la morphogenèse*. Utrecht, 1952. Publications ayant bénéficié d'une subvention de l'Unesco. Paris, Secrétariat général de l'U. I. S. B., 1953; 3 vol. 24 cm.

Quelques problèmes pédologiques de mise en valeur des sols du delta central nigérien (Soudan français), par G. AUBERT. Reprint from *Desert Research*, nº 2, 1953; 1 feuillet 23,5 cm.

Union internationale de physique pure et appliquée. *Questions financières. Informations reçues de la Société norvégienne de physique. Joint Commission on Physics of Solids, Report july* 1954, par PIERRE FLEURY; 3 feuillets 27 cm.

Union internationale des sciences biologiques. Série B, nº 18. *Colloques. Report of the cytochemistry commission of the Society for cell biology*, nº 1, in *Quarterly journal of microscopical Science*. Vol. XCIV. Part I. Paris, Secrétariat général de l'U. I. S. B., 1953; 1 fasc. 24 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 MAI 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE AGRICOLE. — *Étude cinétique des réactions du phosphate monocalcique dans des gels.* Note de MM. ALBERT DEMOLON et JEAN MULLER.

De nombreux chercheurs (¹) se sont attachés à caractériser les diverses combinaisons qui prennent naissance dans les sols par apport de phosphates solubles. Les réactifs d'extraction utilisés ne sauraient conduire à une séparation rigoureuse des formes de P_2O_5 coexistant dans le sol, du fait de la modification profonde du milieu qu'ils provoquent. C'est pourquoi nous avons eu recours à l'observation des réactions se produisant dans des gels, c'est-à-dire en l'absence d'eau mobile.

TECHNIQUE. — 1° *Gels d'agar.* — La gélose à 1,1 % exempte ou additionnée de calcium était coulée en boîtes de Pétri de 6 cm de diamètre, à raison de 50 cm³ par boîte. Avant gélification, on lui incorporait 5 cm³ d'une solution à 0,4 % de divers sels et dans certains cas un tampon acéto-acétique ou un indicateur de pH.

2° *Gels alumino ou ferrisiliciques.* — Nous avons indiqué antérieurement (²) les conditions de formation de complexes alumino ou ferrisiliciques pseudosolubles. En vue d'obtenir leur gélification, nous avons opéré comme suit : A une solution de Fe_2Cl_6 ou Al_2Cl_6 anhydres à 0,5 % additionnée d'HCl (1 cm³ d'acide à 22° pour 100 cm³) on ajoute une solution de silicate de Na (solution concentrée $D = 1,33$ diluée à 20 %) jusqu'à légère alcalinité (environ 10 cm³ pour 40 cm³ par boîte de Pétri). Après quelques heures on obtient un gel consistant, translucide, exempt de fer et d'alumine solubles dans l'eau, renfermant en poids 97,5 % d'eau. On plaçait alors au centre de la plaque un granule sphérique renfermant un poids connu (20 mg) de P_2O_5, que l'on immergeait dans le gel par une légère pression du doigt.

1. OBSERVATIONS VISUELLES. — A. *Dans la gélose.* — *a.* En milieu fortement acide, pour un pH de 3,0 à 3,5 dans le cas du nitrate de fer et pour un pH de 4,0 à 4,5 dans celui du nitrate d'alumine, il y a précipitation au contact immédiat du granule. Ces pH ne se rencontrent pas dans les sols agricoles.

(¹) G. BARBIER et coll., *Ann. Agron.*, 16, 1946, p. 7-36 (21 référ.); A. DEMOLON et P. BOISCHOT, *Ann. Inst. Rech. Agron.*, 1953, p. 291-330 (21 référ.); R. SWENSON et coll., *Soil Sc.*, 67, 1949, p. 3-21 (41 référ.).

(²) A. DEMOLON et E. BASTISSE, *Comptes rendus*, 215, 1943, p. 188.

b. Dans une zone d'acidité moindre (pH 5,0 à 6,5) il y a migration rapide de P_2O_5 sans précipitation apparente.

c. Dans la zone alcaline la diffusion rapide du phosphate monocalcique engendre autour du granule une zone circulaire de réaction acide au delà

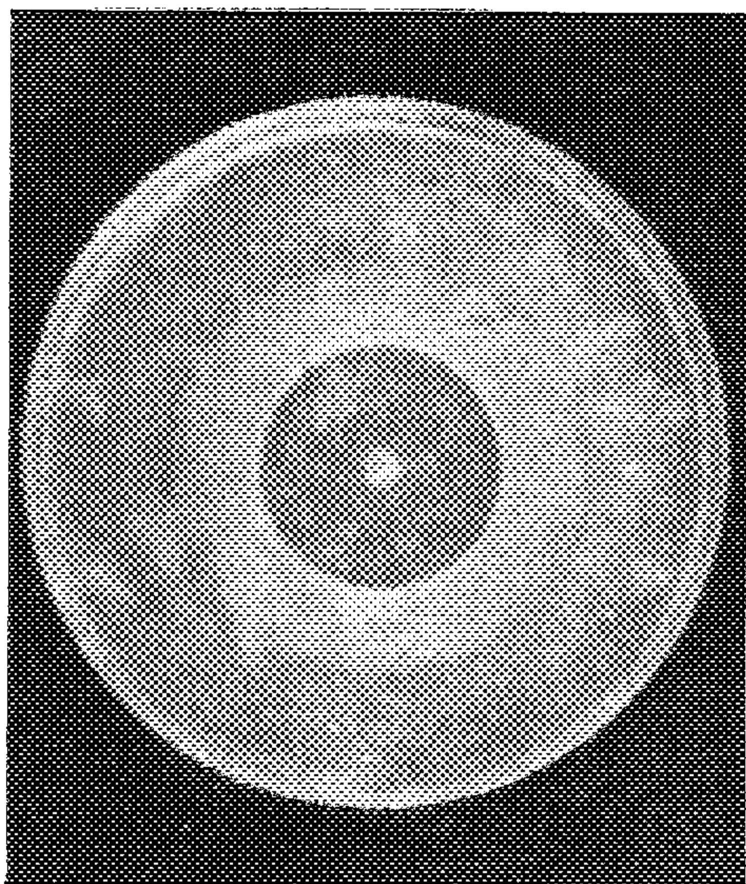


Fig. 1

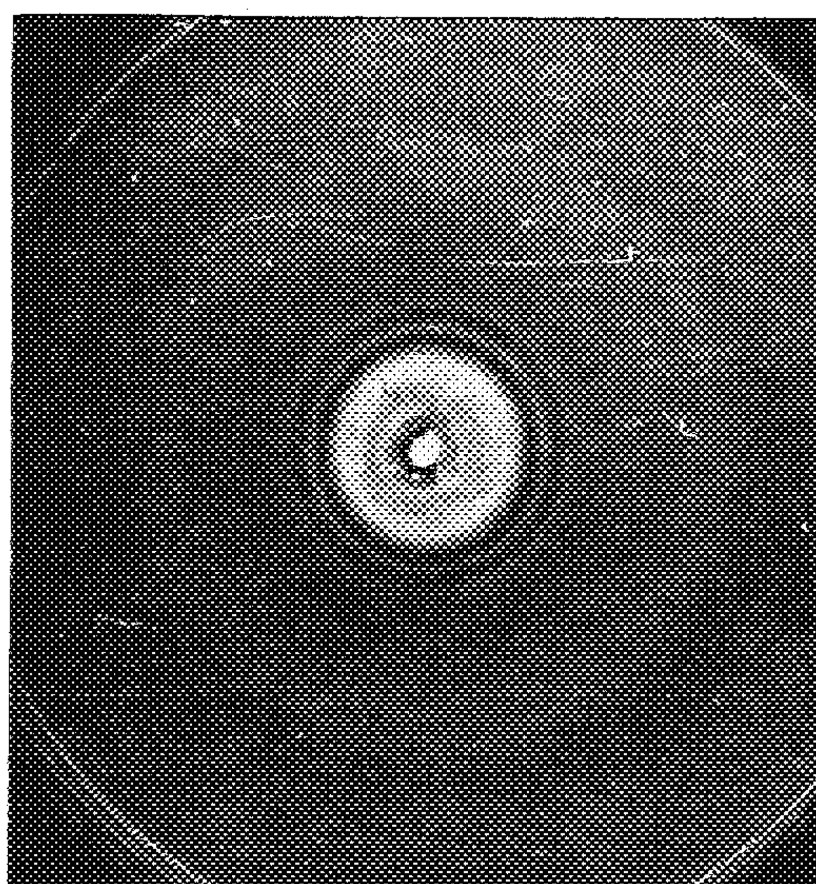


Fig. 2.

de laquelle se produit un anneau blanchâtre de phosphate bicalcique précipité (*fig.* 1); la diffusion se poursuivant, le même processus donne lieu à une précipitation périodique avec formation d'une série d'anneaux concentriques (*fig.* 2). Par addition d'un humate alcalin, il se produit une succes-

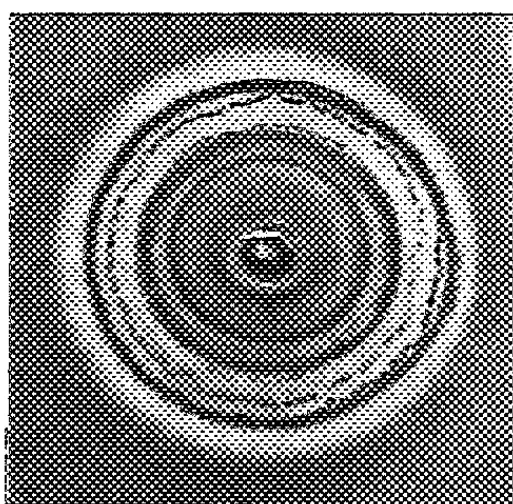


Fig. 3.

sion d'anneaux décolorés et de teinte brune, dus à l'entraînement des acides humiques qui accompagnent le phosphate monocalcique dans sa diffusion, leur séparation et leur précipitation se produisant séparément (*fig.* 3).

B. *Dans les silicogels ferriques ou aluminiques.* — En présence de sels de calcium solubles, la précipitation de phosphate bicalcique se produit dans les mêmes conditions que dans la gélose.

2. Résultats analytiques. — Après 8 jours la quantité de P_2O_5 ayant diffusé atteint environ 90 %. On élimine alors les restes du granule, au moyen d'un emporte-pièce, et on établit le bilan de P_2O_5 en séparant la zone interne A, de la zone externe B (surface = 3A). On dose successivement :

Fraction I..... P_2O_5 soluble dans l'eau (par diffusion)
» II..... » » l'acide acétique à 1 % (phosphates calciques)
» III..... » » » » sulfurique à 2 % (composés ferriques)

Dans tous les cas on retrouve ainsi la presque totalité de P_2O_5 ayant diffusé.

Dans les gels d'agar avec nitrate d'Al, le coefficient d'insolubilisation (fraction III/P_2O_5 total diffusé) reste faible, la quantité de P_2O_5 soluble eau dépassant 60 % de la quantité de P_2O_5 diffusée dans le gel. Il n'en est pas de même dans les silicogels ferriques et surtout lorque le fer est présent sous forme de Fe_2O_3 précipité, la diminution de solubilité eau de P_2O_5 s'accentuant alors notablement (tableau I).

Tableau I.

P_2O_5 % *de la quantité introduite sur forme de phosphate monocalcique.*

		I.	II.	III.	Coefficient d'insolubilisation.
Gel d'agar-agar (pH 7,2).					
Gel témoin.	Zone A.......	40	4	néant	0
	» B.......	42	6		
Nitrate d'Al	» A.......	26	9	traces	0
	» B.......	14	16		
+ nitrate de Fe.	» A.......	32	3,5	3,5	0,04
	» B.......	33	4,5		
+ oxyde de Fe.	» A.......	17	traces	43	0,67
	» B.......	4	»		
Gel alumino-silicique (pH 7,3).					
Sans acides humiques.	» A.......	32,5	2,5	5	0,14
	» B.......	41,5	1,5	8	
+ acides humiques.	» A.......	28	4	2	0,08
	» B.......	40	4	4,5	
Gel ferri-silicique (pH 7,3).					
Sans acides humiques.	» A.......	22	0,5	36	0,47
	» B.......	25	< 0,5	6	
+ acides humiques.	» A.......	26	0,5	22	0,30
	» B.......	34	< 0,5	5,5	

La présence d'acides humiques dans les gels alumino et ferrisiliciques favorise le maintien de P_2O_5 sous forme soluble eau.

Le rôle du pH a été étudié pour les gels alumino et ferrisiliciques dans la zone comprise entre 5,5 et 7,5 (tableau II). La rétrogradation de P_2O_5 est d'autant plus marquée que le milieu est plus acide, le coefficient d'insolubilisation variant pour les gels aluminosiliciques de 0,25 à 0,09 et pour les gels ferrisiliciques de 0,78 à 0,39.

TABLEAU II.

Répartition % de P_2O_5 *ayant diffusé dans les gels alumino et ferrisiliciques à divers* pH.

	Gel aluminosilicique.				Gel ferrisilicique.			
pH	I.	II.	III.	Coefficient d'insolubi-lisation.	I.	II.	III.	Coefficient d'insolubi-lisation.
5,5...	69	5,0	25	0,25	21	1	78	0,78
6,0...	72	6,5	21	0,21	25,5	1	72,5	0,73
6,5...	80	5,5	14,5	0,14	30,5	1,5	67,5	0,67
7,0...	84	4,5	11	0,11	47	1,5	51	0,51
7,5...	84,5	6,5	9	0,09	58,5	2	38,5	0,39

En conclusion :

1° Contrairement à ce que l'on admet généralement en agronomie l'acide phosphorique persiste temporairement en proportion plus ou moins importante à l'état soluble-eau dans les gels. La zone de pH = 5,6 à 7,3 est favorable au maintien de P_2O_5 sous cette forme. C'est là un fait très important, qui explique le mode d'action propre au superphosphate.

2° C'est le fer à l'état de sesquioxyde qui donne lieu aux phénomènes de fixation de beaucoup les plus marqués. Les combinaisons ferriques formées se dissocient par relèvement du pH; elles sont solubles dans SO_4H_2 à 2 %. Lorsque le fer est dissimulé soit par les acides humiques, soit sous forme de complexe silicique, il intervient d'autant moins que l'on s'approche davantage de la neutralité.

PHYSIOLOGIE. — *Décalcification partielle expérimentale du têtard de Grenouille.* Note de MM. **Henri Devaux** et **Roger Cambar**.

Le taux extrême de décalcification des têtards, mis dans une solution d'un sel alcalin, dépasse légèrement 30 % de la masse totale du Ca de ces têtards. Tel serait le taux du Ca labile compatible avec la vie. Toute décalcification supérieure tend à provoquer la mort.

Les recherches poursuivies par l'un de nous depuis plus de 50 ans ont démontré qu'il est possible de provoquer une importante perte de calcium

chez divers animaux aquatiques si ces derniers sont plongés dans des solutions salines (ClK en particulier) faiblement concentrées (2 ‰). La quantité de Ca perdu peut être importante sans que les animaux subissent des troubles apparents. Ce phénomène doit être interprété comme une permutation entre cations alcalins et alcalinoterreux. Les présentes recherches ont pour but de déterminer le taux extrême de décalcification compatible avec une survie normale du sujet en expérience.

Matériel et expériences. — Nous avons utilisé des têtards de Grenouille agile (*Rana dalmatina* Bon.). Les expériences débutent environ 15 jours avant la métamorphose, soit avant l'édification d'un squelette rigide important. Têtards expérimentaux et témoins proviennent d'une même ponte et sont élevés dans des conditions identiques d'où l'homogénéité parfaite des divers lots utilisés. Pendant toute la durée de l'expérience, les têtards ne reçoivent aucune nourriture. De plus, dans chaque récipient, l'évaporation est exactement compensée par addition d'eau distillée.

Le protocole des expériences est le suivant :

Groupe A (5 lots). — Chaque lot est placé dans 200 cm³ de solution de ClK à 2 ‰ dans l'eau distillée.

Groupe B (5 lots). — Placés de la même façon dans une solution de ClK à 1 ‰.

Groupe C (5 lots). — Placés de la même façon dans l'eau distillée.

Groupe D (5 lots). — Témoins placés de la même façon dans l'eau de mare.

Chaque lot expérimental ou témoin est composé de 10 têtards.

Au début de l'expérience, on détermine les valeurs suivantes : poids frais initial moyen d'un lot de 10 têtards, 3,655 g; poids sec initial moyen d'un lot de 10 têtards, 0,402 g [soit une quantité d'eau de 3,253 g (89 %)]; teneur en Ca (Ca^{++}) exprimée pour 10 g de poids frais, 31,2 mg [1].

Résultats. — La durée de l'expérience est de 14 jours. Les résultats concernant les variations du poids frais et de la teneur en Ca sont consignés dans les tableaux ci-dessous :

1° *Diminution du poids frais* (valeur moyenne par lot de 10 têtards).

Groupes.	Poids après 5 jours (g).	Perte par rapport au poids initial (%).	Poids après 14 jours (g).	Perte par rapport au poids initial (%).
Groupe A...............	2,778	24	2,084	43
Groupe B...............	3,033	17	2,669	27
Groupe C..............	3,400	7	3,217	12

(1) Le dosage de l'ion calcium a été effectué par la méthode classique : précipitation sous forme d'oxalate de calcium (milieu acétique) dosage de l'ion oxalique par manganimétrie (milieu sulfurique).

Cette diminution de poids frais peut être considérée comme entièrement provoquée par une perte d'eau. La perte de poids sec causée par l'inanition n'intervient que d'une façon absolument négligeable dans les pourcentages indiqués. Le poids frais des témoins en inanition ne subit pas de modifications notables.

2° *Perte de calcium.* — Valeur moyenne calculée en Ca^{++} pour 10 g de poids frais. Évaluée à la fin de l'expérience (après 14 jours), elle est révélée importante.

Groupes.	Quantité de calcium (mg).	Perte de calcium par rapport au taux initial (%).
Groupe A.................	21,6	30,7
Groupe B.................	24,3	22,1
Groupe C.................	27,6	11,5

3° *Déroulement de la métamorphose dans les divers lots de têtards.* — Dès que la queue commence à régresser, il est nécessaire de modifier les conditions d'élevage des têtards afin de leur permettre de s'adapter progressivement à la vie aérienne. Les têtards sont placés individuellement dans une boîte de Pétri assez profonde, couverte, sur le fond de laquelle est posée un disque de papier filtre recouvert d'une couche de 4 à 5 mm seulement d'eau distillée.

Nous avons ainsi comparé la métamorphose des têtards en expérience et des têtards témoins.

Lots C. — Métamorphose normale, légèrement retardée (2 à 4 jours). Aspect normal des individus métamorphosés. Mortalité pendant la métamorphose : 28 %.

Lots B. — Métamorphose normale. Retard de 4 à 6 jours. Vitalité amoindrie, principalement avant la résorption de la queue. Pattes antérieures et postérieures très bien développées. Mortalité pendant la métamorphose : 32 %.

Les individus métamorphosés montrent la même agilité que les témoins, soit pour la marche, soit pour le saut (mouvements provoqués et mesure des déplacements).

Lots A. — Métamorphose normale; même retard que pour les précédents. Mortalité pendant la métamorphose : 44 % et principalement après l'apparition des pattes antérieures et le début de régression de la queue. Vitalité assez faible; les mouvements provoqués peuvent néanmoins avoir la même amplitude que chez les témoins.

Discussion. — Nous devons tenir compte, dans les résultats exposés, de l'influence de l'inanition expérimentale qui se superpose aux troubles provoqués par la perte importante de Ca. Seul l'emploi d'une nourriture absolument dépourvue de Ca permettrait de dissocier les deux phénomènes.

En dehors de l'époque de la métamorphose, la perte de Ca ne provoque aucun trouble apparent. En outre, on peut affirmer qu'une perte brusque et importante de Ca n'entrave pas la succession normale des divers épisodes de la métamorphose.

Cet ensemble de faits, ainsi que les résultats obtenus sur d'autres organismes (H. Devaux), montrent qu'il est possible de priver un animal d'une quantité importante de Ca pouvant dépasser 30 % de la quantité totale sans provoquer de troubles graves. Mais il semble que cette proportion doive être considérée comme une limite extrême. Il est donc certain qu'il existe, à l'état normal, une quantité de Ca pouvant être qualifiée de « labile ». On doit dès lors lui opposer la quantité de Ca restant, non séparable par les mêmes moyens expérimentaux, paraissant donc liée à l'organisme par des forces plus puissantes et bien distinctes dont l'intégrité doit être nécessairement respectée pour permettre la vie normale de cet organisme. Ces conclusions s'appliquent certainement à d'autres constituants minéraux, Mg en particulier.

PHYSIOLOGIE. — *Indice chronologique vestibulaire de l'acide glutamique du glutamate de* Na *et du glutamate de* Ca. Note (*) de M. **Georges Mouriquand**, M[mes] **Violette Edel** et **Renée Chighizola.**

L'indice chronologique vestibulaire (L. Lapicque) ou chronaxie vestibulaire (G. Bourguignon) permet de distinguer les médicaments ([1]) et diverses substances toxiques ([2]) en abaisseurs, élévateurs, neutres et mixtes de cette chronaxie.

Parmi les *abaisseurs*, nous avons retenu la thyroxine, l'acide acétyl-salicylique, la quinine, la strychnine, la caféine (ainsi que thé, café), l'iode, le pyramidon, l'antipyrine, l'ortedrine, l'insuline, le dagenan, le glycérophosphate de chaux, le strophantus, la digitaline, la coca, l'amide nicotinique.

Parmi les *élévateurs*, nous avons étudié; la thiamine, les vitamines B_2, B_6, B_{12}, l'acide ascorbique, l'acide phosphorique et les phosphates mono-calciques, bicalciques, mono-sodique, le formiate de Na, le glucose, le saccharose, l'arsenic (anhydride arsenieux).

Parmi les *neutres*, le phényl-éthyl-malonylurée, l'acide nicotinique.

Parmi les *mixtes*, (action élévatrice, ou abaissante suivant les doses) la noix vomique, le méthylarsinate disodique, le vin. On voit la variété de ces diverses substances.

Il ne semble pas, pour l'instant du moins, possible d'attribuer avec certitude une action thérapeutique particulière à ces médicaments suivant leur action sur la C. V.

Pourtant de nos recherches cliniques et expérimentales nous avons retenu l'indication que les médicaments *abaisseurs*, étaient en général des excitants

---

(*) Séance du 26 avril 1954.

([1]) G. Mouriquand et J. Coisnard, *Presse Médicale*, n[os] 12, 16, 1946, p. 173.

([2]) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 855.

neuropsychiques; les *élévateurs*, des stabilisateurs neuropsychiques (au moins à doses modérées).

Il y a sur ce point des recherches à poursuivre car chaque médicament ne se caractérise pas évidemment par la seule action chronaxique mais possède d'autres actions physiologiques et thérapeutiques qui jouent parallèlement à elle.

Nous signalerons pourtant que certains retards psychiques [dont les mieux caractérisés sont ceux du mongolisme (G. Bourguignon, G. Mouriquand et coll.) et du myxœdème] s'accompagnent d'une forte élévation de la C. V. qu'abaisse nombre « d'abaisseurs » en améliorant, dans une certaine mesure du moins, leur psychisme et leur comportement général.

Dans ces conditions on pouvait se demander dans quelle catégorie chronaxique s'inscrivent l'acide glutamique et ses sels (glutamate de Na, glutamate de Ca). Cette substance est, on le sait, considérée comme améliorant le psychisme de l'épileptique (Price, Woelsch, Putnam, Wagner, etc. et le comportement de l'oligophrénie sans accroissement de capacités intellectuelles) (Delay, Pichot).

Nous avons constaté avec nombre d'auteurs qu'elle améliorait le psychisme de divers « retardés » paresseux ou inattentifs scolaires.

Nous ne retiendrons ici que les recherches expérimentales, les recherches cliniques étant en cours.

Rappelons toutefois que jusqu'ici les réactions du Pigeon devant la C. V. se sont montrées à nous identiques à celles de l'Homme pour les médicaments ou toxiques étudiés.

En ce qui concerne l'acide glutamique et ses sels glutamate de Na, glutamate de Ca (procurés par M. J. Chareton) nous avons constaté :

Pour l'acide glutamique, la C. V. étant mesurée au départ, puis appréciée de 5 en 5 mn précédant la première heure, puis jusqu'au quatrième jour après doses quotidiennes répétées (avec mesure quotidienne). Nous avons obtenu en employant des doses progressives les résultats suivants :

Nous avons noté au bout d'une heure un abaissement : pour 0,25 g de 2 σ, pour 0,50 g de 3 σ, pour 1 g de 6 σ; au bout du 4ᵉ jour, l'abaissement avec cette dernière dose est à 9 σ.

Pour le glutamate de Na *monosodique* : au bout d'une heure un abaissement : pour 0,25 g de 3 σ, pour 0,50 g de 5 σ, pour 1 g de 6 σ; avec cette dose au 4ᵉ jour de 9 σ.

Pour le glutamate de Ca : au bout d'une heure un abaissement : pour 0,25 g de 8 σ, pour 0,50 g de 9 σ, pour 1 g de 10 σ; au bout du 4ᵉ jour (pour 1 g) 11 σ.

On remarquera que l'abaissement de la C. V. est à peu près de même ordre pour l'acide glutamique et le glutamate de Na, alors que le glutamate de Ca jouit d'une action plus rapide et plus profonde.

L'acide glutamique et ses sels de Na et de Ca doivent donc être rangés dans la classe des médicaments « abaisseurs » de la C. V.

Comme la plupart de ceux-ci ils paraissent doués d'une action neuro-excitatrice qui s'est en particulier caractérisée chez nos pigeons par de brusques échappées, la difficulté de capture, une forte agitation pendant l'examen.

Cette action « excitante » (pouvant aller jusqu'à l'insomnie) nous l'avons observée chez plusieurs de nos petits malades (non chez tous) et chez des écoliers.

Chez ces derniers l'acide glutamique aussi bien que ses sels de Na et de Ca agissent, généralement, dans le sens d'une activité scolaire accrue et d'une meilleure attention.

M. **Charles Poisson** adresse en hommage à l'Académie un fascicule intitulé : *La Physique du globe à Madagascar*.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Économie rurale, en remplacement de M. *Emmanuel Leclainche*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.	3e tour.
Nombre de votants	65.	67.	65.
	Nombre de suffrages		
M. René Dujarric de La Rivière	22	32	39
M. René Fabre	19	20	18
M. Clément Bressou	15	11	6
M. André Thomas	6	4	2
M. Eugène Aubel	2		
M. Émile Terroine	1		

M. **René Dujarric de La Rivière**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

DÉSIGNATIONS.

M. **Gaston Dupouy** est désigné pour représenter l'Académie dans le **Conseil supérieur des Travailleurs intellectuels**, créé par décrets des 25 juillet 1953

et 10 avril 1954 pour se substituer à la Commission nationale du Statut des Travailleurs intellectuels.

MM. **Jacques Hadamard**, **Émile Borel**, **Maurice de Broglie**, **Henri Villat**, **Louis de Broglie**, **Gaston Julia**, sont désignés pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Paris, les 15, 16 et 17 mai 1954, à l'occasion du Centième anniversaire de la naissance de **Henri Poincaré**.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la **LIe Exposition d'Instruments et Matériel scientifiques**, organisée par la **Société de Physique** à la Sorbonne, du 1er au 5 juin 1954.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Michel Saint-Paul. *Compte rendu du IVe Congrès de la Société Européenne d'Hématologie.*

2° *Les groupes sanguins chez les Basques et chez certaines populations méditerranéennes. — Les groupes sanguins des populations du Bassin Méditerranéen*, par A. Eyquem et Michel Saint-Paul.

3° Institut pour la recherche scientifique en Afrique Centrale. *Quatrième Rapport annuel*, 1951.

4° Unesco. *Les hommes contre l'ignorance.*

5° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. *Troudy vtorogo sovetchania po voprosam kosmogony*, 19-22 *maia* 1952 (*Travaux de la 2e délibération sur des questions de cosmogonie*).

6° *Briefe Franz Xaver Freiherrn von Zach, direktors der Herzoglichen Sternwarte am Gotha-Seeberg und seines nachfolgers Bernhards von Lindenau, von* 1791-1816, *an P. Martin Alois David, adjunkt und direktor der königlich Prager Sternwarte*, aus dem Archiv der Prager Sternwarte herausgegeben von Otto Sezdl, in *Publications de l'Observatoire National de Prague*. C. 11.

7° Alessandro Marcello. *La nuova fenologia. — Il concetto di interazione in sinfenologia.*

8° Musei Macedonici scientiarum naturalium. *Fragmenta balcanica*. Tome I, n°s 1-3. — *Acta*. Tome I, n°s 1-10. — *Annales Musei Serbiæ meridionalis*. Tome I, n°s 1-7.

ALGÈBRE ET THÉORIE DES RELATIONS. — *Systèmes de coordonnées relationnels* III. « τ », *fermetures et systèmes symétriques*. Note de M. **Jacques Riguet**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Les « τ » fermetures permettent d'élaborer une géométrie relationnelle et de ramener par des immersions canoniques toute théorie ascendante à une théorie descendante. Les applications au couplage des relations [généralisation du couplage des machines au sens d'Ashby (1)] et les applications des systèmes symétriques en algèbre, en analyse combinatoire, et en statistique seront précisées ultérieurement.

1. Soient E un ensemble, $\mathcal{R}$ et $\mathcal{S}$ deux systèmes de directions associés (2) que nous supposerons repérés biunivoquement par un ensemble d'indices I (3). Soient $\Sigma \subset E \times E$ une relation binaire entre éléments de E et $\tau \subset I \times I$ une relation binaire entre indices. On pose

$$\Sigma^{\tau} = \bigcap_{(j,k)\in\tau} R_k \Sigma R_j.$$

On a les propriétés suivantes :

1° $$\Sigma^{\emptyset} = E \times E, \qquad \emptyset^{\tau} = \begin{cases} \emptyset & \text{si } \tau \neq \emptyset, \\ E \times E & \text{si } \tau = \emptyset, \end{cases}$$

2° $$\Delta^{\tau} = R_{E_{\Delta_{\tau}}}, \qquad \text{en particulier } \Delta^{\Delta_I} = \Delta,$$

3° $$\text{Si} \quad A \subset E, \quad B \subset E, \quad (A \times B)^{\tau} = A^{\mathrm{pr}_1 \tau} \times B^{\mathrm{pr}_2 \tau} \quad (4),$$

4° $$\widehat{\Sigma^{\tau}}^{-1} = \left(\overset{-1}{\Sigma}\right)^{\overset{-1}{\tau}}, \qquad \Sigma^{\tau_1 \cup \tau_2} = \Sigma^{\tau_1} \cap \Sigma^{\tau_2},$$

5° $$\Sigma_1 \subset \Sigma_2, \qquad \tau_2 \subset \tau_1 \rightarrow \Sigma_1^{\tau_1} \subset \Sigma_2^{\tau_2}.$$

En s'appuyant sur le lemme : $\tau \subset J \times K \rightarrow R_K \Sigma^{\tau} R_J = \Sigma^{\tau}$, on montre que « τ » est une C-fermeture (5). On déduit également de ce lemme (6) que, quels que soient J, K sous-ensembles de I, et quel que soit τ, on a

$$R_K \Sigma^{\tau} = \Sigma^{\Delta_K \tau} \Delta_{\mathrm{pr}_1 \Sigma^{\Delta_K, \tau}}, \qquad \Sigma^{\tau} R_J = \Delta_{\mathrm{pr}_2 \Sigma^{\tau \Delta_J}} \Sigma^{\tau \Delta_J}.$$

On démontre les propriétés de transfert suivantes :
Σ rectangle $\rightarrow \Sigma^{\tau}$ rectangle ;

(1) J. Riguet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 425.
(2) J. Riguet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2369.
(3) J. Riguet, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 435.
(4) On définit pour $X \subset E$ et $J \subset I$ le J-pavé engendré par X : $X^J = \bigcap_{j\in J} R_j(X)$. C'est une C-fermeture (cela résulte du fait que « τ » est une C-fermeture).
(5) Autrement dit $\Sigma \subset \Sigma^{\tau} = (\Sigma^{\tau})^{\tau}$ et $\Sigma_1 \subset \Sigma_2 \rightarrow \Sigma_1^{\tau} \subset \Sigma_2^{\tau}$.
(6) En s'appuyant sur la proposition : si R est difonctionnelle et si S_1 et S_2 sont deux relations quelconques, on a $R(\overset{-1}{R} R S_1 \cap S_2) = RS_1 \cap RS_2$.

Σ carré et τ réflexive $\rightarrow$ Σ^{τ} carré;
Σ réflexive $\rightarrow$ Σ^{τ} réflexive;
Σ et τ symétriques $\rightarrow$ Σ^{τ} symétrique.

2. Soit $M \subset E$ une *quasi-diagonale* de $\mathcal{R}$, autrement dit un sous-ensemble de E n'ayant au plus qu'un élément en commun avec chaque classe de R_i (7).

Soient $\Sigma \subset M \times M$, $\Sigma_1 \subset M \times M$, $\Sigma_2 \subset M \times M$. On a alors les propriétés suivantes :

$\Sigma_2^{\tau_2}\Sigma_1^{\tau_1} \subset (\Sigma_2\Sigma_1)^{\tau_2\tau_1}$;
$(\Sigma_1 \cap \Sigma_2)^{\tau} = \Sigma_1^{\tau} \cap \Sigma_2^{\tau}$;
$\Delta_M \Sigma^{\tau} \Delta_M = \Sigma$;
$\Sigma_1^{\tau} = \Sigma_2^{\tau} \rightleftarrows \Sigma_1 = \Sigma_2$;
Σ transitive et τ dense $\rightarrow$ Σ^{τ} transitive (8);
Σ difonctionnelle $\rightarrow$ Σ^{τ} difonctionnelle;
Σ alternance et τ symétrique $\rightarrow$ Σ^{τ} alternance;
Σ quasi-équivalence, τ symétrique et dense $\rightarrow$ Σ^{τ} quasi-équivalence;
Σ quasi-fonctionnelle et τ est sur $\rightarrow$ Σ^{τ} quasi-fonctionnelle;
Σ relation d'ordre $\rightarrow$ Σ^{Δ_I} relation d'ordre.

3. On dira que $M \subset E \times E$ est une *diagonale* de $\mathcal{R}$ lorsque M est un système de représentants commun à tous les R_i (9). Un système de directions $\mathcal{R}$ sera dit *symétrisable* s'il existe au moins une diagonale, il sera dit *symétrisé* par M si on a choisi une diagonale M. Dans ce cas on dira encore que $(\mathcal{R}, M)$ est un *système symétrique de coordonnées relationnelles* et que le sous-ensemble réduit à un élément $\Delta_M R_i(x)$ est la $i^{\text{ème}}$ *coordonnée* de x :

$\mathfrak{A}(\mathcal{R}) \cap \mathfrak{A}(M)$ sera appelé le *groupe des mouvements* de $(\mathcal{R}, M)$ (10);
$\mathfrak{A}(\mathcal{R}) \cap \mathfrak{T}(M)$ sera appelé le *groupe des rotations* de $(\mathcal{R}, M)$;
$\mathfrak{T}(\mathcal{R}) \cap \mathfrak{A}(M)$ sera appelé le *groupe des translations* de $(\mathcal{R}, M)$.

Théorème. — *Le groupe des mouvements de* $(\mathcal{R}, M)$ *est identique au groupe constitué par les* Σ^{τ} *lorque* Σ *parcourt le groupe symétrique de* M *et* τ *le groupe symétrique de* I.

Le groupe des rotations de $(\mathcal{R}, M)$ *est identique au groupe constitué par les* Δ_M^{τ} *lorsque* τ *parcourt le groupe symétrique de* I.

Le groupe des translations de $(\mathcal{R}, M)$ *est identique au groupe constitué par les* Σ^{Δ_I} *lorsque* Σ *parcourt le groupe symétrique de* M.

---

(7) C'est-à-dire, quel que soit i, $\Delta_M R_i \Delta_M = \Delta_M$.

(8) En particulier, Σ transitive et τ quasi-réflexive $\rightarrow \Sigma^{\tau}$ transitive.

(9) C'est-à-dire, quel que soit i, $\Delta_M R_i \Delta_M = \Delta_M$ et $R_i \Delta_M R_i = R_i$.

(10) Rappelons (*cf.* J. Riguet, *Fondements de la théorie des relations binaires*, Paris, 1951) que $\mathfrak{A}(\mathcal{R})$ désigne le groupe des permutations Σ de E telles que quel que, soit i, il existe j tel que $\Sigma R_i \overset{-1}{\Sigma} = R_j$; que $\mathfrak{A}(M)$ est le groupe des Σ telles que $\Sigma(M) = M$; que $\mathfrak{T}(\mathcal{R})$ désigne le groupe des Σ telles que, quel que soit i, $\overset{-1}{\Sigma} R_i \Sigma = R_i$; et que $\mathfrak{T}(M)$ est le groupe des Σ telles que, quel que soit $m \in M$, $\Sigma(m) = \{ m \}$.

On a $\Sigma^{\tau} = \Sigma^{\Delta_I}\Delta_M^{\tau} = \Delta_M^{\tau}\Sigma^{\Delta_I}$ et $\Sigma^{\Delta_I} = \Delta_M^{\tau} \rightarrow \Sigma = \Delta_M$ et $\tau = \Delta_I$, ce qui montre que le groupe des mouvements est le produit direct du groupe des rotations (isomorphe au groupe symétrique de I) et du groupe des translations (isomorphe au groupe symétrique de M) :

ALGÈBRE. — *Sur quelques classes de demi-groupes possédant certaines propriétés des semi-groupes.* Note de M. **Gabriel Thierrin**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Nous définissons deux classes de demi-groupes généralisant les semi-groupes à droite ou à gauche, et nous étendons à ces demi-groupes certaines propriétés des semi-groupes.

1. Un demi-groupe est dit *limitatif à droite* si la relation $ax = bx = a$ entraîne $a = b$. Un demi-groupe vérifiant la règle de simplification à droite est évidemment limitatif à droite.

Théorème 1. — *S'il n'est pas vide, l'ensemble* E *des éléments idempotents d'un demi-groupe* D *limitatif à droite est un anti-semi-groupe à droite (demi-groupe dont les éléments sont permis à droite). De plus, ces éléments idempotents sont éléments neutres à droite de* D.

Soient $e_1 \in E$ et $e_2 \in E$. On a $e_1 e_2 e_1 . e_1 = e_1 e_2 . e_1 = e_1 e_2 e_1$; d'où $e_1 e_2 e_1 = e_1 e_2$ et $e_1 e_2 e_1 e_2 = e_1 e_2$. Des égalités $e_1 e_2 . e_2 = e_1 . e_2 = e_1 e_2$ il suit $e_1 e_2 = e_1$. Si $x \in D$, on a $xe_1 . e_1 = x . e_1 = xe_1$, et donc $xe_1 = x$.

Corollaire 1. — *Un demi-groupe* D *limitatif (à droite et à gauche) contient au plus un idempotent qui est alors élément neutre de* D.

Corollaire 2. — *Tout demi-groupe limitatif à droite ou à gauche et possédant un élément net est un groupe.*

Cette propriété résulte du fait que tout demi-groupe possédant un élément net possède par le fait même un élément idempotent et net ([1]).

Théorème 2. — *Tout demi-groupe inversé* ([2]) *et limitatif à droite vérifie l'axiome des quotients à gauche.*

En effet, soient $a \in D$, $b \in D$. Il existe un élément a' tel que les produits $e_1 = a'a$ et $e_2 = aa'$ soient idempotents. D'après le théorème 1, e_1 et e_2 sont éléments neutres à droite de D. Nous avons donc $ba'.a = be_1 = b$ et b est net à gauche. L'égalité $ba'.a = y.a$ entraîne alors $ba'.aa' = y.aa'$ et donc $ba' = y$.

([1]) *Cf.* A. H. Clifford et D. D. Miller, *Amer. J. Math.*, 70, 1948. Dans ce Mémoire, les éléments nets sont appelés éléments zéroïdes.

([2]) Un demi-groupe D est inversé si pour tout $x \in D$ il existe x' tel que les éléments xx' et $x'x$ soient idempotents. Nous avons primitivement (*Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1336) fait la distinction entre demi-groupes inversés à droite ou à gauche, demi-groupes inversés et demi-groupes inversés réguliers. M. R. Croisot nous a signalé que ces différentes notions sont en réalité équivalentes. C'est pourquoi nous appellerons dorénavant ces demi-groupes demi-groupes inversés.

COROLLAIRE 1. — *Tout demi-groupe inversé et limitatif est un groupe.*

COROLLAIRE 2. — *Tout demi-groupe limitatif fini est un groupe.*

En effet, il résulte facilement d'une proposition de D. Rees [3] que tout demi-groupe cyclique fini possède un élément idempotent net, et donc que tout *demi-groupe fini* est *inversé*.

Si le demi-groupe D est limitatif à droite, la relation $x^n = x^{n+1}$ entraîne $x^2 = x$. Si de plus D possède un élément neutre e, on a $x = e$.

Les résultats précédents permettent d'étendre aux demi-groupes limitatifs ordonnés certaines propriétés des semi-groupes ordonnés [4]. Nous avons ainsi :

1° Dans un demi-groupe limitatif demi-réticulé, si a est tel que a^n soit entier, a est aussi entier et de $a^n = e$ résulte $a = e$ (e étant l'élément-unité).

2° Tout demi-groupe limitatif ordonné résidué avec élément unité est intégralement fermé.

2. Un demi-groupe dont tous les éléments sont intègres [5] à droite est dit *complètement intègre à droite.*

THÉORÈME 3. — *S'il n'est pas vide, l'ensemble* E *des éléments idempotents d'un demi-groupe* D *complètement intègre à droite est un anti-semi-groupe à droite. La relation* $xe = ex$ *avec* $e \in E$, $x \in D$, *entraîne* $xe = x$.

Si $e_1 \in E$, $e_2 \in E$, on a $e_1e_2.e_1e_2 = e_1e_2e_1.e_1e_2$; d'où $e_1e_2 = e_1e_2e_1$ et $e_1e_2 = e_1e_2e_1e_2$. De $e_1.e_1e_2 = e_1e_2.e_1e_2$ suit $e_1 = e_1e_2$. Si $xe = ex$, l'égalité $x.ex = xe.ex$ entraîne $x = xe$.

THÉORÈME 4. — *Tout demi-groupe complètement intègre à droite, dont chaque élément a possède un élément* a' *tel que le produit* $aa' = a'a$ *soit idempotent, vérifie l'axiome des quotients à droite.*

De $aa'.a = a.a'a = a.aa'$ suit, d'après le théorème 3, $a.aa' = a$. Tout élément idempotent e de D est alors élément neutre à droite de D, car $ae = a.aa'.e = a.aa' = a$ puisque aa' est idempotent, donc permis à droite d'après le théorème 3.

La suite de la démonstration est alors la même que celle du théorème 2.

Si D est un demi-groupe complètement intègre à droite, la relation $a^{m+1} = xa^m$ entraîne $a = x$.

THÉORÈME 5. — *Un anneau* A, *dont les éléments différents de zéro sont intègres à droite par rapport à la multiplication ne possède pas de véritables diviseurs de zéro à droite.*

En effet, supposons que l'on ait $ba = 0$, avec $a \neq 0$, $b \neq 0$. Nous pouvons

---

(3) *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 36, 1940, p. 388.

(4) *Cf.* M. L. DUBREIL-JACOTIN, L. LESIEUR et R. CROISOT, *Cahiers Scientifiques*, Gauthier-Villars, 1953 (*voir* th. 3, p. 139 et th. 7, p. 161).

(5) Un élément a est intègre à droite si la relation $a^2 = xa$ entraîne $a = x$. Cf. *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1399-1421.

écrire $b = a - x$ et nous avons alors $(a-x)a = a^2 - xa = 0$. D'où $a^2 = xa$ et puisque a est intègre à droite $x = a$. Par conséquent, $b = a - a = 0$ contre l'hypothèse.

Si A est de plus commutatif, A est alors un domaine d'intégrité.

Si le demi-groupe D est complètement intègre à droite, la relation $xa = bx = a$ entraîne $a = b$, car on a $b.xa = a^2$.

Tout demi-groupe complètement intègre (à droite et à gauche) est limitatif.

Soit $ax = bx = a$. De $axa = a^2$ suit $a = xa = bx$, et, d'après ci-dessus, $a = b$. On montre de même que l'égalité $xa = xb = a$ entraîne $a = b$.

Par des exemples, on peut voir qu'un demi-groupe limitatif n'est pas nécessairement complètement intègre. De même, il existe des demi-groupes complètement intègres qui ne sont pas des semi-groupes.

ALGÈBRE. — *Généralisation de l'équivalence d'Artin.*

Note (*) de M. **Italico Molinaro**, présentée par M. Henri Villat.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons introduit la notion de gerbier nomal et précisé les notations utilisées. Nous introduirons ici des gerbiers nomaux particuliers que nous appellerons nomaux fermés qui comprennent comme cas particuliers les gerbiers intégralement fermés et pour lesquels l'équivalence nomale possède des propriétés remarquables.

Théorème 1. — *Si dans un gerbier $\mathcal{G}$ une congruence $\mathcal{R}$ est telle que $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ soit un groupe et que α soit élément maximum de sa classe, $\mathcal{R}$ est l'équivalence $\mathcal{A}_\alpha$.*

Montrons d'abord que $\alpha : \alpha$ est l'élément maximum de la classe de e modulo $\mathcal{R}$. En effet, soit $e_1 \equiv e(\mathcal{R})$, on a $\alpha e_1 \equiv \alpha(\mathcal{R})$, $\alpha e_1 \leqq \alpha$, $e_1 \leqq \alpha : \alpha$; d'autre part $\alpha = \alpha(\alpha : \alpha)$, $\alpha e_1 \equiv \alpha(\alpha : \alpha)(\mathcal{R})$, d'où $e_1 \equiv \alpha : \alpha(\mathcal{R})$, car $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ est un groupe.

Lemme. — *Étant donné une congruence $\mathcal{R}$ régulière par rapport à la multiplication et à l'union et telle que la classe de x ne contienne que des éléments inférieurs à x, si toute classe modulo $\mathcal{R}$ contient un résiduel de x, on a $\mathcal{R} = \mathcal{A}_x$.*

Sinon une classe modulo $\mathcal{A}_x$ au moins se décomposerait en plusieurs classes modulo $\mathcal{R}$ et contiendrait plusieurs résiduels de x, ce qui est absurde (th. 1 et 2, Note précédente).

Soit alors A une classe modulo $\mathcal{R}$ et $a \in A$; il existe $a^\star$ tel que $aa^\star \equiv e(\mathcal{R})$; on a $aa^\star \leqq \alpha : \alpha$, $a^\star \leqq (\alpha : \alpha) : a$, $aa^\star \leqq a[(\alpha : \alpha) : a] \leqq \alpha : \alpha$, d'où

$$a[(\alpha : \alpha) : a] \equiv e \quad (\mathcal{R}). \tag{1}$$

Ceci montre que $(\alpha : \alpha) : a \in A^{-1}$, donc $(\alpha : \alpha) : [(\alpha : \alpha) : a] \in (A^{-1})^{-1} = A$. Toute classe A contient un résiduel de α, $\mathcal{R} = \mathcal{A}_\alpha$.

(*) Séance du 26 avril 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1284.

Théorème 2. — *La condition nécessaire et suffisante pour que $\mathcal{C}/\mathcal{C}l_\alpha$ soit un groupe est que α soit élément nomal.*

La condition est nécessaire, d'après (1).

Elle est aussi suffisante : car si α est nomal, $a_1 \equiv \alpha : \alpha a (\mathcal{C}l_\alpha)$ est tel que $aa_1 \equiv e(\mathcal{C}l_\alpha)$.

Corollaire. — *Si α est élément nomal, l'équivalence $\mathcal{C}l_\alpha$ peut se définir par $a \equiv b(\mathcal{C}l_\alpha)$ si et seulement s'il existe $e_1 \equiv e_2 \equiv e(\mathcal{C}l_\alpha)$ tels que $e_1 a = e_2 b$.*

Définition. — Nous dirons qu'un gerbier est *nomal fermé* s'il est nomal et si l'on a, pour tout a,

(2) $$a : (\alpha : \alpha) \equiv a \quad (\mathcal{C}l_\alpha).$$

On voit immédiatement que : *Tout gerbier intégralement fermé est nomal fermé.*

Théorème 3. — *Pour qu'un gerbier nomal soit fermé, il est nécessaire et suffisant que l'on ait*

$$e : (\alpha : \alpha) \equiv e \quad (\mathcal{C}l_\alpha).$$

C'est nécessaire. C'est aussi suffisant, car si l'on pose

$a : (\alpha : \alpha) = b$, on a $b \leqq a$; d'autre part, $b : a = (a : a) : (\alpha : \alpha)$; or, $e \leqq a : a \leqq \alpha : \alpha$, par suite $e : (\alpha : \alpha) \leqq b : a \leqq \alpha : \alpha$, donc $b : a = e_1 \equiv e$, d'où $e_1 a \leqq b \leqq a$, ce qui entraîne $b \equiv a$.

Théorème 4. — *Dans un gerbier nomal fermé si $\bar{a}$ est l'élément maximum de la classe de a, il existe $e_1 \equiv e(\mathcal{C}l_\alpha)$ tel que $a : e_1 = \bar{a}$.*

En effet, soit α_1 un résiduel de α; on a $a : (a : \alpha_1) = \alpha_1$ (car α_1 est nécessairement élément maximum de sa classe modulo $\mathcal{C}l_\alpha$) d'où

$$a : \alpha_1(a : \alpha_1) = \alpha_1 : \alpha_1 = \alpha : \alpha = a : [a : (\alpha : \alpha)]$$

donc $\alpha_1(a : \alpha_1) \equiv a : (\alpha : \alpha)(\mathcal{C}l_\alpha)$, $\alpha_1(a : \alpha_1) \equiv a(\mathcal{C}l_\alpha)$.

En particulier si l'on prend $\alpha_1 = \bar{a} \equiv a$, $\bar{a}(a : \bar{a}) \equiv a(\mathcal{C}l_\alpha)$, d'où

$$a : \bar{a} = e_1 \equiv e \quad (\mathcal{C}l_\alpha).$$

On en déduit $a : e_1 = \bar{a}$.

Lemme 1. — *Dans un gerbier nomal fermé si $e^\star \equiv e(\mathcal{C}l_\alpha)$, on a $a : e^\star \equiv a(\mathcal{C}l_\alpha)$.*

Tout d'abord si α_1 est un résiduel de α et $e_1 \equiv e(\mathcal{C}l_\alpha)$, la relation $b : e_1 = \alpha_1$ entraîne $b \equiv \alpha_1$; car on a $b : e_1 \alpha_1 = \alpha_1 : \alpha_1 = \alpha : \alpha$, d'où

$$b : (b : e_1\alpha_1) = b : (\alpha : \alpha), \qquad e_1\alpha_1 \equiv b \quad (\mathcal{C}l_\alpha), \qquad \alpha_1 \equiv b \quad (\mathcal{C}l_\alpha).$$

Soit $\bar{a}$ l'élément maximum de la classe de a; d'après le théorème 4, il existe e_1 tel que $a : e_1 = \bar{a}$, d'où, si $e^\star \equiv e$, donc $\bar{a} : e^\star = a$, $(a : e^\star) : e_1 = \bar{a}$, et, d'après ce qui précède, $a : e^\star \equiv \bar{a} \equiv a(\mathcal{C}l_\alpha)$.

Lemme 2. — *Dans un gerbier nomal fermé, la relation $a : b \equiv e(\mathcal{C}l_\alpha)$ entraîne $a \equiv b(\mathcal{C}l_\alpha)$.*

Car si l'on pose $a : b = e_1$, on a $a : (a : b) = a : e_1$.

PROPRIÉTÉ. — *Dans un gerbier nomal fermé on peut définir l'équivalence nomale par* $a \equiv b(\mathcal{C}_\alpha)$ *si et seulement s'il existe* $e_1 \equiv e_2 \equiv e(\mathcal{C}_\alpha)$ *tels que* $a : e_1 = b : e_2$.

Se déduit aisément du théorème 4 et du lemme 1.

THÉORÈME 5. — *Pour qu'un gerbier soit nomal fermé il faut et il suffit que l'on ait, pour tout* μ,

$$\mu(a:\mu) \equiv a \quad (\mathcal{C}_\alpha). \tag{3}$$

Conséquence du lemme 2, car on a $a : \mu(a : \mu) \equiv e(\mathcal{C}_\alpha)$.

Inversement, si la relation (3) est vérifiée, en prenant $a = \alpha : \alpha$ on obtient la condition de nomalité, d'une part, et, d'autre part, $\mu = \alpha : \alpha$ donne la condition (2).

THÉORÈME 6. — *Dans un gerbier nomal fermé, l'équivalence nomale est régulière par rapport aux résiduels.*

Si $a \equiv a^*(\mathcal{C}_\alpha)$, on a $b(a:b) \equiv c(a^*:c)$. En particulier, en prenant $c = b^* \equiv b$, $b(a:b) \equiv b^*(a:b^*)$, d'où $a:b \equiv a^*:b^*(\mathcal{C}_\alpha)$.

LEMME. — *On a* $a^*:b \equiv a(e:b)(\mathcal{C}_\alpha)$.

En effet (th. 5), $a[(a:b):a] \equiv a:b$; d'autre part,

$$(a:b):a = (a:a):b \equiv e:b \text{ (th. 6)}.$$

THÉORÈME 7. — *Si un gerbier réticulé est nomal fermé, l'équivalence nomale est régulière par rapport à l'intersection.*

On a $xy:(x \cup y) = (xy:x) \cap (xy:y)$; or $y \leqq xy:x$, $x \leqq xy:y$, donc

$$x \cap y \leqq xy:(x \cup y).$$

D'autre part, $xy[e:(x \cup y)] = xy[(e:x) \cap (e:y)] \leqq xy(e:x) \cap xy(e:y)$; $xy(e:x) \leqq y$, $xy(e:y) \leqq x$, d'où $xy[e:(x \cup y)] \leqq x \cap y$.

On a donc $x \cap y \equiv xy:(x \cup y)$.

De là résulte la régularité par rapport à l'intersection : si $x \equiv x^*$, $y \equiv y^*$, on a

$$xy \equiv x^*y^*, \qquad x \cup y \equiv x^* \cup y^*,$$
$$xy:(x \cup y) \equiv x^*y^*:(x^* \cup y^*); \qquad \text{donc} \quad x \cap y \equiv x^* \cap y^*.$$

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les ensembles d'accumulation radiaux et angulaires des fonctions analytiques.* Note de M. **EDWARD F. COLLINGWOOD**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit $f(z)$ une fonction méromorphe dans $|z| < 1$. Nous désignerons par $C_\rho(f, e^{i\theta})$ *l'ensemble d'accumulation radial* de $f(z)$ en $z = e^{i\theta}$, défini comme suit : $a \in C_\rho(f, e^{i\theta})$ s'il existe une suite $\{r_n\}$, de limite 1, telle que $\lim\limits_{r \to \infty} f(r_n e^{i\theta}) = a$. C_ρ est visiblement non vide et consiste soit en un point soit en un continu. Nous pouvons définir de même l'ensemble d'accumulation $C_{\rho(\varphi)}(f, e^{i\theta})$ en $e^{i\theta}$

sur la corde faisant l'angle φ avec le rayon $[-(\pi/2) < \varphi < (\pi/2)]$, et l'ensemble d'accumulation $C_\Delta(f, e^{i\theta})$ dans un angle Δ de sommet $e^{i\theta}$ situé dans $|z| < 1$. Les complémentaires des ensembles précédents seront notés $\complement C_\rho$, etc. Un ensemble d'accumulation C sera dit *total* si $\complement C$ est vide; sinon, il sera dit *sous-total*. L'ensemble $I(f)$ des *points de Plessner* [1] de $f(z)$ sur $|z| = 1$ est l'ensemble des $e^{i\theta}$ tels que $C_\Delta(f, e^{i\theta})$ soit total pour tout angle Δ de sommet $e^{i\theta}$ contenu dans $|z| < 1$. Nous appellerons en outre $S(f)$ l'ensemble des points $z = e^{i\theta}$ pour lesquels l'ensemble d'accumulation radial $C_\rho(f, e^{i\theta})$ est total, et de même $S_{\rho(\varphi)}(f)$ l'ensemble des $e^{i\theta}$ pour lesquels l'ensemble d'accumulation « cordal » $C_{\rho(\varphi)}(f, e^{i\theta})$ est total.

2. Nous dirons qu'un arc α de la circonférence $|z| = 1$ est un *arc de Fatou* pour $f(z)$ si c'est un arc accessible de la frontière d'un domaine simplement connexe contenu dans $|z| < 1$ et dans lequel $f(z)$ est bornée, ou $1/[f(z) - a]$ est bornée pour une certaine valeur $a \neq \infty$. Nous utiliserons les deux lemmes suivants :

LEMME 1. — *Supposons que $f(z)$ soit méromorphe dans $|z| < 1$, et qu'il existe un ensemble $\mathcal{M}(\theta)$ de points $z = e^{i\theta}$ contenu dans $\complement S(f)$ et de deuxième catégorie sur un arc α de $|z| = 1$. Il existe alors un arc $\beta \subseteq \alpha$ tel que* (i) : *β est un arc de Fatou pour $f(z)$ et* (ii) : *$\mathcal{M}(\theta)$ est dense sur β.*

La démonstration se fait en deux étapes. On montre d'abord que les conditions indiquées impliquent l'existence d'un nombre complexe a et d'un sous-ensemble $\mathcal{M}_0(\theta)$ de $\mathcal{M}(\theta)$, également de deuxième catégorie sur α, tel que $a \in \complement C_\rho(f, e^{i\theta})$ pour tout $e^{i\theta} \in \mathcal{M}_0(\theta)$. Il en résulte l'existence d'un arc de Fatou $\beta \subseteq \alpha$ sur lequel $\mathcal{M}_0(\theta)$ est dense.

Le lemme est encore vrai avec $S_{\rho(\varphi)}(f)$ à la place de $S(f)$.

LEMME 2. — *Si un ensemble $\mathcal{M}(\theta)$, contenu dans, $\complement I(f)$, est de deuxième catégorie sur un arc α, il existe un arc β contenu dans α et tel que* (i) : *β est un arc de Fatou pour $f(z)$ et* (ii) : *$\mathcal{M}(\theta)$ est dense sur β.*

On montre que les conditions indiquées impliquent l'existence d'une direction φ et d'un sous-ensemble $\mathcal{M}_\varphi(\theta)$ de $\mathcal{M}(\theta)$, également de deuxième catégorie sur α, tel que $\mathcal{M}_\varphi(\theta) \complement\subseteq S_{\rho(\varphi)}(f)$. On conclut à l'aide du lemme 1 étendu à $S_{\rho(\varphi)}(f)$.

Les démonstrations détaillées de chacun de ces lemmes paraîtront dans un autre recueil.

3. A partir de ces lemmes, nous allons établir les théorèmes suivants :

THÉORÈME 1. — *Si $f(z)$ est méromorphe dans $|z| < 1$ et $I(f)$ dense sur un arc α de $|z| = 1$, $I(f) \cap \alpha$ est résiduel sur α.*

En effet, si $\complement I(f)$ était de deuxième catégorie sur α, il y aurait, d'après le

(1) La terminologie et les notations sont celles de E. F. Collingwood (*Acta Mathematica*, 87, 1952, p. 83-146).

lemme 2 (en posant $\mathfrak{M}(\theta) = \complement I(f)$), un arc de Fatou β contenu dans α; et puisque évidemment $\beta \subseteq \complement I(f)$, cela implique que $I(f)$ ne serait pas dense sur α.

Théorème 2. — *Si $f(z)$ est méromorphe dans $|z| < 1$, la différence entre les ensembles $S(f)$ et $I(f)$ est un ensemble de première catégorie sur la circonférence $|z| = 1$.*

Tout d'abord, si $\mathfrak{M}(\theta) = \complement S(f) \cap I(f)$ était de deuxième catégorie, il y aurait d'après le lemme 1 un arc de Fatou β sur lequel $\mathfrak{M}(\theta)$ serait dense. Mais, puisque évidemment $\beta \subseteq \complement I(f)$, de sorte que $\mathfrak{M}(\theta) \cap \beta$ est vide, il y a contradiction, donc $\complement S(f) \cap I(f)$ est de première catégorie. De façon tout à fait analogue, il résulte du lemme 2 que $S(f) \cap \complement I(f)$ est aussi de première catégorie. D'où le théorème.

On déduit du lemme 1 que $S(f)$ est résiduel sur tout arc sur lequel il est dense. Compte tenu des théorèmes 1 et 2, on obtient :

Théorème 3. — *Si $f(z)$ est méromorphe dans $|z| < 1$ et si un des ensembles $S(f)$ ou $I(f)$ est dense sur un arc α de la circonférence $|z| = 1$, leur intersection $S(f) \cap I(f)$ est résiduelle sur α.*

Les théorèmes 2 et 3 sont encore vrais avec $S_{\rho(\varphi)}(f)$ à la place de $S(f)$. Ils nous donnent des conditions suffisantes pour l'existence des ensembles $S(f)$ ou $S_{\rho(\varphi)}(f)$ à partir de la distribution sur $|z| = 1$ de l'ensemble $I(f)$, sur lequel on a le théorème bien connu de Plessner [2].

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Caractérisation topologique de la partie complètement additive et de la partie purement additive d'une fonction additive d'ensemble.* Note de M. **Heinz Bauer**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Le défaut d'additivité complète f_p d'une fonction non négative additive (au sens fini) $f/\mathfrak{V}$ est interprété d'une manière géométrique intuitive par compactification des ensembles de $\mathfrak{V}$, transfert de f sur les compacts ainsi obtenus et évaluation de l'apport en points « idéaux ».

1. *Cadre de l'étude.* — $\mathfrak{V}$: algèbre booléenne de sous-ensembles A, B, ... d'un ensemble $E \in \mathfrak{V}$. Nous supposons que E soit séparé par $\mathfrak{V}$ et nous envisageons E comme l'espace de Hausdorff dont $\mathfrak{V}$ est une base d'ouverts (donc aussi de fermés). f : fonction numérique finie, non négative, définie sur $\mathfrak{V}$ et additive (au sens fini). Selon un théorème de décomposition de K. Yosida et E. Hewitt [1], f admet une décomposition et une seule $f = f_c + f_p$ en fonctions finies, non négatives et additives telles que f_c soit complètement additive et

(2) A. Plessner, *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 158, 1927, p. 219-227.

(1) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 72, 1952, p. 52. Pour une généralisation de ce théorème *cf.* H. Bauer, *S. Ber. math. naturw. Kl. Bayer Akad. Wiss.*, Munich, 9, 1953, p. 89-117.

f_p purement additive au sens fini sur $\mathfrak{V}$, entendant par là que toute fonction $t/\mathfrak{V}$ complètement additive vérifiant $0 \leqq t(A) \leqq f_p(A)$, pour tout $A \in \mathfrak{V}$, est identiquement nulle. $\mathfrak{V}$ et f sont regardés comme fixés. S : espace de Fréchet (ou accessible). X^* : adhérence de $X \subseteq S$ dans S. Nous supposons que E est un sous-espace de S, dense dans S et que, pour tout $A \in \mathfrak{V}$ et $B \in \mathfrak{V}$, la disjonction de A et B implique celle de A^* et B^*.

Proposition 1. — *La famille* $\mathfrak{V}^*$ *des adhérences* A^* *des ensembles de* $\mathfrak{V}$ *est une algèbre booléenne d'unité* S. *L'application* $A \to A^*$ *de* $\mathfrak{V}$ *sur* $\mathfrak{V}^*$ *est une isomorphie booléenne.*

2. *Les espaces* εE. S est dit « espace εE » s'il satisfait à l'une ou l'autre des propriétés équivalentes suivantes : (1) Toute base de filtre d'ensembles de $\mathfrak{V}$ possède au moins un point adhérent dans S. (2) Toute famille $\subseteq \mathfrak{V}^*$ recouvrant S admet une sous-famille finie recouvrant S.

Théorème I. — *A une homéomorphie près laissant les points de* E *invariants, il existe un seul espace* εE *que nous notons* δE *dont* $\mathfrak{V}^*$ *est une base d'ouverts (donc aussi de fermés), identique à l'espace compact de M. H. Stone* ([2]).

Théorème II. — *Soit* E' *un espace de Fréchet dont* E *est un sous-espace dense. Pour que* E' *soit un espace* εE, *il faut et il suffit qu'il existe une application continue de* E' *sur* δE *laissant* E *ponctuellement invariant.*

Autres exemples d'espaces εE. — (*a*). L'espace ψE de H. Wallman ([3]). (*b*) L'espace βE de Čech-Tychonoff ([4]). (*c*) Les espaces τE, τ'E, σE, σ'E de E. Katětov ([5]). (*d*) L'espace αE de P. S. Alexandroff ([6]), ([7]).

Remarque. — En général il n'existe aucune homéomorphie de l'un quelconque des espaces cités de (*a*) à (*d*) sur δE qui laisse les points de E invariants. Pour qu'une telle homéomorphie de ψE sur δE existe, une condition nécessaire et suffisante est la suivante : Quels que soient les ensembles $P_1, P_2 \ldots, P_n \subseteq E$ fermés dans E, à intersection vide, il existe des ensembles $A_\nu \in \mathfrak{V}$, $(\nu = 1, 2, \ldots, n)$, tels que $P_\nu \subseteq A_\nu$, $(\nu = 1, 2, \ldots, n$, et que l'intersection des A_ν soit vide.

3. *Interprétation de* f_c *et de* f_p. Dans ce qui suit S est un espace εE fixé. Nous posons $f^*(A^*) = f(A)$ pour tout $A \in \mathfrak{V}$.

([2]) δE est homéomorphe à l'espace image de l'unité dans la représentation de Stone. *Cf.* C. Pauc, *Arch. der Math.*, 1, 1948, p. 33 et la bibliographie citée dans cet article.

([3]) *Ann. Math.*, 39, 1938, p. 112-126.

([4]) *Ann. Math.*, 38, 1937, p. 823-844.

([5]) *Časopis. Mat. Fys.*, 72, 1947, p. 17-31.

([6]) *Rec. math.*, Moscou, 5, 1939, p. 403-423.

([7]) Selon un résultat de M. G. Nöbeling et de l'auteur dans un article, qui paraîtra dans *Math. Ann.* sous le titre *Über die Erweiterungen topologischer Räume I, II*, on peut prolonger toute application continue de E dans un espace compact K en une application continue de ψE, βE, ..., αE dans K. Pour que δE possède cette propriété, il faut et il suffit que δE soit identique à βE.

PROPOSITION 2. — *f^* est complètement additive sur $\mathfrak{V}^*$.*

Nous pouvons donc d'une manière et d'une seule prolonger f^* en une mesure sur la plus petite σ-algèbre booléenne $\mathfrak{B} = \mathfrak{B}(\mathfrak{V}^*)$ incluant $\mathfrak{V}^*$. f^* désignera encore cette mesure sur $\mathfrak{B}$, f_e^* et f_i^* désigneront la mesure extérieure et la mesure intérieure correspondantes.

THÉORÈME III. — *Quel que soit* $A \in \mathfrak{V}$

$$f_c(A) = f_e^*(A), \qquad (3.1)$$

$$f_p(A) = f_i^*(A^* - A). \qquad (3.2)$$

COROLLAIRE I [8]. — *Pour que f soit complètement additive sur $\mathfrak{V}$, chacune des conditions suivantes est nécessaire et suffisante :*

$$f(E) = f_e^*(E), \qquad (3.3a)$$

$$f_i^*(S - E) = 0 \qquad (3.3b)$$

(*la mesure intérieure de l'ensemble des points « idéaux » de* S *est nulle*).

COROLLAIRE II. — *Pour que f soit purement additive au sens fini sur $\mathfrak{V}$, chacune des conditions suivantes est nécessaire et suffisante :*

$$f_e^*(E) = 0 \qquad (3.4a)$$

(*la mesure extérieure de l'ensemble des points « propres » de* S *est nulle*),

$$f(E) = f_i^*(S - E). \qquad (3.4b)$$

Remarque. — De (3.1) résulte la formule suivante de M. A. Woodbury [9] définissant f_c :

$$f_c(A) = \inf[\Sigma f(A_\nu);\ A \subseteq \cup A_\nu,\ A_\nu \in \mathfrak{V},\ \nu = 1, 2, \ldots],\ A \in \mathfrak{V}. \qquad (3.5)$$

ÉLASTICITÉ. — *Théorie atomique de l'élasticité cristalline excluant les forces centrales.* Note de M. **JEAN LAVAL**, présentée par M. Charles Mauguin.

La première théorie de l'élasticité cristalline, due au grand géomètre Cauchy, porte sur un réseau de particules identiques, liées par des forces centrales. Voigt est revenu sur le même sujet. Mais Voigt ne se réfère plus à la structure réticulaire. Il suppose le milieu cristallin homogène à toute échelle, les déformations s'y reproduisant dans tout élément si petit soit-il, et, simplement, au moyen des tenseurs, il applique aux cristaux la théorie classique de l'élasticité. Pourtant il retrouve exactement les 21 constantes élastiques de Cauchy. Max Born a réédifié ensuite l'élasticité cristalline sur la structure atomique. Mais, se conformant à l'hypothèse de Cauchy, il envisage les atomes unis par

(8) Ce résultat figure dans l'article de M. C. Pauc cité sous (2) et fut le point de départ du développement de cette étude.

(9) *Bull. Amer. Math. Soc.*, 56, 1950, p. 171.

des forces centrales, et retombe en tous points sur les conclusions de Voigt. L'élasticité classique, bien qu'elle exige une homogénéité absolue, inexistante dans le milieu cristallin, donne les mêmes résultats qu'une théorie fondée sur la structure réticulaire si cette théorie fait intervenir entre les atomes des forces de rappel centrales. Mais seule cette condition assure l'accord : si les forces de rappel n'obéissent pas strictement aux lois des forces centrales, l'élasticité classique tombe en défaut.

J'ai repris la théorie atomique de l'élasticité cristalline en excluant les forces centrales (1). Dans une première étude j'ai considéré seulement les déformations cinétiques produites par les ondes élastiques, et les résultats trouvés sur ce point (2) ont été vérifiés par M. Le Corre (3). J'ai calculé depuis les tensions développées sur les plans réticulaires par une déformation linéaire, c'est-à-dire par une déformation statique qui laisse le milieu triplement périodique. Je retrouve, à l'approximation de Hooke, les coefficients d'élasticité $\mathcal{M}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ tirés des déformations cinétiques, covariants en α et β, contrevariants en γ et δ, seulement symétriques en $\alpha\gamma$ et $\beta\delta$, prenant donc 45 valeurs (au lieu de 21) pour un cristal triclinique, et 4 (au lieu de 3) pour un cristal cubique holoédrique.

Voigt suppose pure, donc symétrique, toute déformation linéaire, et les coefficients d'élasticité qu'il obtient ont une symétrie élevée. Mais cette haute symétrie est compatible exclusivement avec les forces centrales. Les coefficients $\mathcal{M}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ de symétrie moindre, impliquent au contraire, des déformations rotationnelles. Soient $(t_{\beta\delta})$ le tenseur des déformations et $(T_{\alpha\gamma})$ celui des tensions. Posons :

$$\tau_{\beta\delta}=\tau_{\delta\beta}=\frac{t_{\beta\delta}+t_{\delta\beta}}{2};\qquad \bar{\omega}_{\beta\delta}=\frac{t_{\beta\delta}-t_{\delta\beta}}{2}.$$

L'équilibre exige les trois égalités : $T_{\alpha\gamma}=T_{\gamma\alpha}(\alpha\neq\gamma)$, c'est-à-dire

$$\sum_{\beta\delta}(\mathcal{M}_{\gamma\alpha,\beta\delta}-\mathcal{M}_{\alpha\gamma,\beta\delta})\,\bar{\omega}_{\beta\delta}=\sum_{\beta\delta}(\mathcal{M}_{\alpha\gamma,\beta\delta}-\mathcal{M}_{\gamma\alpha,\beta\delta})\,\tau_{\beta\delta},$$

d'où l'on déduit les trois rotations $|\bar{\omega}_{\beta\delta}|$ qui représentent l'écart entre la déformation véritable et la déformation pure. La déformation reste pure seulement quand les composantes du tenseur $(\tau_{\beta\delta})$ satisfont aux trois relations linéaires.

$$\sum_{\beta\delta}(\mathcal{M}_{\alpha\gamma,\beta\delta}-\mathcal{M}_{\gamma\alpha,\beta\delta})\,\tau_{\beta\delta}=0.$$

Ces trois relations déterminent trois déformations $\tau_{\beta\delta}$ en fonction des trois

(1) *L'état solide* (*IX*e *Congrès de Physique Solvay*), Stoops, Bruxelles, 1952, p. 273.

(2) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1947 (la relation donnée dans cette Note, entre les coefficients $\mathcal{M}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ et les coefficients de Voigt $A_{\alpha\nu,\beta\delta}$, est valable seulement pour les déformations pures).

(3) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1903.

autres, donc trois tensions $T_{\alpha\gamma}$ en fonction des trois restantes. Ainsi, les tensions qui produisent les déformations pures d'un cristal triclinique sont liées par trois relations linéaires. Quand la symétrie du milieu cristallin s'élève, le nombre de ces relations diminue et tombe à zéro pour les cristaux cubiques holoédriques dont les déformations sont donc toutes irrotationnelles.

Dans une Note précédente ([2]), j'ai donné les équations des ondes élastiques. Ces équations renferment les produits de deux cosinus directeurs, q_γ et q_δ, qui peuvent être intervertis, et, si l'on pose

$$\mathcal{Q}_{\alpha\gamma,\beta\delta} = \frac{\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta} + \mathfrak{N}_{\alpha\delta,\beta\gamma}}{2}$$

elles s'expriment encore :

$$W^2 a_\alpha = \frac{1}{\rho} \sum_\beta \left(\sum_{\gamma\delta} \mathcal{Q}_{\alpha\gamma,\beta\delta} q_\gamma q_\delta \right) a_\beta.$$

Les coefficients $\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ sont nécessaires pour définir toutes les déformations linéaires. Les coefficients $\mathcal{Q}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$, qui prennent des valeurs distinctes moins nombreuses (36 seulement si le cristal est triclinique), suffisent pour déterminer la vitesse des ondes élastiques et les directions des oscillations transportées; inversement, cette vitesse et ces directions supposées connues, on peut en déduire tous les coefficients $\mathcal{Q}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$, mais non tous les coefficients primitifs $\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$. De la sorte, l'élasticité du milieu cristallin est régie par deux séries distinctes de constantes élastiques : les coefficients $\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ propres aux déformations statiques, les coefficients $\mathcal{Q}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ aux ondes élastiques. Cette différenciation se produit pour tous les cristaux si élevée que soit leur symétrie. Elle est encore contraire à l'élasticité classique qui rapporte les déformations statiques et les oscillations du milieu cristallin à la même série de coefficients. Elle entraîne donc une modification des relations admises jusqu'ici entre l'élasticité statique et la dynamique des ondes élastiques, et rend compte, au moins en partie, des écarts, parfois considérables, que l'on trouve entre les valeurs d'un même coefficient de Voigt, les unes déduites des déformations statiques, les autres déterminées par la vitesse des ondes élastiques.

ASTRONOMIE SOLAIRE. — *Relation entre l'apparition de la raie jaune coronale et l'activité géomagnétique*. Note (*) de MM. **Jean-François Denisse** et **Paul Simon**, présentée par M. André Danjon.

On montre que les observations de la raie jaune coronale permettent d'identifier des centres d'activité solaires dont le passage au méridien central du Soleil s'accompagne d'une recrudescence de l'activité géomagnétique.

(*) Séance du 26 avril 1954.

M. W. O. Roberts (1) a observé une liaison entre le maximum d'intensité dans la raie jaune de la couronne et des centres particulièrement actifs. Nous avons identifié de tels centres que nous nommerons centres Y de la façon suivante : étant donné un maximum d'intensité de la raie jaune observé sur l'un des bords du Soleil à la latitude L, nous appellerons centre Y (s'il en existe un) un centre dont la longitude héliographique correspond à un jour près à la longitude du maximum observé et dont la latitude est égale à $L \pm 5°$.

Nous avons pour cela utilisé les observations de Climax et de Sacramento Peak telles qu'elles sont données dans l'article de Roberts signalé plus haut pour la période 1946-1950 et dans les publications du National Bureau of Standards de Washington à partir de 1951. Nous pouvons considérer, étant données les caractéristiques des coronographes américains et la méthode de mesure utilisée, que les observations ainsi obtenues correspondent à une intensité assez forte de la raie jaune. Ces 33 observations nous ont permis d'identifier 26 centres Y, 5 observations ne nous permettant pas d'identifier des centres correspondant exactement aux normes que nous nous sommes fixées. Il n'est pas étonnant que nous ayons moins de centres que de jours, surtout si nous remarquons qu'un même centre peut être observé successivement sur les deux bords et qu'un centre observé sur le bord Est peut disparaître avant de parvenir au méridien central et inversement. Ces centres sont répartis à peu près uniformément dans les années 1946 à 1952, 1947 excepté où aucune observation n'est signalée.

M. Trellis, de l'observatoire de Meudon, a bien voulu mettre à notre disposition les feuilles d'observation du Pic du Midi, dont il fut souvent l'expérimentateur. Parmi les observations de la raie jaune nous n'avons retenu que les 27 observations pour lesquelles l'intensité mesurée de la raie est supérieure à la moitié de la brillance du ciel. Ceci nous a permis d'identifier 14 centres. Le coronographe du Pic est, parmi les appareils existant, celui qui a la plus grande sensibilité et ses résultats sont difficilement comparables aux précédents. Étant données les intensités en définitive assez faibles que nous avons été amenés parfois à retenir, nous ne devons pas nous étonner de voir 14 observations ne nous donnant aucun centre visible. La qualité des observations du Pic nous a permis de plus de retenir comme particulièrement significatives 55 observations où malgré des conditions très favorables (ciel inférieur à 15 mil.) on n'avait pas trouvé la raie jaune. Elles nous ont permis d'identifier, de la même façon que pour les centres Y à la condition de latitude exceptée, 23 centres d'activité que nous appellerons centres N.

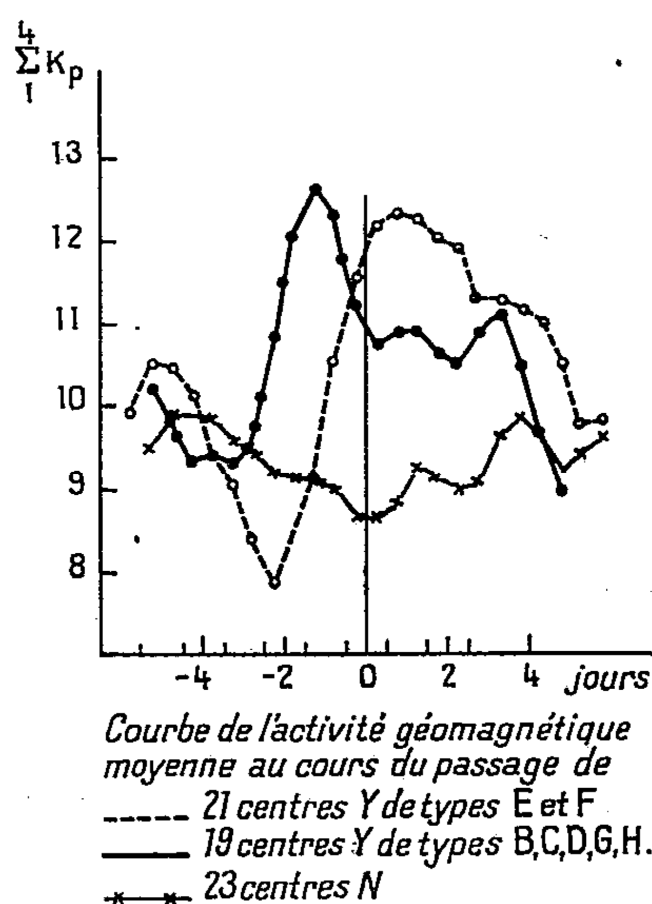
En étudiant la répartition des centres dans la classification de Brünner (2) nous remarquons que les 40 centres Y comprennent 1 centre (B), 2 (C), 3 (D),

(1) *Ast. J.*, 115, 1952, p. 488.

(2) *Publication der Eidgenossichen Sternwarte Zurich*, 7, 1939.

9 (E), 12 (F), 9 (G), et 4 (H). Conformément aux informations de Roberts, presque tous ces centres correspondent à des centres actifs présentant de nombreuses éruptions.

Nous avons étudié la relation qui existe entre les centres Y et l'activité géomagnétique. Pour cela, nous avons appliqué la méthode des époques superposées aux caractères magnétiques planétaires de J. Bartels ([3]) groupés par demi-journées en prenant comme jour zéro le jour de passage du centre Y au méridien solaire central. Pour masquer les variations diurnes de l'activité géomagnétique nous avons pris les moyennes glissantes sur les 36 h entourant la demi-journée considérée.



Courbe de l'activité géomagnétique moyenne au cours du passage de
----- *21 centres Y de types* E et F
—— *19 centres Y de types* B,C,D,G,H.
-×-×- *23 centres N*

On peut remarquer sur la figure 1 que le passage au méridien central d'un centre Y s'accompagne d'une augmentation de l'activité géomagnétique, augmentation qui se prolonge pendant 5 à 6 jours. Nous avons séparé sur la figure l'effet des 21 centres les plus importants de types E et F des 19 autres centres. Les courbes obtenues présentent la même allure générale, ce qui augmente la valeur statistique qu'on peut attribuer à ces résultats. Le minimum qui se produit 2 ou 3 jours avant le passage au méridien, bien que d'amplitude assez faible, semble statistiquement significatif en raison de la régularité avec lequel il apparaît.

L'étude des centres N confirme ces observations. Comme les centres Y ils sont répartis de façon à peu près uniforme dans la classification de Brunner puisqu'on a 1 centre (B), 5 (D), 4 (E), 2 (F), 7 (G), 4 (H). Cependant leur passage

([3]) *Terr. Magn.*, 45, 1940, p. 335.

au méridien central s'accompagnerait plutôt d'une légère diminution de l'activité géomagnétique.

Ce contrôle de l'activité géomagnétique par les centres Y correspond assez bien avec celui décrit par l'un de nous pour les centres radioélectriquement actifs ([4]). Cette similitude paraît assez normale si l'on remarque que, sur 40 centres Y, 20 sont radioélectriquement actifs, 13 sans atteindre les normes assez strictes fixées dans l'article cité correspondent cependant à une augmentation de l'agitation ou du flux moyen de l'émission radio, 4 ne sont pas actifs, 3 n'ont pu être identifiés (antérieurs aux observations radio régulières).

Par contre les 23 centres N, dont l'action s'apparenterait plutôt à celle des centres non actifs au point de vue radioélectrique, comportent 12 centres non actifs et 7 centres ayant seulement une tendance à l'activité.

ASTROPHYSIQUE. — *Détermination d'un modèle solaire à partir de l'étude des raies d'absorption du vanadium.* Note de M. **Henri Van Regemorter**, présentée par M. André Danjon.

Les raies faibles du vanadium permettent de trouver un modèle solaire imprécis à la surface mais voisin du modèle déduit de l'assombrissement au bord du fond continu.

Par l'étude des raies du vanadium neutre, nous avons appliqué la méthode exposée dans une précédente Note, à la détermination d'un modèle solaire.

Avec les notations de Claas, l'expression de la largeur d'une raie faible, ou d'une raie moyenne si le phénomène de saturation n'avait pas lieu ([1]) est

$$\mathrm{W}'(x) = \mathrm{A}_{el} g f_r \lambda^2 \int_0^\infty g(\tau) \frac{1,49}{\nu} \frac{\mathrm{P}_e}{k} \frac{\theta^{\frac{5}{2}}}{(5040)^{\frac{5}{2}}} 10^{(\mathrm{E}_i - x)\theta} d\tau.$$

Le passage de W à W′ introduisant une dispersion supplémentaire des points de la courbe $\mathrm{W}'(x)$, les raies faibles du vanadium conviendront mieux à notre étude.

P_e/k, inverse du coefficient d'absorption continue par unité de pression ne peut pas être considéré comme constant et est donné par la relation de Chandrasekhar et Breen

$$\frac{\mathrm{P}_e}{k} = 8,5 . 10^2 . 10^{-1,58\theta}.$$

Ainsi pour les raies de l'atome neutre, P_e se trouve éliminé et reste à déterminer la relation $\mathrm{T}(\tau)$.

La courbe $\mathrm{Log}(\mathrm{W}'(x)/g f_r \lambda^2)$ est très sensiblement une droite, dont la

([4]) J.-F. Denisse, *Ann. géophys.*, 8, 1952, p. 55.

([1]) Pecker et van Regemorter, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1850.

pente nous donne immédiatement la température d'excitation du vanadium : 5500 ± 200°, température déja donnée par Wright, par la méthode de la courbe de croissance. Le même calcul effectué pour le titane dans la même région spectrale 4000-5000° donne une température d'excitation de 5000°. Une telle différence entre le titane et le vanadium pour des intervalles correspondants du potentiel d'excitation, tient au fait que les raies plus fortes du titane ne se constituent pas entièrement dans les mêmes régions de l'atmosphère que les raies du vanadium. Par conséquent, le vanadium, dont la température d'excitation est élevée, nous donnera de mauvais renseignements sur les régions superficielles.

En posant $x = \theta/\theta_0$, et avec c constante, on a

$$\frac{W'(x)}{gf\lambda^2} = c\,A_{el}\,\theta_0^{\frac{r}{2}} \int_0^1 g(\tau)\,\frac{d\tau}{dB}\,x^{\frac{5}{2}}\,10^{(2,40-x)\theta_0 x}\,dx.$$

Compte tenu de ce que le résultat ne dépend que fort peu de la forme donnée à la fonction empirique qui permet l'intégration, ainsi que de la forme donnée à la fonction source, en comparaison de l'influence d'une variation de l'abondance sur ce résultat, nous prenons pour intégrer une formule du type exponentielle et une fonction source du type $B = a + b\tau_{4500°}$.

Dans une première approximation, nous supposons l'abondance relative A_{el} connue et donnée par Claas ([2]).

Nous avons trouvé ainsi une température de surface de 5000° et un gradient $b = 22\,10^{-6}$, donc un modèle sensiblement identique à celui déduit du fond continu par l'assombrissement au bord. T_0 est donné à 200° près et l'erreur sur b est de l'ordre de 30 %.

Ces résultats sont sensibles au choix de l'abondance, que l'on ne peut en toute exactitude considérer comme donnée. Une étude du rôle de l'abondance est susceptible de modifier les résultats ainsi que leur précision.

ASTROPHYSIQUE. — *Classification de quelques étoiles* B *dans Monoceros.*

Note de Mme **Anne-Marie Rozis**, présentée par M. André Danjon.

Six étoiles B ont été classées par les méthodes utilisant les propriétés de la discontinuité de Balmer (Chalonge-Divan).

Nous avons étudié, par les procédés de spectrophotométrie photographique, un groupe d'étoiles B situées dans la région de Monoceros.

Le but final de l'étude que nous avons entreprise est la recherche de parentés entre ces étoiles, en particulier en vue de les grouper en différents amas.

([2]) *Rech. Astro. Obs. Utrecht*, 12, 1951.

Nous donnons ici les premiers résultats qui concernent un groupe de ces étoiles.

Les spectres ont été pris à l'Observatoire de Haute-Provence avec le petit spectrographe de l'Institut d'Astrophysique.

Pour chacune de ces étoiles nous avons mesuré le gradient visible φ_{rb}, le gradient ultraviolet φ_{uv} la discontinuité de Balmer D et la longueur d'onde λ_1 qui caractérise la classe de luminosité (1).

Les résultats sont contenus dans le Tableau suivant :

★	φ_{rb}.	φ_{uv}.	D.	λ_1	Type spectral.
HD 49567........	0,870	0,835	0,195	3733	B 3 I_b
HD 48977........	0,857	0,715	0,189	3758	B 3 V
HD 47756........	0,943	1,185	0,294	3752	B 5 V
HD 46769........	1,150	1,120	0,269	3727	B 8 I_b
HD 47964........	1,016	1,092	0,344	3741	B 8 III
HD 46885........	1,031	1,157	0,387	3745	B 8 V

Nous avons abordé ensuite l'étude du rougissement afin d'évaluer la correction de magnitude nécessitée par la présence de matière interstellaire.

Par comparaison des gradients mesurés avec les gradients des étoiles non rougies de même type spectral φ_{0rb}, nous avons déterminé le rougissement :

$$E_1 = \frac{\varphi_{rb} - \varphi_{0rb}}{3,91} \quad (^2).$$

Nous savons qu'une étoile dont le rougissement est E_1 voit sa magnitude augmentée, du fait de la matière interstellaire, d'une quantité que l'on peut évaluer approximativement par la formule

$$\Delta m_{\text{vis}} = 6,0\,E_1 \; (^3).$$

Nous avons donc estimé la magnitude corrigée, c'est-à-dire celle qu'on mesurerait en l'absence de matière interstellaire.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

★.	φ_{rb}.	φ_{0rb}.	E_1.	Δm_{vis}.	m mesurée.	m corrigée.
HD 49567........	0,870	0,800	0,018 (0,000)	0,108	6,06	5,95
HD 48977........	0,857	0,730	0,032 (0,020)	0,192	5,84	5,65
HD 47756........	0,943	0,87	0,018	0,100	6,37	6,27
HD 46769........	1,150	0,95	0,051 (0,07)	0,300	5,69	5,39
HD 47964........	1,016	0,95	0,015	0,090	5,64	5,55
HD 46885........	1,031	0,95	0,020	0,120	6,46	6,34

(1) D. Chalonge et L. Divan, *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 201.

(2) L. Divan, *Thèse de Doctorat* (sous presse).

(3) L. Divan, J. Berger et A.-M. Fringant, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2379.

Les déterminations de E_1 sont en bon accord avec celles de J. Stebbins et A. E. Whitford ([4]) données entre parenthèses dans la colonne 4 du tableau II.

Il est visible que les étoiles considérées n'appartiennent pas toutes à un même amas.

ASTROPHYSIQUE. — *Intensités relatives des raies et températures électroniques de 24 nébuleuses planétaires*. Note de M. **Henri Andrillat**, présentée par M. André Danjon.

Une étude des températures électroniques déduites du rapport des intensités des raies de [O III] appliquée à 24 nébuleuses planétaires met hors de doute l'échelonnement des températures entre 7 000° et 20 000°. L'ordre de classement reste cependant en bon accord avec celui établi par Menzel, Aller et Hebb avec des températures plus basses ([1]).

Le tableau ci-après présente les résultats de mesures de spectrophotométrie photographique appliquées aux spectres de 24 nébuleuses planétaires. Ces spectres ont été pris lors de six séjours à l'Observatoire de Haute-Provence (télescope de 120 cm ; spectrographe à un prisme ouvert à *f* : 3,5 ; plaques Eastman Kodak 103*a* O et 103*a* G). Ces spectres ont été étalonnés à l'aide du spectrographe à pénombre et de spectres d'étoiles de comparaison de températures de couleur connues. Pour pouvoir mesurer la gamme étendue de toutes les intensités des raies, il a fallu prendre au moins deux spectres de la nébuleuse par cliché, soit en diaphragmant chaque fois le prisme différemment, soit en utilisant des temps de pose différents.

Pour chaque nébuleuse, le tableau indique les rapports des intensités suivants :

$N_1/N_2 = [\mathrm{O\,III}]\,5\,007/[\mathrm{O\,III}]\,4\,959$, à comparer à sa valeur théorique : 2,83.

H_β/H_γ, à comparer à sa valeur théorique : 2.

He I 4 471/H_β ou He II 4 686/H_β, d'où l'on déduit facilement le rapport des intensités He II/He I qui peut servir à caractériser le degré d'excitation de la nébuleuse.

$N_2/N_3 = [\mathrm{O\,III}]\,4\,959/[\mathrm{O\,III}]\,4\,363$.

$(N_1 + N_2)/N_3 = 3{,}83 \times (N_2/N_3) = R$.

H_γ/N_3 ; ce dernier rapport permet de rapporter les intensités des différentes raies à H_β par exemple.

Enfin la température électronique indiquée, T_ε est obtenue par la formule :

$$R = 0{,}87 + 5{,}9\,e^{\frac{33\,000}{T_\varepsilon}} \quad ([2])$$

([4]) *Ap. J.*, 91, 1940, p. 20.

([1]) Menzel, Aller et Hebb, *Astrophys. J.*, 93, 1941, p. 234.

([2]) Barbier, *Ann. Astrophys.*, 11, 1948, p. 193.

N. G. C.	n.	$\frac{N_1}{N_2}$.	$\frac{H_\beta}{H_\gamma}$.	$\frac{He\,I}{H_\beta}$.	$\frac{He\,II}{H_\beta}$.	$\frac{N_2}{N_3}$.	R.	$\frac{H_\gamma}{N_3}$.	T_ε.
7 662...	7	2,71	2,11	–	0,76	7,32	28	2,49	20 400
2 022...	1	2,84	1,72	0,23	–	8,24	32	3,30	18 500
J. 320...	1	2,51	2,13	–	–	8,49	33	1,91	18 200
I. 351...	2	2,36	1,48	–	0,71	8,62	33	2,17	18 200
2 392...	3	2,70	1,41	0,02	0,96	8,89	34	1,67	18 000
6 741...	1	2,10	1,73	–	0,57	9,66	37	1,56	17 100
7 027...	4	2,16	2,14	0,12	0,66	10,40	40	1,33	16 500
II. 3 217...	2	2,14	1,45	0,17	–	10,40	40	2,29	16 500
7 009...	3	2,71	2,00	0,09	0,23	15,84	61	4,67	13 600
6 803...	1	–	–	–	–	15,94	61	3,46	13 600
II. 3 568...	1	2,67	2,26	0,14	–	16,34	63	2,56	13 400
2 440...	1	–	2,06	0,11	0,74	19,22	74	1,91	12 500
6 572...	4	–	2,19	0,16	0,06	20,54	79	3,08	12 200
1 535...	2	2,81	1,36	–	0,34	22,07	84	3,26	12 000
II. 2 165...	2	–	1,97	–	0,49	22,50	87	2,25	11 900
3 242...	2	–	2,02	0,06	0,59	22,50	87	3,28	11 900
6 818...	1	–	1,98	–	0,89	23,91	92	2,05	11 600
6 210...	1	–	1,68	0,12	–	24,56	94	5	11 500
6 826...	1	2,46	1,59	0,12	0,02	31,66	121	13,36	10 600
I. 418...	1	2,43	2,00	0,08	0,01	33,44	128	32,45	10 400
J. 900...	1	2,84	3,05	–	0,39	37,64	144	4,15	10 000
II. 2 149...	3	2,85	2,03	0,07	–	51,34	197	13,32	9 200
II. 4 593...	1	–	2,39	0,07	–	53,02	203	14,78	9 100
6 543...	3	2,76	2,17	0,10	0,05	122,51	469	22,53	7 400

Pour chaque nébuleuse, on dispose en général de plusieurs déterminations dont le nombre est indiqué dans la colonne désignée par n. Ces déterminations présentent peu de dispersion entre elles et les résultats indiqués sont leurs valeurs moyennes.

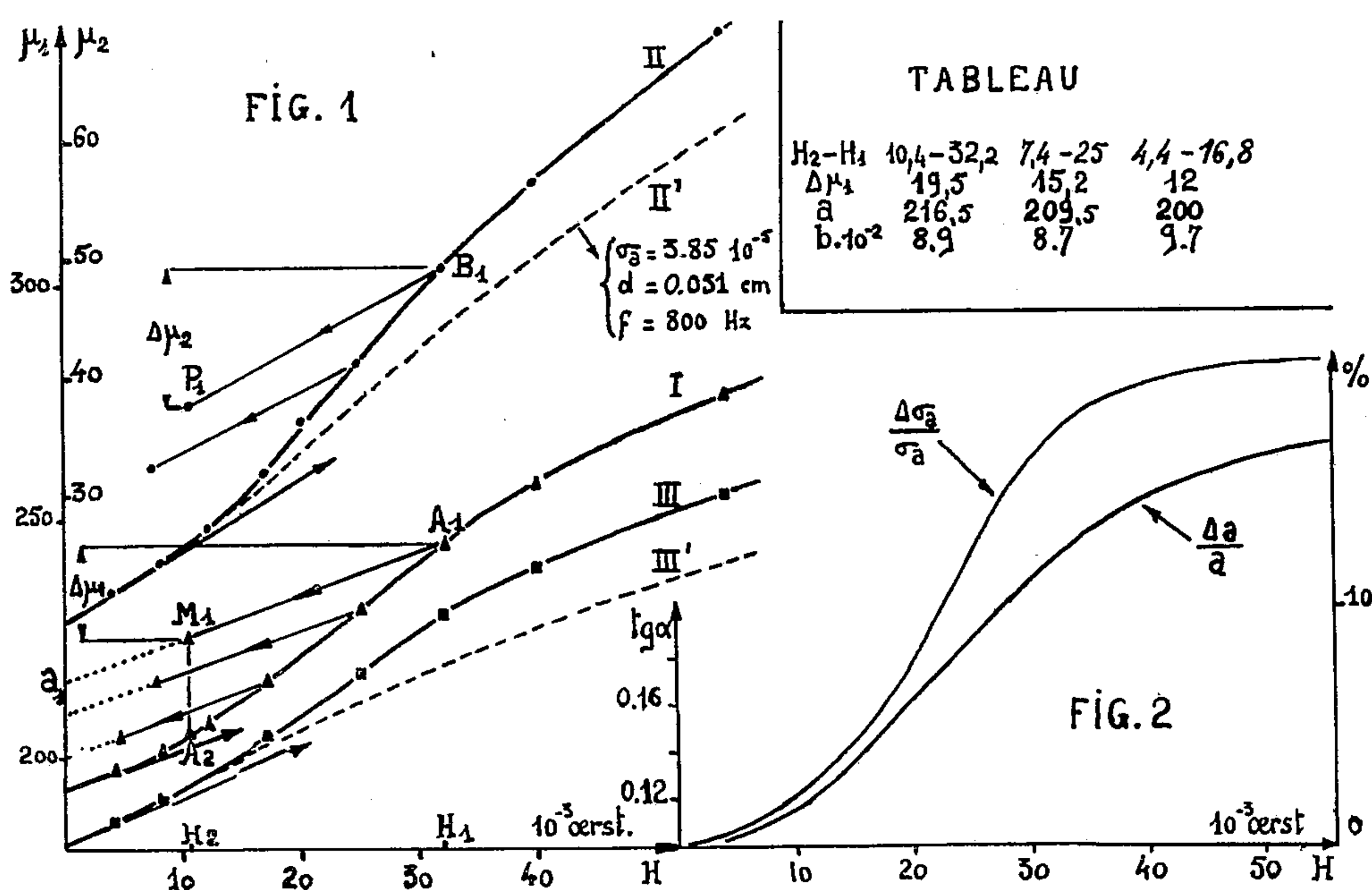
MAGNÉTISME. — *Trainage de diffusion dans les champs alternatifs faibles. Validité de la loi de Rayleigh.* Note de M. **André Marais**, présentée par M. Eugène Darmois.

Après désaimantation ou perturbation incohérente de l'état magnétique d'un anneau de fer-silicium, les composantes de la perméabilité complexe $\overline{B_m}/H = \mu_1 - j\mu_2$ ($\overline{B_m}$ induction moyenne; H champ alternatif) diminuent avec le temps d'une façon exponentielle, le champ, faible et d'amplitude constante servant à déceler cette désaccommodation. Après stabilisation, la variation de H fait apparaître une variable supplémentaire : le temps qui s'écoule entre le changement de valeur du champ et la mesure [1]. La courbe I

[1] I. Epelboin, A. Marais et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 222.

(*fig.* 1) est l'expression des mesures effectuées après une nouvelle stabilisation dans le champ alternatif. Sa forme rappelle les résultats de K. Sixtus (²) : la loi de Rayleigh est apparemment en défaut.

Nous avons cherché à séparer cet effet du traînage par des mesures rapides. Partant d'un état stabilisé A_1 sous l'effet d'un champ H_1 (*fig.* 1), amenons soudainement à l'instant t_1 le champ à la valeur $H_2 < H_1$ (état M_1). Il est facile, par approximations successives, d'équilibrer un pont de Maxwell avec bobine démontable pour la valeur H_2 et le même instant t_1. Si l'appareil de zéro est par exemple un téléphone, le son s'annule à l'instant t_1 et croit avec t pour $t > t_1$, le champ conservant la valeur H_2. Les composantes R et $L\omega$ de l'impédance de la bobine correspondant à cet équilibre instantané permettent alors de déterminer la perméabilité complexe de l'échantillon en l'état M_1 venant de l'état stabilisé A_1.



TABLEAU

H_2-H_1	10,4-32,2	7,4-25	4,4-16,8
$\Delta\mu_1$	19,5	15,2	12
a	216,5	209,5	200
$b.10^{-2}$	8,9	8.7	9.7

Les résultats montrent que cette variation $H_2 - H_1 = \Delta H_1$ provoque une diminution instantanée $\Delta\mu_1$ de la perméabilité conservative proportionnelle à H_1 suivie d'une autre $M_1 A_2$ dépendant du temps comme celle vue plus haut. En l'état A_1 on peut donc poser : $\mu_a \cong \mu_1 = a + bH_1$ (cycle de Rayleigh), à condition de prendre pour a l'ordonnée de a_1 (extrapolation de $A_1 M_1$ sur l'axe des μ_1) et $b = \Delta\mu_1/\Delta H_1$. Le tableau indique les valeurs de a et de b en fonction de H_1. On peut admettre qu'aux erreurs d'expériences près, le coefficient des

(²) *Z. Phys.*, 121, 1943, p. 100.

pertes par hystérésis b reste sensiblement constant et égal à la pente de la tangente à l'origine de la courbe I.

Remarquons qu'aux $\Delta\mu_1$ correspondent des variations $\Delta\mu_2$ de la perméabilité consomptive, mais ces dernières dépendant des courants de Foucault transitoires il est difficile d'avoir b par la pente de B_1P_1 par exemple.

L'existence de cycles de Rayleigh nous a permis d'appliquer les formules suivantes qui tiennent compte de l'effet de peau :

$$\mu_2 = \frac{2}{3}x_1^2 a^2 + \frac{4}{3}b\mathrm{H}\left(x_1^2 a + \frac{1}{\pi}\right), + \ldots, \quad \mathrm{tg}\,\alpha = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{2}{3}x_1^2 a + \frac{2}{3}b\mathrm{H}\left[x_1^2 + \frac{2}{\pi(a+b\mathrm{H})}\right], + \ldots,$$

avec $x_1^2 = \pi^2 d^2 \sigma a_2 f$ (σ_a représente la conductibilité apparente, d l'épaisseur et f la fréquence), a variable avec H selon les résultats précédents et b égal à 9.10^2. La comparaison des courbes expérimentales II et III et des courbes théoriques II′ et III′ ainsi obtenues, montre que le terme x_1^2 doit croître avec le champ par l'intermédiaire de σ_a. En effet, l'évaluation des variations relatives $\Delta a/a$ et $\Delta(\mathrm{tg}\,\alpha)/\mathrm{tg}\,\alpha$ provoquées par le traînage de diffusion conclut à une croissance relative de σ_a avec le champ magnétique (*fig.* 2) de 0 à environ 20 %. Cette augmentation correspond à un accroissement des pertes « supplémentaires » ([3]).

En conclusion, après stabilisation dans le champ alternatif, la loi de Rayleigh prend la forme $\mu_a = a(\mathrm{H}) + b\mathrm{H}$. Notons que les mesures ont été effectuées avec des champs magnétiques inférieurs au champ initial de stabilisation. En opérant par valeur croissante de H (par exemple de H_2 stabilisé à H_1 en passant par un état intermédiaire différent de M_1) les mesures se sont avérées plus difficiles à cause de l'apparition de fréquences harmoniques dues vraisemblablement à un cycle intermédiaire déformé, comme celui signalé récemment par R. Feldtkeller ([4]). Les courbes de la figure 2 montrent enfin, que a et σ_a restent constants à partir de $\mathrm{H} = 50$ milliœrsteds; ce champ semble suffisant pour assurer une distribution égale des atomes étrangers ([5]) sur tous les sites dans la partie des domaines balayée par les parois, l'énergie nécessaire se retrouvant dans une augmentation des pertes supplémentaires.

ÉLECTRONIQUE. — *Amplification d'ondes électromagnétiques due au déplacement d'un faisceau électronique dans un espace à champs électrique et magnétique croisés limité par des parois résistives.* Note (*) de MM. **Oskar Doehler** et **Georges Guilbaud**, présentée par M. Camille Gutton

Il est connu que l'on peut obtenir une amplification d'ondes électromagnétiques lorsqu'un faisceau électronique se déplace dans un espace à

([3]) I. Epelboin et A. Marais, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1110.
([4]) *Kolloid Z.*, **134**, 1953, p. 39.
([5]) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 39.

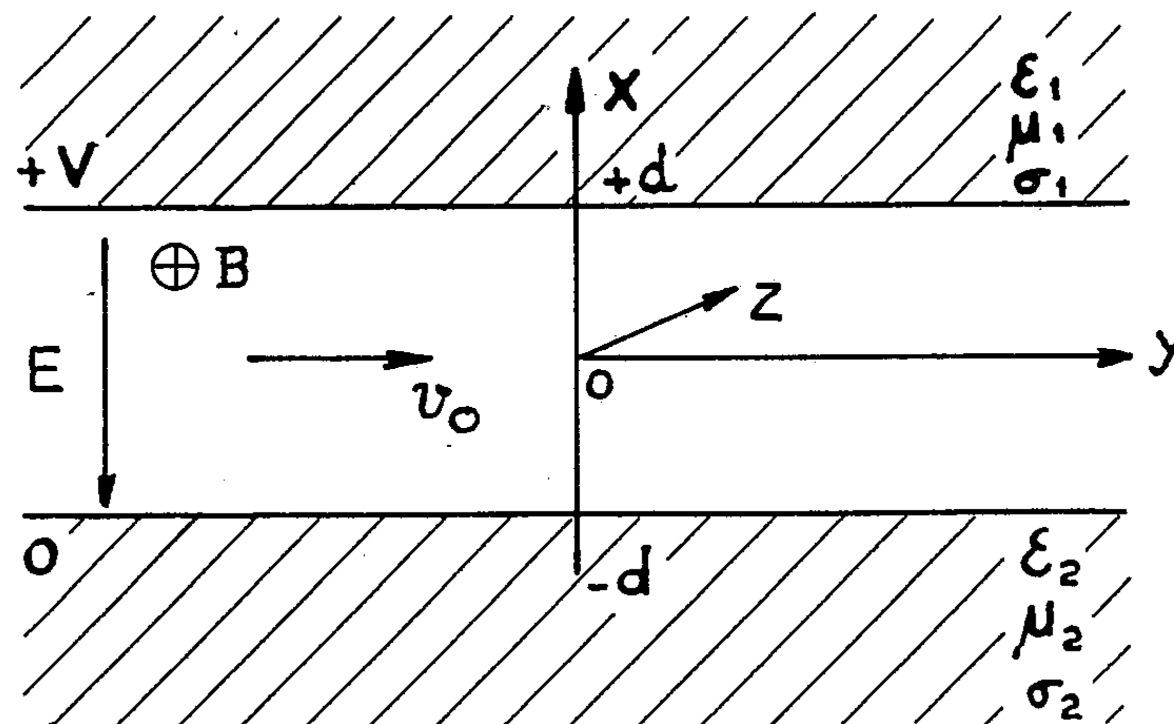
(*) Séance du 26 avril 1954.

potentiel statique constant limité par des parois possédant une constante diélectrique ε, une perméabilité magnétique μ et une conductivité σ (1).

Cette Note traite le cas où un faisceau d'électrons se déplace entre deux parois résistives planes et parallèles, perpendiculairement à des champs électrique E et magnétique B croisés.

Sur la figure, B est dirigé suivant la direction z, E suivant l'axe des x avec un sens tel que les électrons se déplacent vers les y positifs avec la vitesse $v_0 = E/B$. Les parois, planes et parallèles, sont en $x = d$ avec les constantes ε_1, μ_1 et σ_1 et $x = -d$ avec les constantes ε_2, μ_2 et σ_2.

Le faisceau remplit complètement l'espace d'interaction. On suppose les trajectoires rectilignes et l'on néglige les effets de la charge d'espace continue. Le faisceau est infiniment étendu dans la direction z et v_0 est constant dans l'espace de décharge.



On se limite aux cas des petits signaux. On suppose $\omega_r \gg |\omega - \Gamma v_0|$ et $\Omega_0 \ll \omega_r [\omega_r = eB/m, \Omega_0^2 = (e/m)(\rho_0/\varepsilon_0)]$, Γ est la constante de propagation des ondes. Sa partie imaginaire donne la valeur du gain ou de l'atténuation.

Les trajectoires non perturbées sont $x = \text{const.}\, y = v_0 t$.

Si toutes les quantités varient en $e^{j(\omega t - \Gamma y)}$, on peut écrire les équations de mouvement qui donneront les trajectoires perturbées, en introduisant un champ alternatif dérivant d'un potentiel scalaire qui doit vérifier l'équation de Poisson. On écrit d'autre part l'équation de conservation de l'électricité. On trouve alors un potentiel

$$\varphi = (\varphi_+ e^{\Gamma x} + \varphi_- e^{-\Gamma x})\, e^{j(\omega t - \Gamma y)}$$

qui conduit à une densité de charge d'espace alternative nulle et uniquement à une déformation du faisceau par variation de son épaisseur.

(1) CH. K. BIRDSALL and J. R. WHINNERY, *J. A. P.*, mars 1953, p. 314; CH. K. BIRDSALL, G. R. BREWER et A. V. HAEFF, *P. I. R. E.*, juillet 1953, p. 865.

Les champs entre les parois sont donnés par les équations de Maxwell.

Si l'on raccorde les champs suivant $x = d$ et $x = -d$ en remplaçant le faisceau déformé par un faisceau, supposé équivalent, non déformé mais doté d'une charge superficielle proportionnelle à la charge d'espace continue ρ_0 et à la perturbation δx, on obtient pour Γ une équation du deuxième degré qui donne comme solutions générales une onde amplifiée et une onde atténuée. Si on lève l'hypothèse $|\omega - \Gamma v_0| \ll \omega_r$, on a deux ondes supplémentaires dont les Γ sont réels.

L'expression de la partie imaginaire de Γ devient simple :

1° *Si les parois sont de même nature.* — On a en effet

$$(\omega - \Gamma v_0)^2 = \frac{\Omega_0^4 \operatorname{tgh} 2\Gamma d}{\omega_r^2} \frac{1}{(1 + K^2) \operatorname{tgh} 2\Gamma d + 2K},$$

où

$$K = \frac{k}{\sqrt{1 + \frac{v_0^2}{c^2} k \frac{\mu}{\mu_0}}} \qquad k = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - j \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0}.$$

On en tire facilement deux valeurs égales et de signe contraire pour la partie imaginaire γ de Γ

$$\gamma = \pm \frac{\Omega_0^2 \sqrt{\operatorname{tgh} 2\Gamma d}}{\omega_r v_0} f\left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right),$$

$f(\sigma/\varepsilon)$ est une fonction positive qui s'annule pour $\sigma = 0$ et σ infini avec un maximum pour une certaine valeur de $\operatorname{tg}\psi = \sigma/\omega\varepsilon$.

2° *Si une des parois est parfaitement conductrice.* — On trouve

$$\gamma = (\pm) \frac{\Omega_0^2 \operatorname{tgh}^2 2\Gamma d}{\omega_r v_0} g\left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)$$

$g(\sigma/\varepsilon)$ est une fonction positive, qui s'annule pour $\sigma = 0$ et σ infini et passe par un maximum pour une certaine valeur de $\operatorname{tg}\psi$.

Dans ce cas on ne trouve qu'une onde. Le signe + correspond au cas où la paroi en $x = -d$ est conductrice; il y a alors amplification. Le signe — correspond au cas où la paroi en $x = d$ est conductrice; il y a alors atténuation.

SPECTROSCOPIE. — *Étude des raies d'absorption de lames de* Cu_2O *et de* HgI_2 *aux très basses températures.* Note de M. **Serge Nikitine**, Mme **Lucienne Couture**, MM. **Manuel Sieskind** et **Guy Perny**, présentée par M. Jean Cabannes.

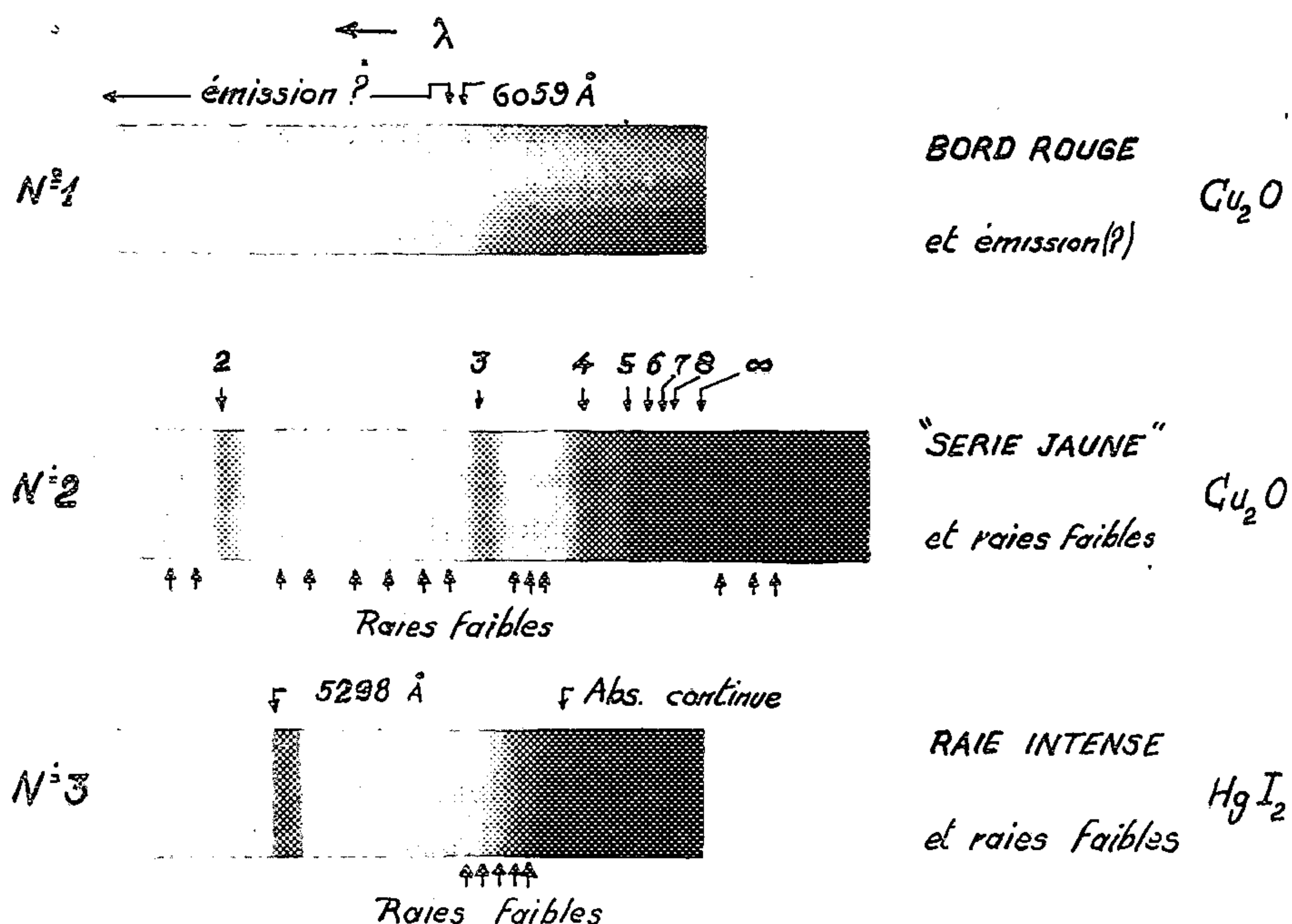
Étude aux températures de l'ébullition de He et de H_2. Observation d'un déplacement des raies d'absorption de la « série jaune » de Cu_2O vers les courtes longueurs d'onde. La « série rouge » semble masquée par une forte luminescence. Observation d'une raie intense et d'un spectre continu de longueurs d'onde plus courtes pour HgI_2.

Nous avons étudié les raies d'absorption de Cu_2O et HgI_2 aux températures de l'hélium et de l'hydrogène liquides (Laboratoire Aimé-Cotton, Bellevue). Les lames étaient plongées dans l'un des liquides en ébullition.

1. *Étude de* Cu_2O. — La lame de Cu_2O étudiée, permettait d'observer à la température de l'azote liquide deux bords d'absorption à $\lambda(R) \simeq 6087$ Å [limite de la série rouge (S. R.) (1), (2)] et $\lambda'(R) \simeq 6170$ Å (2), les raies de la « série jaune » (S. J.) et une raie large de la « série verte » (S. V.).

Aux basses températures, on observe les particularités suivantes :

a. Seule la limite de la S. R. est observée. Elle est bordée par une émission ou une lacune de l'absorption (spectre n° 1).



b. La limite de la S. R., la S. J. et la raie verte sont déplacées vers les courtes longueurs d'onde par rapport à leur position à la température de l'azote liquide. La raie verte reste large pour la lame en question. Les valeurs des longueurs d'onde des raies observées sont données ci-après à différentes températures (3).

(1) S. NIKITINE, G. PERNY et M. SIESKIND, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 67 et *Bull. Soc. Fr. Phys.*, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(2) S. NIKITINE, G. PERNY et M. SIESKIND (sous presse).

(3) Il subsiste une certaine incertitude sur la détermination des longueurs d'onde de ces raies à cause de leurs largeurs et dissymétrie. Elle est un peu supérieure à 1,5 Å pour les raies $n = 2$ et $n = 3$, mais inférieure à 1 Å pour les autres. Elle est plus importante pour le bord de la « série rouge ». Nous y reviendrons ultérieurement.

	dans N_2 en ébullition (Å).	dans H_2 en ébullition (Å).	dans He en ébullition (Å).
	Série jaune.		
$n=2$........	5792	5772	5770,6
$n=3$........	5756	5736,5	5735,2
$n=4$........	5745	5722,7	5722,4
$n=5$........	5737	5714,7	5716
$n=\infty$	5727	5705,4	–
	Raie verte.		
$n=2$........	5495	5468	–
	Bord de la « série rouge » et de l'émission.		
$n=\infty$	6087	6059	6057

c. La « série jaune » (spectre n° 2) peut être représentée d'une façon assez satisfaisante par les formules hydrogénoïdes :

$$\nu_n(j) = 17\,527 - \frac{808}{n^2}\,\text{cm}^{-1} \qquad \text{(dans } H_2 \text{ en ébullition)},$$

$$\nu_n(j) = 17\,525 - \frac{780}{n^2}\,\text{cm}^{-1} \qquad \text{(dans He en ébullition)}.$$

Par rapport à la formule que nous avions établie pour la température de l'ébullition de l'azote, seul le premier terme est modifié sensiblement. Le deuxième terme change peu ([4]) (808 et 780 au lieu de 795 cm^{-1}).

Nos résultats sont décalés systématiquement vers les courtes longueurs d'onde d'environ 6 Å par rapport aux résultats qui viennent d'être publiés par Gross ([5]). Étant donné le sens du déplacement des raies avec la température et celui de la différence trouvée, on peut se demander si la définition de la température des lames dans les expériences de Gross était aussi rigoureuse que dans les nôtres.

d. Une étude plus détaillée du spectre de Cu_2O semble indiquer (même à la température de l'azote liquide) la présence de nombreuses raies faibles non hydrogénoïdes. Certaines raies jaunes semblent comporter une structure fine. Nous y reviendrons dans une prochaine Note ([2]).

2. *Étude de* HgI_2. — Nous avons également étudié l'absorption de HgI_2 à la température de H_2 en ébullition (spectre n° 3). On observe avec la lame utilisée une raie intense de longueur d'onde $\lambda \simeq 5298$ Å et une absorption continue de plus courte longueur d'onde. Le bord de cette absorption semble également comporter des raies faibles.

([4]) Dans notre Note précédente ([1]) une impression défectueuse fait apparaître 705 au lieu de 795 cm^{-1} pour le deuxième coefficient.

([5]) E. F. Gross, B. P. Zakhartchenia et N. M. Reinoff, *Doklaky*, *U. R. S. S.*, 92, 1953, p. 265. *Voir* aussi les publications précédentes de Gross et coll.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Fluorescence de monocristaux aux basses températures*. IV. *Benzophénone*. Note de MM. **Paul Pesteil** et **Marc Barbaron**, présentée par M. Jean Cabannes.

La phosphorescence du cristal de benzophénone, faible et bleue à 293° K, devient intense et verte à 14° K; les bandes deviennent fines. L'analyse de la structure du spectre *vert* fait apparaître principalement des vibrations du noyau benzénique normales à son plan ($C_\perp$ et $H_\perp$).

La phosphorescence de la benzophénone a été étudiée par Mac Clure (1) qui a trouvé une durée de vie voisine de 1/100e de seconde et par Ferguson et Tinson (2); ces auteurs ont montré que la phosphorescence vire du bleu au vert lorsque la concentration dans l'éther de pétrole passe de 10^{-4} à 10^{-2}. L'un de nous (3) a indiqué que la lumière émise par le cristal pur à 293° K est bleue, malgré la concentration élevée de la substance dans cet état; l'espacement des cinq bandes de phosphorescence est voisin de 1650 cm^{-1}, mais l'étude précise de la structure vibrationnelle est rendue impossible par leur largeur. Nous avons entrepris l'étude de l'émission du monocristal de benzophénone à 14° K, afin de profiter de la résolution qui accompagne généralement un tel abaissement de température (4).

L'abaissement de la température du cristal provoque le même phénomène que l'augmentation de concentration des solutions : la lumière émise vire au vert, avec un rendement au moins cent fois supérieur à celui du cristal à la température ordinaire. L'analyse spectrale montre qu'il existe deux spectres, dont les origines semblent identiques. Nous avons schématisé les transitions vibrationnelles sur le diagramme ci-après ; le *bleu*, à droite; le *vert*, à gauche.

1° *Spectre bleu*. — Il est peu intense; la bande correspondant à la transition électronique pure (non figurée sur le diagramme) est située à 23 994 cm^{-1}. On trouve quelques rares bandes fines qui font intervenir les fréquences de vibration 564, 947, 1 457 et surtout 1 660 cm^{-1} (5) (vibration de C=O); la transition est bien du type $n \rightarrow \pi$.

2° *Spectre vert*. — Les bandes sont fines et très serrées (nous en avons dénombré plus de cent) et généralement très intenses. Afin de retrouver les fréquences de vibration indiquées par Nedungadi (5), on doit considérer comme origine de ce spectre une bande très faible (en pointillé sur le diagramme) située à 22 503 cm^{-1}, c'est-à-dire distante de 1 491 cm^{-1} de la transition

(1) *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 829.

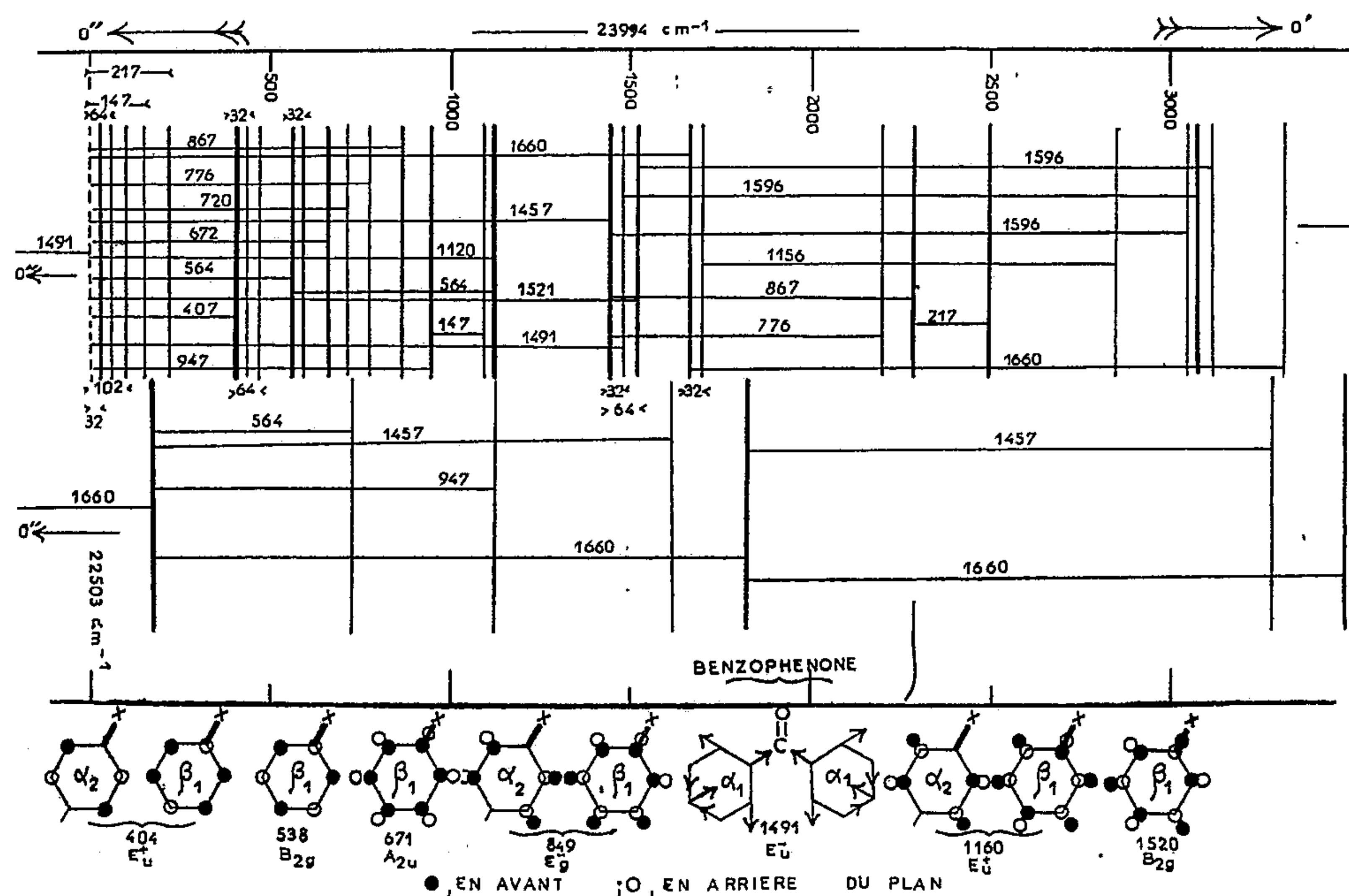
(2) *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3083.

(3) L. et P. Pesteil, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 226.

(4) M. Barbaron et P. Pesteil, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1763; 237, 1953, p. 884; 238, 1954, p. 1400; *J. de Phys.*, 15, 1954, p. 92.

(5) Nedungadi, *Proc. Ind. Acad.*, 1940, p. 161.

électronique pure du spectre *bleu*. Cette fréquence existe dans les spectres Raman et I.R de la benzophénone; c'est une vibration des noyaux benzéniques, dérivant probablement de la vibration 1485 cm^{-1} (E_u^-) du benzène (*voir* le schéma de quelques vibrations du benzène à droite du diagramme).



La structure vibrationnelle fait apparaître des fréquences très voisines de celles des six vibrations $C_\perp$ et $H_\perp$ du benzène : 404(E_u^+), 538(B_{2g}), 671 (A_{2u}), 849(E_g^-), 1160(E_u^+) et 1520(B_{2g}) qui deviennent ici respectivement : 407, 564, 672, 867, 1120 et 1521. Ces mouvements de déformation hors du plan jouent donc un rôle important dans l'apparition du spectre *vert*. Nous avons trouvé aussi les fréquences externes 32, 64, 102 cm^{-1} et les fréquences 147 et 217 cm^{-1}.

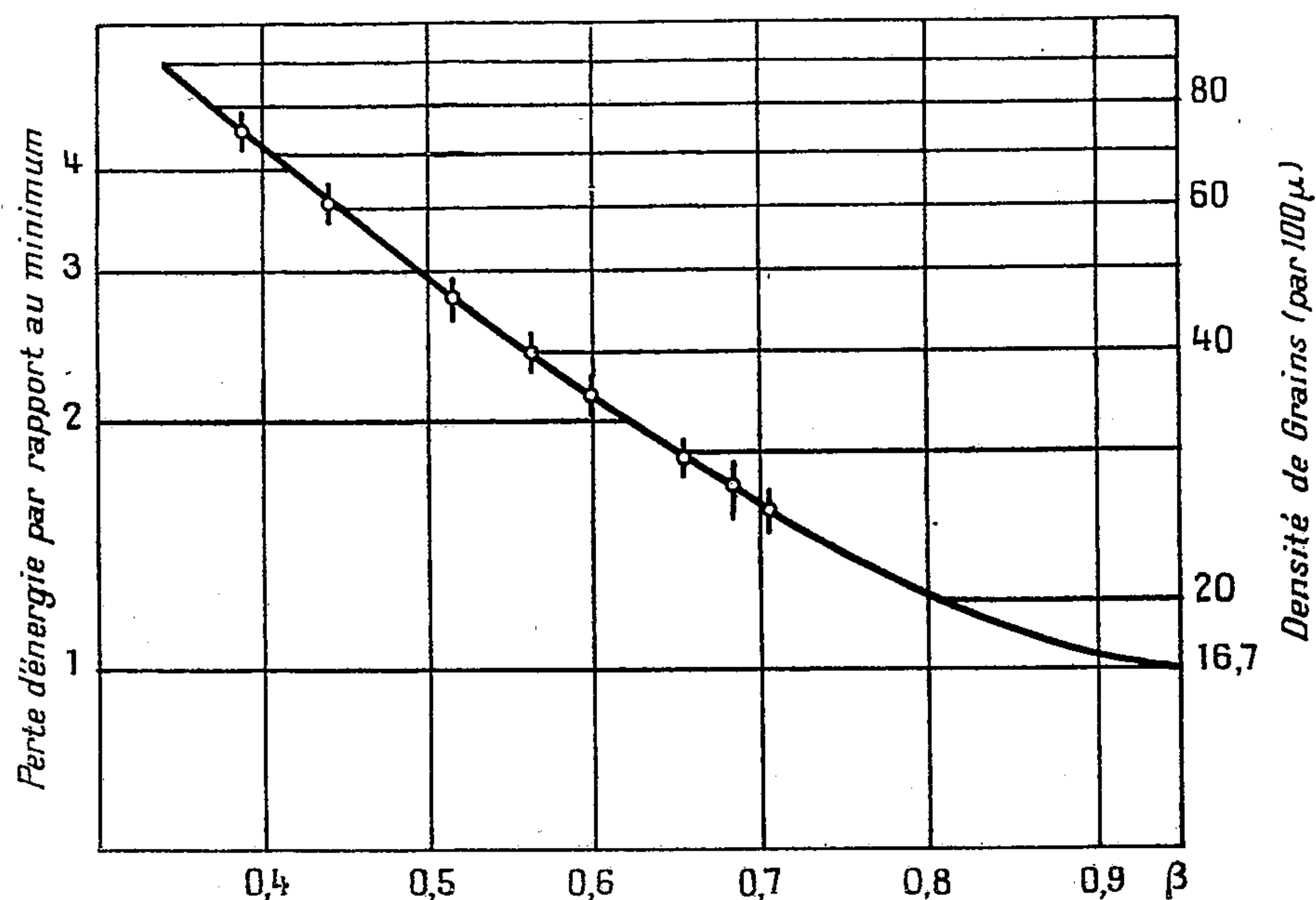
Pour conclure, nous pouvons dire que la transition électronique $n \rightarrow \pi$ est unique, située à 23994 cm^{-1}; elle est accompagnée de la vibration de $C=O$. Dans certaines conditions (concentration élevée des solutions ou basse température du cristal) la vibration du benzène 1491 cm^{-1} semble induire une nouvelle transition, où les vibrations $C_\perp$ et $H_\perp$ jouent un grand rôle.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Mesure par comptage des grains des masses de particules chargées enregistrées dans les émulsions sans support.* Note (*) de M. **Tchang-Fong Hoang**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Nous avons examiné l'ionisation des particules dans des émulsions

(*) Séance du 26 avril 1954.

Ilford G_5 600 μ sans support de la série 22 du vol international de Sardaigne 1953. Les particules choisies pour cette étude sont 20 mésons π ayant chacun un parcours restant de plus de 2 cm et une inclinaison inférieure à 20 %. Le comptage de grains a été effectué sur chaque trace à des parcours R = 3130, 5350, 10100, 15000, 20000, 30000, 40000 et 50000 μ, avec des cellules de comptage inégales ($R - \Delta R_1$, $R + \Delta R_2$) telles qu'il y ait autant de grains dans ΔR_1 que dans ΔR_2 et que le nombre total de grains comptés soit suffisamment grand (> 1500) afin que les fluctuations sur la densité de grains g ainsi mesurée ne dépasse pas 3 %.



Les résultats des mesures montrent que les différentes valeurs de g se groupent autour d'une courbe moyenne avec une dispersion de l'ordre de 6 %. Pour comparer la densité de grains avec la perte d'énergie nous avons porté sur la figure 1 les valeurs moyennes de g en fonction de la vitesse β de la particule calculée d'après la relation empirique de parcours-énergie : $E/M = a(R/M)^b$, M = 139,2 MeV étant l'énergie au repos de π, R le parcours restant en μ, et $a = 1,46.10^{-2}$, $b = 0,568$ (1), sur la figure a été tracée la courbe théorique de Bethe-Bloch donnant la perte d'énergie dE/dR dans le cas de BrAg (2).

En prenant pour minimum d'ionisation 16,7 grains par 100 μ, cette valeur est en bon accord avec celle déduite de l'ionisation correspondant au plateau 18,5 grains par 100 μ que nous avons déterminée au moyen des traces très énergiques de la présente série d'émulsions.

(1) VIGNERON, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 145.
(2) TREMBLEY, *Thèse*, Paris, 1953.

Il s'ensuit que pour β compris entre 0,39 (E/M = 0,086) et 0,71 (E/M = 0,413) il y a proportionnalité entre la densité de grains et la perte d'énergie, ce qui nous permet de poser

$$g = \lambda \frac{dE}{dR} + \mu.$$

Les coefficients λ et μ peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés, nous avons trouvé

$$\lambda = 12,90 \pm 0,02 \qquad \text{et} \qquad \mu = 3,44 \pm 0,16$$

Au moyen de cette relation et de $E/M = a(R/M)^b$ nous pouvons estimer la masse d'une particule en mesurant la densité de grains g le long de son parcours R. En admettant que les fluctuations de g par rapport à la moyenne suivent une loi de distribution de Gauss, nous pouvons appliquer la méthode du maximum de vraisemblance pour estimer la masse M de la particule (en MeV)

$$M^{(1-b)} = \frac{1}{\lambda ab} \frac{\sum \frac{g_i - \mu}{R_i^{(1-b)}}}{\sum \frac{1}{R_i^{2(1-b)}}}, \qquad \text{avec} \quad \sigma_{ML} = \frac{\lambda ab(1-b)}{M^b} \sqrt{\sum \frac{1}{R_i^{2(1-b)}}}.$$

Avec les 20 π d'étalonnage nous avons trouvé pour leur masse moyenne

$$M = 276,5 \pm 16,5 \; m_e;$$

où 16,5 étant la moyenne quadratique des écarts de M par rapport à la moyenne, cet écart est du même ordre que l'écart type σ_{ML} évalué d'après l'expression précédente. D'autre part la moyenne quadratique des écarts de M par rapport à la vraie valeur de la masse (273 m_e) (test de cohérence interne) est de 17,1, on en déduit une dispersion de l'étalonnage d'environ 6 %.

Nous avons appliqué cette méthode à la mesure des masses de quelques mésons lourds. Les valeurs obtenues pour 3τ et K_P 14 sont :

$$\tau_1 = 980 \pm 84; \qquad \tau_2 = 920 \pm 80; \qquad \tau_3 = 940 \pm 80;$$
$$K_P 14 = 1050 \pm 100.$$

Les erreurs indiquées contiennent l'erreur de mesure σ_{ML} ainsi que l'erreur de l'étalonnage (6 %). Ces valeurs sont très comparables avec celles que donnent les méthodes de photométrie et de lacunes ([3]).

([3]) T. F. Hoang, L. Jauneau, G. Kayas, L. Leprince-Ringuet, D. Morellet, A. Orkin-Lecourtois et J. Tremblay, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1633.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Détermination de masses dans les plaques photographiques au moyen de mesures photométriques de l'ionisation.* Note (*) de MM. **Claude Mabboux** et **Daniel Morellet**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

La mesure photométrique de l'ionisation d'une trace de particule en fonction de son parcours restant fournit un moyen de déterminer sa masse (1), (3), (4).

Appareil de mesure. — L'appareil utilisé est une version améliorée de celui que nous avons décrit antérieurement (2), (3), (4). Il est basé sur le même principe, de ne déplacer que l'image de la fente dans le plan de l'émulsion.

Nous avons signalé (4) que pour ce type de photomètre à fente-image très fine (0,15 μ), le réglage du parallélisme entre la fente et la trace doit être aussi parfait et souple que possible. A cet effet, nous avons introduit entre le prisme de balayage et l'oculaire un prisme de Wollaston d'axe vertical. Quand ce prisme tourne de l'angle α autour de son axe, la fente-image tourne alors de 2α autour de l'axe optique.

Principe de mesure [*Voir* les notations dans la référence (3)]. — Soit H la hauteur de l'impulsion carrée de balayage et h la hauteur du profil de noircissement d'une trace. h/H est directement liée au noircissement de la trace. La hauteur h « lue » est soumise à deux corrections standards. L'une (correction de profondeur) qui tient compte de la profondeur p du point de mesure au sein de l'émulsion est une fonction linéaire de P. L'autre (correction de pente) qui tient compte de l'inclinaison θ de la trace au point de mesure est égale à $\operatorname{tg}\theta$ pour $\operatorname{tg}\theta \leqq 10\,\%$.

Méthode d'estimation d'une masse. — A même β, deux particules ont même ionisation. Leurs parcours restant respectifs sont alors liés aux masses correspondantes par $R_1/R_2 = M_1/M_2 = k$ (même β).

Il en découle immédiatement qu'à chaque mesure h d'une particule M_2 on peut associer une valeur de k pourvu que l'on dispose d'une particule de référence (expérimentale) M_1. La courbe de référence M_1 est obtenue par une moyenne sur des particules connues de même espèce (protons).

On peut combiner statistiquement (4) les valeurs de k correspondant à chaque mesure opérée sur la particule inconnue, on obtient ainsi la meilleure estimation de k, soit $\hat{k}$

Test de sensibilité sur 35 protons. — Nous avons systématiquement étudié 35 protons afin de déterminer la précision de la méthode ainsi que la validité

(*) Séance du 26 avril 1954.

(1) K. Kristiansson, *Phil. Mag.*, 42, 268, 1953.

(2) G. Kayas et D. Morellet, *Comptes rendus*, 234, 1957, p. 1359.

(3) G. Kayas et D. Morellet, *J. Phys. Rad.*, 14, n° 6, 1953, p. 353.

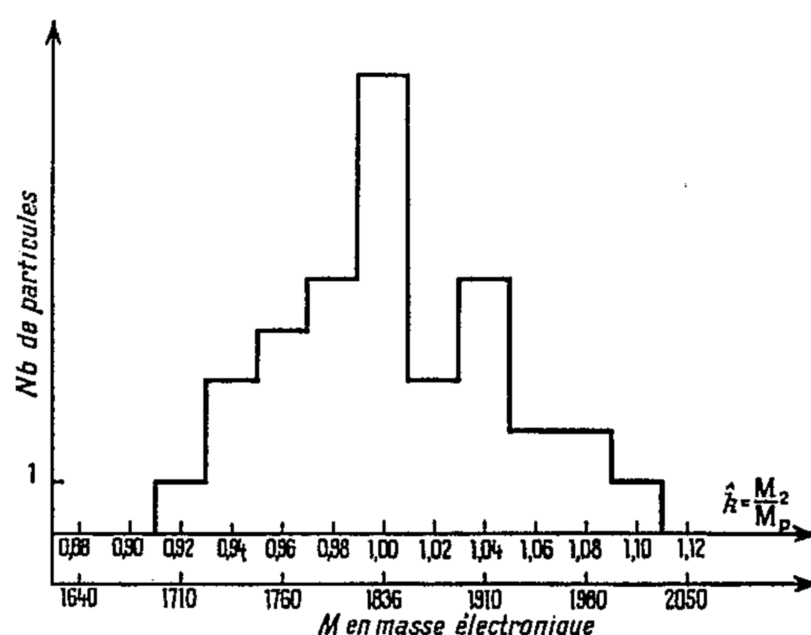
(4) D. Morellet, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1953.

des corrections employées. Ces particules présentent des parcours de 7 500 à 10 000 μ et des pentes comprises entre 0 et 11 % et sont distribuées dans toute l'épaisseur de l'émulsion.

Le schéma de mesure est le suivant jusqu'à 5 000 μ tous les 50 μ à partir de 5 000 μ tous les 100 μ, soit au total 150 mesures pour 10 000 μ de parcours.

En comparant chaque proton à la courbe moyenne totale, on obtient les résultats reproduits dans la figure 1.

L'écart-type associé à cette distribution est 110 m_e, soit $\Delta M_1/M_1 = 6\ \%$.



ESTIMATION D'UNE MASSE VOISINE DE 1000 m_e. — *a. Schéma de mesure.* — Pour de telles particules on a $M_1/M_2 \cong 2$ par suite pour chaque valeur de h on a

$$\frac{R_1}{R_2} \cong 2.$$

Le parcours de comparaison de la particule 2 à la particule 1 (proton) sera de 5 000 μ seulement.

Afin d'obtenir sur ce parcours la même information statistique que celle fournie par la particule de référence, nous faisons des mesures deux fois plus serrées, ce qui est possible puisque la fente image ne mesure que 23 μ de long.

b. Erreurs sur l'estimation de la masse. — Ces erreurs sont de trois types :

1° Des erreurs de mesures (précision de la méthode) : on peut considérer que l'on a $\Delta M_1/M_1 = \Delta M_2/M_2 = 6\ \%$.

2° Une erreur du fait que la particule de référence n'est pas parfaitement déterminée mais seulement estimée au moyen d'un nombre fini de protons. La distribution de N protons nous fournit la variance sur la moyenne soit $\sigma^2_{\text{réf}}$.

$$\sigma^2_{\text{réf}} = \frac{\sigma^2_{\text{mes}}}{n} \qquad (n = \text{nombre de particules utilisées}).$$

3° Une erreur statistique du fait que la population d'estimation de la masse ne contient que 150 individus environ. Cette variance est [3]

$$\sigma^2_{\hat{k}} = \frac{1}{N}\left[\frac{\Sigma R_1^2}{\Sigma R_2^2} - \hat{k}^2\right], \qquad \text{avec} \quad \hat{k} = \frac{\Sigma R_1 R_2}{\Sigma R_2^2} \qquad \text{et} \quad N = \text{nombre de mesures}.$$

Le calcul rigoureux de combinaison de ces erreurs conduit à l'addition simple des deux premières variances. La troisième variance beaucoup plus petite que les deux autres peut être négligée en première approximation. On a donc $\sigma^2_{\text{total}} = \sigma^2_{\text{mes}} + \sigma^2_{\text{ref}}$.

Habituellement, on utilise environ 10 protons de référence choisis pour des raisons de prudence dans le voisinage de la trace à mesurer.

Ainsi une trace de 5 000 μ correspondant à une particule de masse voisine de 1 000 m_e permet une estimation de la masse à 7 % près (un écart-type).

Cette précision a été contrôlée sur plusieurs mésons dont la masse est bien connue (mésons τ).

La méthode photométrique correctement appliquée à des traces de parcours moyen permet donc des estimations de masse entachées d'erreurs relativement petites. Des résultats sur plusieurs mésons lourds seront publiés ultérieurement.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la convergence du faisceau dans un accélérateur à ondes stationnaires.* Note (*) de M. **Jacques Pottier**, présentée par M. Francis Perrin.

On peut utiliser les effets de second ordre dus à l'existence dans une telle machine de régions alternativement focalisantes et défocalisantes pour vérifier simultanément les conditions de convergence et de stabilité de phase du faisceau ionique.

1. Dans certains types d'accélérateurs linéaires, en particulier ceux qui utilisent des tubes de glissement, on observe de brusques variations du champ. Il en résulte des convergences et des divergences alternées du faisceau dont l'effet résultant peut être focalisant.

Des calculs ont été conduits ([1]), ([2]) en écrivant que la convergence totale du système est la somme des convergences élémentaires, ce qui revient, en analogie optique, à négliger l'interstice des lentilles. Cette approximation n'est donc valable que si les distances focales sont beaucoup plus grandes que la longueur de la machine. En particulier, elle ne s'applique pas aux premières sections de la machine où les distances focales sont faibles. On tiendra compte ici de l'interstice.

2. Soit Oz l'axe de la machine. La composante longitudinale du champ électrique paraxial est de la forme $E_z = f(z) \cos \omega t$ où $f(z)$ représente une fonction de z pratiquement constante à l'intérieur d'un intervalle d'accélération s'étendant de $z = -l$ à $z = +l$ et nulle à l'extérieur.

(*) Séance du 21 avril 1954.

([1]) J. P. Blewett, *Phys. Rev.*, 88, n° 5, 1952, p. 1197-1199.

([2]) M.-Y. Bernard, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 675.

En approximation non relativiste, la composante radiale du champ est $E_r = -(r/2)\partial Ez/\partial z$ et on négligera l'effet sur la particule du champ magnétique B_θ qui est focalisant, en se plaçant ainsi dans des conditions plus défavorables que les conditions réelles.

Une particule de charge e de masse m en franchissant cet intervalle traverse en $z = -l$ une discontinuité dn champ longitudinal $(\Delta E_z)_1$ alors qu'elle est animée de la vitesse v_1 et en $z = +l$ une discontinuité $(\Delta E_z)_2$, sa vitesse étant v_2.

Si $\mathbf{E}_z$ est la valeur crête du champ, φ_1 et φ_2 sa phase en $z = -l$ et en $z = +l$, $(\Delta E_z)_1 = \mathbf{E}_z \cos \varphi_1$ et $(\Delta E_z)_2 = \mathbf{E}_z \cos \varphi_2$.

Les percussions subies en $z = -l$ et $z = +l$ équivalent au passage à travers des lentilles minces, séparées par la distance $2l$, de convergences respectives $1/f_1 = (e/2m)\,\mathbf{E}_z(\cos \varphi_1/v_1^2)$ et $1/f_2 = (e/2m)\,\mathbf{E}_z(\cos \varphi_2/v_2^2)$.

On peut négliger la courbure de la trajectoire en dehors des discontinuités du champ, de même qu'on la néglige en optique électronique en champs statiques.

3. Pour déterminer les conditions de stabilité simultanée de la phase de la particule et de la convergence radiale on pose $\varphi_1 = \varphi_0 - \theta$ et $\varphi_2 = \varphi_0 + \theta$; la phase sera stable au voisinage de φ_0 si $-(\pi/2) < \varphi_0 < 0$.

Soit V l'énergie de la particule en électron volt, liée à la vitesse v par la relation $(1/2)\, mv^2 = e\mathrm{V}$. Les énergies de la particule en $z = -l$ et $z = +l$ sont alors respectivement $\mathrm{V} - \Delta\mathrm{V}$ et $\mathrm{V} + \Delta\mathrm{V}$ où, si θ est petit, $\Delta\mathrm{V} \simeq l \cos \varphi_0 \mathbf{E}_z$. Les convergences peuvent alors s'écrire

$$\frac{1}{f_1} \simeq \frac{\mathbf{E}_z}{4\mathrm{V}}\left(1 + \frac{\Delta\mathrm{V}}{\mathrm{V}}\right)(\cos\varphi_0 \cos\theta - \sin\varphi_0 \sin\theta)$$

et

$$\frac{1}{f_2} \simeq -\frac{\mathbf{E}_z}{4\mathrm{V}}\left(1 - \frac{\Delta\mathrm{V}}{\mathrm{V}}\right)(\cos\varphi_0 \cos\theta + \sin\varphi_0 \sin\theta).$$

La condition de convergence radiale est alors $(1/f_1) + (1/f_2) - (4l/f_1 f_2) > 0$.

On a effectué le calcul pour $\varphi_0 = -30°$, ce qui correspond à une stabilité de phase acceptable et à une utilisation correcte de la puissance fournie à la machine, les ions étant soumis à un champ voisin du maximum théorique. On doit alors avoir

$$\frac{\Delta\mathrm{V}}{\mathrm{V}} > 0{,}14 \qquad \text{pour} \quad \theta = 30°,$$

$$\frac{\Delta\mathrm{V}}{\mathrm{V}} > 0{,}089 \qquad \text{pour} \quad \theta = 20°,$$

$$\frac{\Delta\mathrm{V}}{\mathrm{V}} > 0{,}041 \qquad \text{pour} \quad \theta = 10°.$$

Si l'on se fixe un gain maximum d'énergie ΔV de 700 KeV par intervalle d'accélération, par exemple, le système peut rester focalisant jusqu'à des

énergies comprises entre 5 et 17 MeV, selon la valeur de θ choisie, c'est-à-dire selon l'impédance linéaire efficace adoptée pour la machine.

4. L'ensemble des intervalles d'accélération séparés par leurs tubes de glissement doit être à son tour convergent. La distance entre deux foyers images et objets successifs doit donc être inférieure à $\pm(F_1+F_2)$, F_1 et F_2 étant les distances focales de deux intervalles d'accélération successifs, définies par $1/F=(1/f_1)+(1/f_2)-(4l/f_1f_2)$.

Cette condition est très largement vérifiée dans les cas usuels.

Par exemple, pour $\Delta V/V=0{,}07$ et $E_s=0{,}1$ MV/cm on a toujours $F>F_{min}$ où $F_{min}\simeq 220\,V_{MeV}$. La distance entre deux intervalles d'accélération est, d'autre part, $L=\beta\lambda$, λ étant la longueur d'onde du champ accélérateur en espace libre et $\beta=V/c$ étant le rapport de la vitesse de la particule à celle de la lumière.

On peut alors dresser le tableau suivant :

V_{MeV}....	0,5	1	2	5	10	20
L.......	4,8	6,75	9,75	15	21	30
F_{min}.....	110	220	440	1100	2200	4400

On a toujours $L\ll F_{min}$. Le système est donc convergent.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur une nouvelle cause de contraste des images obtenues avec un microscope protonique.* Note (*) de MM. **Paul Chanson** et **Claude Magnan**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le rôle des pertes et captures d'électrons par un faisceau protonique de 40 keV au passage d'objets de 5 mμ d'épaisseur est étudié. Il est trouvé que ce phénomène, propre à l'optique ionique, entraîne un contraste notable dans les images de microscopie protonique.

Dans une récente Note (1) nous avons étudié le rôle de la diffusion dans l'obtention du contraste des images obtenues en microscopie protonique. Une analyse plus détaillée de l'interaction des protons avec les objets observés fait apparaître une nouvelle cause de contraste en faveur de ce mode d'observation. Cela résulte du phénomène de captures et de pertes successives d'électrons par les protons à la traversée des objets observés. Ce phénomène qui est particulièrement important dans le domaine d'énergie employé en microscopie protonique, ne se présente pas en optique électronique.

La théorie de la capture et de la perte des électrons par les protons a été discutée par N. Bohr (2). On trouvera un examen détaillé des expériences sur

(*) Séance du 26 avril 1954.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1701.

(2) *Kgl Danske Videnskab. Selskab, Mat. fys. Medd.*, 18, 1948, p. 8.

ce sujet dans les travaux de T. A. Hall (³), qui a mesuré le rapport des sections efficaces de perte et de capture des protons de 20 à 400 keV à la traversée de minces feuilles de métal. Pour le passage des protons à travers les éléments légers hydrogène et air, Segré (⁴) donne le graphique des sections efficaces de capture et de perte d'électrons entre 20 et 150 keV.

On constate que ces sections efficaces sont grandes, de l'ordre de 10^{-16} cm² et varient dans les limites suivantes, de manière pratiquement linéaire :

Dans l'air les sections efficaces de capture et de perte sont égales pour 20 keV ($2,5.10^{-16}$ cm²); à 120 keV la section de capture (3.10^{-17} cm²) devient beaucoup plus faible que la section de perte (2.10^{-16} cm²).

Pour l'hydrogène les sections efficaces sont un peu plus faibles et sont égales pour 50 keV (7.10^{-17} cm²) et décroissent plus rapidement encore avec l'énergie.

Pour la tension d'utilisation du microscope protonique (40 keV) que nous employons actuellement, le tableau suivant donne les sections efficaces de capture σ_c et de perte σ_p et les libres parcours moyens correspondants x_0 dans des objets organiques de densité 1, dont la composition est voisine d'un mélange d'atomes d'hydrogène et d'atomes de nombres atomiques voisins de ceux de l'air.

	σ_p (cm²).	$(x_0)_p$ (mμ).	σ_c (cm²).	$(x_0)_c$ (mμ).
Air	$2,25.10^{-16}$	1	$1,6.10^{-16}$	1,55
Hydrogène	$0,8.10^{-16}$	2,2	10^{-16}	1,8

On constate, dans le tableau, que les libres parcours moyens de perte et de capture sont de l'ordre du millimicron et que, par suite, pour des objets d'une épaisseur de 5 mμ par exemple, le raisonnement suivant est valable. Si, sur N_0 protons arrivant sur l'objet, $N_0 - N$ sortent à l'état neutre, après des pertes et des captures d'électrons successives, l'effet de constraste est $C = (N_0 - N)/N_0$.

Le nombre de protons qui traversent l'objet est proportionnel à σ_p. Le nombre de protons, qui sortent sous formes d'atomes neutres $N_0 - N$, est proportionnel à σ_c. On obtient donc pour le contraste $C = (N_0 - N)/N_0 = \sigma_c/(\sigma_p + \sigma_c)$. Ceci donne pour des substances de nombre atomique voisin de 7 (O, C, N) un contraste

$$\boxed{C = 0,41.}$$

La présence d'hydrogène dans les substances organiques ne peut qu'augmenter ce contraste puisque pour l'hydrogène pur on trouve

$$\boxed{C = 0,55.}$$

(³) *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 504.
(⁴) *Experimental Nuclear Physics*, I, p. 192, Wiley Ed. New York.

En résumé, l'analyse des divers types d'interaction des protons avec les atomes de l'objet conduit dans l'ensemble à l'obtention d'un constraste beaucoup plus favorable avec l'emploi des protons pour des objets organiques de très faibles épaisseurs. En effet la diffusion élastique conduit déjà à elle seule à un constraste appréciable pour des objets de 5 mμ et l'effet de perte et de capture de charge ne peut qu'être favorable à l'obtention d'un contraste plus grand encore.

Il semble donc que la microscopie protonique permette l'observation d'objets de faible nombre atomique sans qu'il soit nécessaire de recourir à la technique de l'ombrage métallique (ombrage à l'or) qui est indispensable pour obtenir de très belles images contrastées en microscopie électronique.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la réalisation d'une technique de Monte-Carlo pour étudier le passage des nucléons de grande énergie à travers les noyaux.* Note de MM. **Pierre Cüer** et **Jean Combe**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a mis au point une machine de Monte-Carlo complétée par une représentation mécanique spatiale du noyau pour étudier séparément et rigoureusement la traversée des protons de 340 MeV dans les noyaux légers et lourds de l'émulsion sensible. Quelques paramètres comme le libre parcours moyen dans la matière nucléaire et la distribution des moments dans les noyaux sont encore mal définis expérimentalement.

Nous avons utilisé une machine de Monte-Carlo ([1]) pour interpréter les résultats expérimentaux (distribution en énergie, angulaire, des nucléons énergiques sortant des étoiles; nature de ces nucléons, etc.) obtenus pendant quelques années ([2]) avec les étoiles produites dans des plaques G5 épaisses par des protons de 340 MeV ([3]). La méthode choc après choc introduite par Goldberger ([4]) (pour des neutrons incidents de 90 MeV) a été utilisée en approximation plane par Bernardini ([4]) (pour des protons incidents de 400 MeV). Elle est reprise ici avec une technique différente plus détaillée et plus rigoureuse et est poursuivie dans l'espace. De plus, elle est appliquée séparément à l'étude des noyaux lourds et des noyaux légers de l'émulsion. Le passage du proton incident dans un noyau lourd se fait suivant certaines lois que nous cherchons à préciser, dont la validité sera reconnue par une comparaison détaillée avec les résultats expérimentaux. Le noyau est supposé renfermer un gaz de nucléons (gaz de Fermi). Les paramètres qui déterminent ce passage sont les suivants : *a*. Libre parcours moyen expérimental λ_e dans la matière nucléaire. λ_e peut

([1]) C. R. Wilson, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 261.

([2]) P. Cüer et J. Combe, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 82; *J. de Phys. et le Radium*, 13, 1952, p. 77-78 S.

([3]) Exposées au synchro-cyclotron de Berkeley par M. Barkas.

([4]) *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1269; *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1017.

être exprimé de deux façons indépendantes en fonction de grandeurs connues expérimentalement : (A) $\sigma_i/\sigma_0 = 1 - [1 - (1 + d/\lambda_e)(\exp - d/\lambda_e)]/1/2\,(d/\lambda_e)^2$ (absorption) ou (B) $\lambda_e = 1/N\bar{\sigma} = \lambda_{th}/\alpha$ avec $\bar{\sigma} = \alpha[A\sigma_{n-p} + (A - Z)\sigma_{p-n}]/A$. (chocs libres + Pauli). σ_i et σ_0 sections efficace inélastique et géométrique; d, diamètre du noyau. N, nombre de nucléons par centimètre cube; σ_{p-p} et σ_{p-n}, sections efficaces $p-p$ et $p-n$ libres; A, nombre atomique; Z, nombre de protons; α, facteur qui tient compte de l'effet du principe de Pauli. λ_e est fonction de l'énergie E pour un rayon R donné. On choisira R de façon à obtenir la même valeur de λ_e par les formules (A) et (B). Aux basses énergies (E $\sim$ 90 MeV) la valeur de R pour Cu par exemple (dont les valeurs de σ_T en fonction de E sont bien connues expérimentalement) est $\sim 1,42\,A^{1/3}.10^{-13}$ cm. Aux énergies plus élevées ($\sim$ 300 MeV) une difficulté apparaît. Si l'on utilise la valeur expérimentale ([5]) $\sigma_i/\sigma_T = 0,5$ (σ_T section totale), (A) et (B) ne donnent la même valeur de λ_e que pour $R \sim 1,2\,A^{1/3}.10^{-13}$ cm. Si l'on prend la valeur $\sigma_i/\sigma_T = 0,6$ calculée par le « modèle optique » ([6]), ([7]), il faut donner à R la valeur $1,42\,A^{1/3}.10^{-13}$ cm. *b*. La nature du nucléon choqué qui est liée au rapport $\sigma_{p-p}/\sigma_{p-n}$ et qui varie avec l'énergie incidente. Les valeurs expérimentales sont suffisamment connues actuellement pour abandonner les approximations contenues dans les calculs ([4]). *c*. Une distribution des moments des nucléons à l'intérieur du noyau. Certains résultats expérimentaux postulent l'existence de grands moments dans cette distribution. Après une étude critique de ces interprétations, nous avons cependant adopté une distribution ([8]) où ne figurent pas de grands moments. *d*. Les lois du choc qui sont celles de $p-p$ et $p-n$ libres. Pour conserver notamment la véritable distribution angulaire des chocs élémentaires, seul λ_{th} est utilisable dans cette méthode. Certains chocs doivent être alors éliminés par application du principe d'exclusion.

Réalisation technique. — Nous avons suivi matériellement les particules une à une dans leur trajet à travers le noyau. Le nucléon incident parcourt d'abord une distance x à l'intérieur du noyau avant de rencontrer un nucléon. [Il y a évidemment une fraction $\exp(-x/\lambda_{th})$ des particules incidentes qui parcourent cette distance x). Il rencontre un nucléon dont le moment est p'; après le choc, il est diffusé à un angle θ (CMS) (système du centre de gravité). Ces grandeurs sont déterminées pour chaque passage, au hasard, mais de telle sorte que l'ensemble des valenrs tirées (l'ensemble des parcours x par exemple) redonne la distribution imposée [$\exp(-x/\lambda_{th})$ pour les x]. L'appareil destiné à fournir ces valeurs individuelles (Machine de Monte-Carlo) se compose essentiellement d'un cylindre vertical, en dural, de 20 cm de rayon, minutieusement centré,

([5]) DE JUREN, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 27.
([6]) S. FERNBACH, R. SERBER et T. B. TAYLOR, *Phys. Rev.*, 75, 1952, 1949.
([7]) T. B. TAYLOR, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 831.
([8]) J. HEIDMANN, *Thèse*, Paris, 1951.

qui est lancé à 200 t/mn environ. Abandonné ensuite à son mouvement propre, il s'arrête sans avoir de position d'arrêt préférentielle — ce que nous vérifions périodiquement à l'aide d'environ vingt mille tirages —. Sur ce cylindre sont inscrites des courbes convenables correspondant pour chaque paramètre à la distribution imposée. Si la loi de distribution donnée du paramètre k est $P(k)$, la courbe à inscrire est l'intégrale de $P(k)$. Une réglette verticale fixe, graduée, est fixée à 1 ou 2 mm de la paroi du cylindre. La valeur individuelle du paramètre est lue sur cette réglette à son intersection avec la courbe désirée. A l'aide des paramètres ainsi fixés, nous calculons le choc, énergie et direction des deux particules après le choc par une méthode graphique. Si le choc est permis, nous continuons le même processus avec les deux nouvelles particules. Pour suivre la particule incidente ainsi de choc en choc à travers le noyau depuis son entrée jusqu'à sa sortie, nous avons réalisé un système mécanique maniable figurant le noyau sous forme d'une sphère de 30 cm de rayon. Cette sphère est matérialisée par son centre fixe O et son rayon (un fil mobile de 30 cm attaché en O). Le trajet des particules est défini par des tiges mobiles s'emboîtant les unes aux autres au fur et à mesure des chocs, suivant les directions indiquées par le calcul graphique du choc. Nous savons ainsi le moment où la particule quitte le noyau, son énergie, sa direction, sa nature à cet instant. Dans une prochaine publication, nous donnerons les résultats obtenus par cette méthode et les conclusions auxquelles nous aboutissons.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Nouveaux effets en résonance quadrupolaire nucléaire.* Note (*) de MM. **Jules Duchesne** et **André Monfils**, transmise par M. Jean Cabannes.

Nous avons utilisé un oscillateur à superréaction. Une amplitude d'oscillation très faible et un balayage sinusoïdal en fréquence très étroit ont permis d'enregistrer la dérivée des profils des raies d'absorption pure. De cette manière, la signification théorique des courbes obtenues est évidente et le rapport signal sur bruit atteint environ 60 pour les raies de plus grande intensité.

1. *Variation de l'intensité de la raie de résonance du* p-$C_6H_4Cl_2^{35}$ *en fonction de la concentration du p-dibromobenzène.* — Une série d'échantillons de cristaux mixtes de p-dichlorobenzène et de p-dibromobenzène ont été préparés. L'enregistrement de la raie du Cl^{35}, située à 34,282 MHz, a été effectué à la température de 21°C. La concentration moléculaire du second composant variait de 10^{-3} à 2.10^{-2} environ. Dans ces conditions, comme le montre la figure 1, l'intensité de la raie observée diminue rapidement avec l'accroissement de la concentration. Quant à la position, elle n'est pas modifiée dans les limites des

(*) Séance du 12 avril 1954.

erreurs de mesure qui s'élèvent à ± 1 KHz. En fait, la courbe *a* représente le rapport de la hauteur de la raie des différents échantillons mixtes à celle qui correspond au *p*-dichlorobenzène pur. La courbe *b*, par contre, exprime le rapport des intensités, compte tenu de la largeur des raies. Au sujet de cette

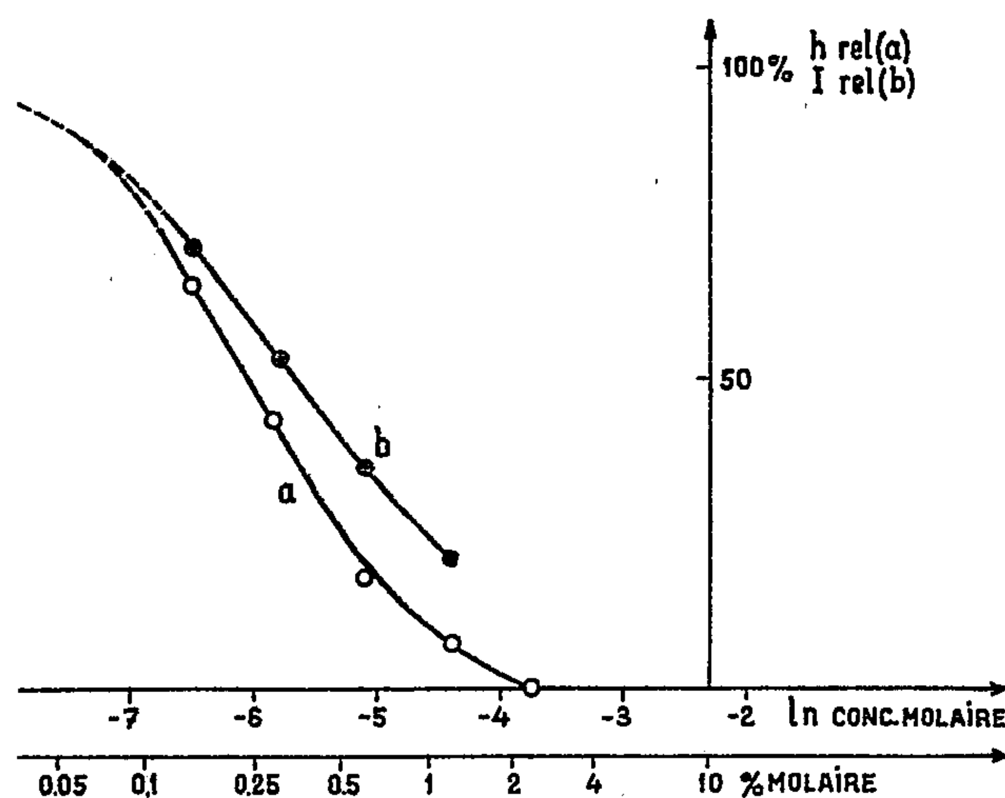


Fig. 1.

dernière grandeur, signalons qu'elle varie de 1,2 KHz pour le composé pur à 3,6 KHz pour la solution solide à 1,2 %. La limite inférieure à laquelle il est possible actuellement de détecter la présence du *p*-dibromobenzène, à savoir 10^{-3}, pourra certainement être encore abaissée considérablement par l'amélioration des conditions expérimentales. Toutefois, la valeur atteinte illustre déjà la puissance de la méthode pour l'analyse. L'interprétation du phénomène sera considérée dans un article ultérieur.

2. *Cinétique de la transformation de phase dans le p-dichlorobenzène à* 21° C. — Il est bien connu que le *p*-dichlorobenzène présente deux phases cristallines dont l'une est stable en dessous et l'autre au-dessus d'un point de transition qui semble fixé à 32° C [1]. Nous avons retrouvé l'existence de ces deux modifications dont les raies sont respectivement de 34,282 et 34,255 MHz à 21° C. Nous avons, dès lors, cherché à tirer parti de cette spécificité du spectre et de la rapidité de son enregistrement pour étudier la vitesse de la transformation. Un échantillon de la substance refroidi à 21° C et maintenu dans la phase instable à cette température grâce à l'absence de toute perturbation extérieure est ensuite soumis à un choc qui déclenche la transformation. L'examen

(1) A. N. Campbell et L. A. Prodan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 553; B. D. Saksena, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1653; C. Dean et R. V. Pound, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 195.

répété de la région des raies a permis de suivre l'augmentation progressive de l'intensité de la raie correspondant à la forme stable au dépend de l'autre. La figure 2 représente l'allure du phénomène. On remarque qu'il faut 20 mn environ pour que la transformation soit complète et que la somme des intensités

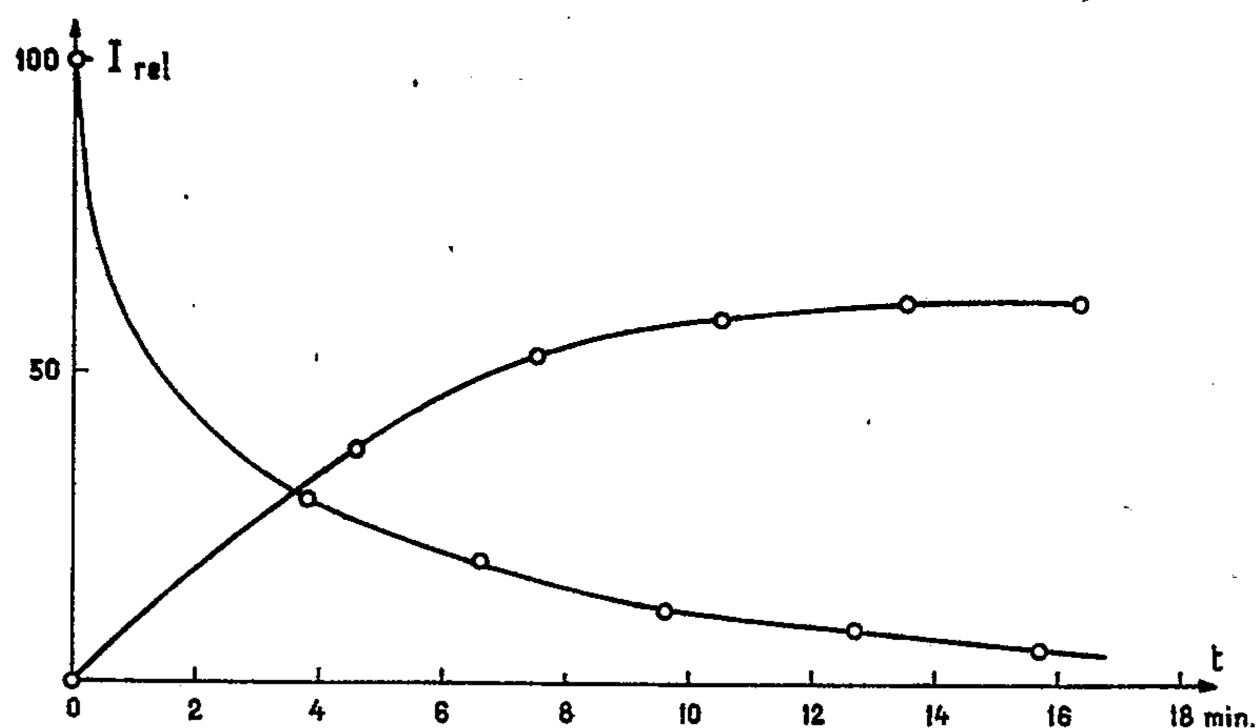


Fig. 2.

des deux raies n'est pas constante en fonction du temps. Cette dernière constatation est liée au fait que les intensités des raies caractéristiques des deux phases, prises dans les mêmes conditions, sont différentes. Il faut signaler que les vitesses observées sont assez sensibles à la localisation et au nombre des germes initiaux de transformation dans la masse de la substance. Il n'en reste pas moins vrai que l'ordre de grandeur de la vitesse de propagation peut être établi à 5 mm/mn. L'examen de cet effet, à une autre température, devra permettre de discuter l'énergie d'activation qui lui est liée.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la relation vitesse-intensité dans la polymérisation du styrolène par les rayons* γ. Note (*) de MM. **Adolphe Chapiro** et **Philippe Wahl**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Au cours de ces dernières, années plusieurs auteurs ont utilisé les rayons γ pour amorcer la polymérisation du styrolène, mais des divergences sont apparues au sujet de la relation qui existe entre la vitesse de polymérisation et l'intensité du rayonnement. C'est ainsi que Chapiro (1) a trouvé que la vitesse de polymérisation du styrolène en masse ou en solution dans un bon solvant était proportionnelle à la racine carrée de l'intensité entre 0,28 et 1,13 r/mn. Avec le rayonnement mixte de la pile (neutrons lents, rayons γ...) Landler (2)

(*) Séance du 26 avril 1954.

(1) *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 747.

(2) *Thèse*, Paris 1952.

a également trouvé une relation en $I^{1/2}$ pour la vitesse de polymérisation du styrolène pur. Par contre, Manowitz et collaborateurs ([3]) qui utilisaient un rayonnement γ de très forte intensité (2 300 à 5 400 r/mn) ont trouvé que la vitesse de polymérisation du styrolène pur était proportionnelle à l'intensité dans l'intervalle d'intensités examiné.

Remarquons que lorsque la polymérisation du styrolène est amorcée par un procédé classique (initiateur chimique ou ultraviolet), la vitesse est toujours proportionnelle à la racine carrée de la vitesse d'amorçage; aussi pour interpréter leurs résultats, Manowitz et collaborateurs étaient-ils obligés de supposer que la vitesse de formation des centres primaires était proportionnelle au carré de l'intensité.

Il nous a paru intéressant de reprendre ce problème et d'étudier la polymérisation du styrolène dans un très grand domaine d'intensités. Pour cela, nous avons utilisé une source de 27 curies de ^{60}Co et une source de 275 mc de radium, toutes deux soigneusement étalonnées en intensités ([4]). Toutes nos irradiations étaient effectuées à 19°C, des dilatomètres scellés sous vide d'après un mode opératoire déjà décrit ([1]), étaient placés à des distances variables de ces deux sources. Les intensités variaient de 0,29 à 370 r/mn.

La figure 1 représente, en coordonnées logarithmiques les variations du degré de conversion par heure (courbe A) et de la masse moléculaire du polymère formé (courbe B) en fonction de l'intensité du rayonnement. [Les masses moléculaires ont été calculées à partir de la viscosité intrinsèque à l'aide de la relation de Gregg et Mayo ([5]).] Sur la même figure nous avons également reporté les points expérimentaux des auteurs précédemment cités recalculés pour 19° C. On voit que tous nos points se placent sur deux droites de pentes respectives 1/2 et — 1/2 ([6]). Les résultats de Chapiro se placent sur ces mêmes droites, par contre, les points de Manowitz et coll. s'en écartent nettement.

On voit que la loi proportionnelle à I, trouvée par ces derniers auteurs ne peut pas rendre compte de nos expériences effectuées dans un très vaste domaine d'intensités et qu'elle est probablement due à une confusion en raison de la dispersion des points expérimentaux et de l'étroitesse du domaine d'intensités exploré par ces chercheurs (*voir* figure).

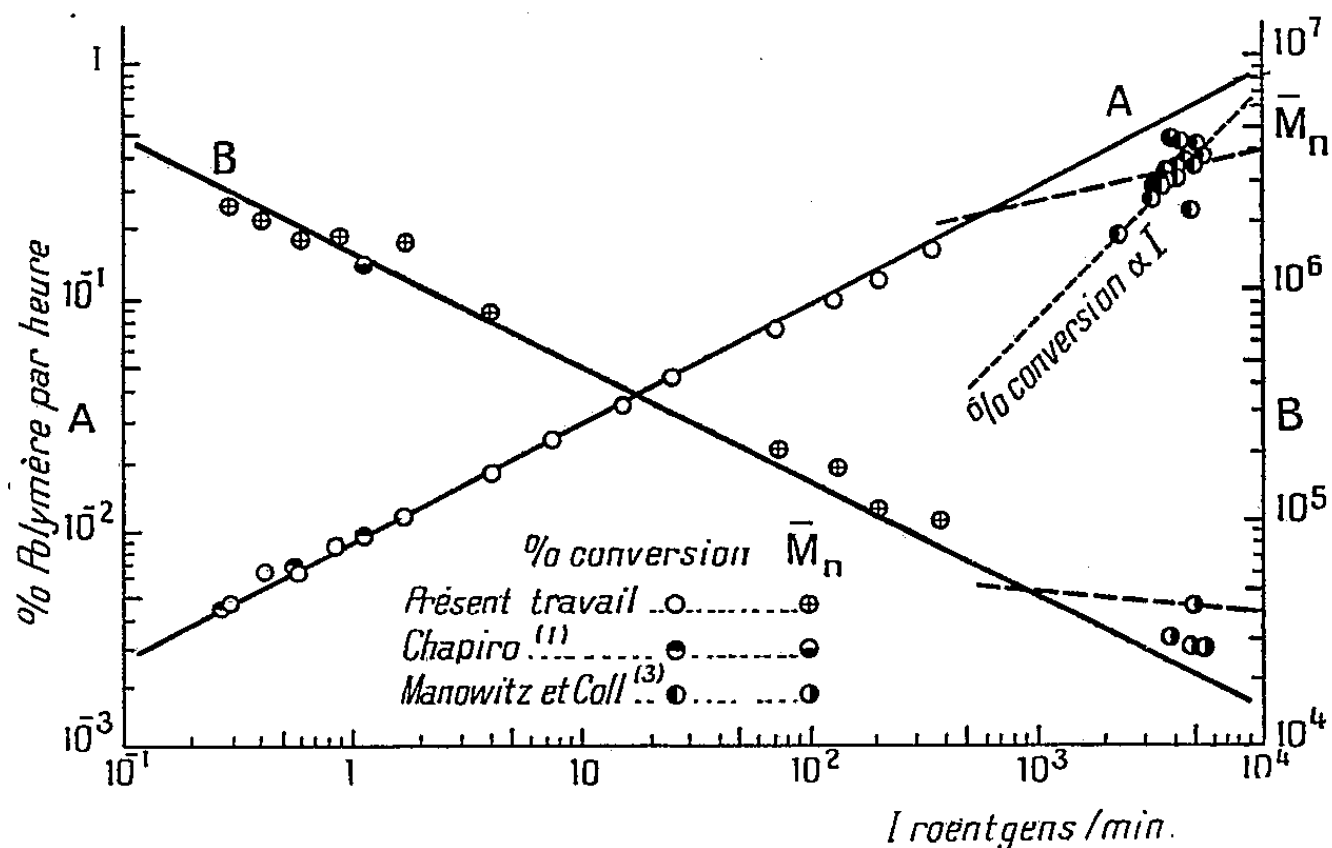
([3]) B. Manowitz, R. V. Horrigan et R. H. Bretton, *B. N. L.;* 141, 1951.

([4]) A. Chapiro, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954 (à paraître).

([5]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2 373.

([6]) En réalité les droites qui cadrent le mieux avec nos points expérimentaux ont respectivement pour pentes 0,48 pour les vitesses et 0,46 pour les masses moléculaires. Les droites de pente 0,50 et — 0,50 représentées sur la figure, ont été tracées de manière à donner une concordance optimum aux faibles intensités. Il apparaît alors un léger écart entre ces droites et les points expérimentaux obtenus aux fortes intensités. Il est difficile de décider dans quelle mesure cet écart est significatif.

L'écart des points de Manowitz et coll. par rapport à nos droites, dans la mesure où il n'est pas dû à l'incertitude sur la dosimétrie indiquée par les auteurs dans leur travail, peut s'expliquer par le fait que la recombinaison des radicaux primaires cesse d'être négligeable aux très fortes intensités. La ciné-



tique de la polymérisation à utiliser dans ce cas a été récemment étudiée par Magat (⁷), qui a montré que pour les très fortes intensités, la vitesse de polymérisation est plus petite que ne le voudrait la loi en $I^{1/2}$ et qu'elle tend à devenir proportionnelle à $I^{1/4}$.

A titre indicatif, nous avons tracé en pointillé sur la figure, les droites de pentes $I^{1/4}$ et $I^{-1/4}$. On voit qu'il paraît possible de raccorder ainsi les résultats de Manowitz et coll. aux nôtres, l'accord n'est cependant pas très satisfaisant.

Il est donc difficile de décider pour le moment si l'écart des points de Manowitz et coll. est dû à un phénomène réel ou seulement à une erreur de dosimétrie. Pour éclaircir ce point, il serait nécessaire d'étendre nos expériences à des intensités plus élevées ou, suivant la suggestion de Magat (⁷), d'étudier la vitesse de polymérisation du styrolène en solution diluée dans un bon solvant commun au monomère et au polymère. Ces expériences sont en cours.

(⁷) *Congrès de la fondation Donegani* (*Transformations radiochimiques*), Rome, décembre 1953.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'activité (par voie cryométrique) de l'acétate de cuivre en solution aqueuse et l'influence de macromolécules.* Note de MM. **Yves Doucet** et **Jean-Paul Guignard**, présentée par M. Eugène Darmois.

Des mesures cryométriques de l'activité de l'acétate de cuivre en solution aqueuse conduisent à un coefficient d'activité moyen de l'ordre de 0,25 pour des molarités comprises entre 0,02 et 0,125. L'addition de 1 % de rhodoviol relève cette activité à 0,29 en moyenne. Si on l'explique par une hydratation préférentielle de l'alcool polyvinylique, on est conduit à une déshydratation de 59 mol d'eau par molécule d'acétate à la molarité 0,1.

Les mesures de surtension de l'ion Cu^{++} dans différentes solutions aqueuses d'électrolytes forts, en présence d'alcool polyvinylique, montrent une influence très nette des macromolécules sur l'activité de l'ion. Le comportement d'un électrolyte faible comme l'acétate de cuivre est différent.

Minko Balkanski (1) a montré que la surtension limite est beaucoup plus élevée et que l'action des macromolécules est plus compliquée. Nous avons repris ce problème par des procédés cryométriques.

L'acétate de cuivre est purifié par cristallisations successives en évitant l'hydrolyse. On obtient dans le dessiccateur à vide des cristaux monohydratés $(CH_3CO_2)_2$ Cu, H_2O. La cryométrie est faite par la méthode de fusion finissante, la température est prise par une résistance de platine de 100 Ω à 0°, le courant de déséquilibre du pont est dirigé sur un amplificateur à courant continu à vibreurs synchrones qui actionne un enregistreur à plume traceuse. La température cherchée est pointée à 10^{-4} degré près, mais en réalité le chiffre des millièmes est difficilement reproductible, surtout en présence de rhodoviol.

La courbe des abaissements molaires tombe rapidement aux molarités plus petites que 0,02 puis la variation est linéaire avec une faible pente. Si l'on extrapole à l'origine les mesures expérimentales obtenues entre $m = 0{,}15$ et 0,02 on trouve une courbe qui passe par 3,72. Dans ce domaine de concentrations l'acétate de cuivre serait dissocié en *deux ions* et la pente de la courbe serait imputable aux forces interioniques ou à tout autre cause d'écart à l'idéalité mais pas uniquement à une dissociation d'Arrhénius. Les calculs s'appuyant sur cette hypothèse conduisent, en effet, à une valeur variable de la constante d'équilibre.

Le coefficient moyen d'activité de la molécule a été obtenu par la méthode de Lewis avec planimétrie de l'intégrale $-\int (j/m)\,dm$. Pour les concentrations plus grandes que 0,02, ce coefficient est de l'ordre de 0,25. Un tableau détaillé est donné plus bas.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1221.

Ces cryométries ont été reprises en préparant les solutions d'acétate avec une solution aqueuse de rhodoviol BS 100 à la concentration en poids de 1 %. La courbe des abaissements molaires est située en entier *au dessus* de la courbe précédente, ce qui signifie une augmentation de l'activité. Au delà de $m = 0,02$ le coefficient d'activité est de l'ordre de 0,29.

M. Balkanski émet l'hypothèse d'une hydratation préférentielle du rhodoviol au détriment de l'hydratation des molécules d'acétate. La théorie de Eigen et Wicke fournit le logarithme du rapport des coefficients d'activité des ions hydratés et secs. Mais, établie pour des électrolytes forts où les forces interioniques sont prépondérantes, elle ne s'applique pas ici. On peut cependant se faire une idée de la grandeur du phénomène par le raisonnement suivant : soit une molécule d'acétate entourée d'un cortège de n molécules d'eau. Il y a mn molécules d'eau liées à retirer du solvant. La molarité effective est

$$m' = \frac{m}{1 - 0,018\,mn}.$$

L'activité du solvant est telle que

$$m'\,d(\mathrm{Ln}\,a') + 55,51\,d(\mathrm{Ln}\,a_1) = 0$$

d'après Gibbs-Duhem.

L'introduction des coefficients moyens d'activité pour trois ions conduit à la relation

$$d(\mathrm{Ln}\,\gamma'_{\pm}) = d(\mathrm{Ln}\,\gamma_{\pm}) + \frac{n}{3}\,d(\mathrm{Ln}\,a_1) + d[\mathrm{Ln}\,(1 - 0,018\,\mathrm{mn})].$$

L'intégration donne, avec les conditions $\gamma_{\pm} = \gamma'_{\pm} = 1$ pour $m = 0$

$$\mathrm{Ln}\,\frac{\gamma'_{\pm}}{\gamma_{\pm}} = \frac{n}{3}\,\mathrm{Ln}\,a_1 + \mathrm{Ln}(1 - 0,018\,\mathrm{mn}).$$

L'activité du solvant s'obtient par la formule de cryométrie qui devient ici

$$\log_{10} a_1 = -7,824\;10^{-3}\,\nu m \frac{\left(\frac{\theta}{m}\right)}{1,86\,\nu}.$$

L'application numérique pour $m = 0,1$ $\theta/m = 3,42$ $\gamma' = 0,176$ et $\gamma = 0,209$ donne $n = 59$.

Ainsi, l'acétate de cuivre en solution aqueuse pure serait fortement solvaté, et l'addition de 1 % de rhodoviol enlèverait, en s'hydratant lui-même, une soixantaine de molécules d'eau à chaque molécule d'acétate, à la molarité 0,1.

Nous poursuivons l'étude de l'influence de la concentration en rhodoviol.

Sans rhodoviol :

$10^3 m$...	4,5	9,64	20	41,1	50,9	62,4	72,9	105	146,7
$10^3 \theta$....	20	39,9	72	139	168	204	236	329	448

Avec 1 % rhodoviol :

$10^3 m$...	4,4	9,0	18,6	38,3	48,5	73,8	99
$10^3 \theta$....	4,91	39,9	74,4	136	169	259	336

Coefficient $\gamma_\pm$ avec 1 % rhodoviol et $\gamma'_\pm$ solutions aqueuses pures :

$10^3 m$...	10	20	35	50	75	100	125
$10^3 \gamma_\pm$...	519	402	319	276	236	209	189
$10^3 \gamma'_\pm$...	488	364	282	239	201	176	152

CAPILLARITÉ. — *Adsorption d'une couche d'eau à la surface de l'acide oléique.* Note (*) de MM. **André Brin** et **Roger Merigoux**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'un de nous [1] a décrit la condensation, observée au microscope de la vapeur d'eau à la surface libre de l'acide oléique et de l'huile de paraffine contenant des molécules tensio-actives. De telles observations conduisent à admettre qu'une couche d'eau peut être, dans certaines conditions, adsorbée à la surface de l'acide oléique. L'observation se fait dans une chambre de condensation telle qu'elle a été récemment décrite [2] : la surface libre de l'acide oléique est mise en contact avec la vapeur d'eau saturante; une légère différence de température, d'ailleurs mesurable, provoque la condensation.

Tout se passe comme si chaque point de la surface libre de l'acide oléique constituait un germe de condensation. On observe en premier lieu une juxtaposition de très fines gouttelettes d'eau grossissant avec le temps (*fig.* 1, 86 X). Ce grossissement est dû à la fois au fait que la condensation se poursuit et au fait que les gouttelettes « crèvent » les unes dans les autres ».

Les gouttelettes d'eau laissent alors entre elles des portions de surface libre d'acide oléique; leur photographie (*fig.* 1) permet de reconstituer leur forme en admettant qu'elles sont limitées par deux calottes sphériques.

La tension superficielle de la calotte extérieure est celle de l'eau qui supporte une couche monomoléculaire saturée d'acide oléique, soit 44 dynes; la tension interfaciale de la calotte inférieure est celle de l'interface eau-acide oléique, soit 12 dynes.

Dans le cas de la figure ci-contre le rapport des deux diamètres qui apparaissent est 1,35; on en déduit par construction graphique et compte tenu de la vision à travers un dioptre sphérique (*fig.* 2) que la tension superficielle

(*) Séance du 12 avril 1954.

(1) R. Merigoux, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 47; 208, 1939, p. 1882; *Cahiers de Physique*, 23, 1944, p. 72.

(2) A. Brin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1022.

des plages libres d'acide oléique est 37 dynes, soit 6 dynes de plus que la tension normale. Ces données sont relatives à un écart déterminé des températures et peuvent varier avec cet écart.

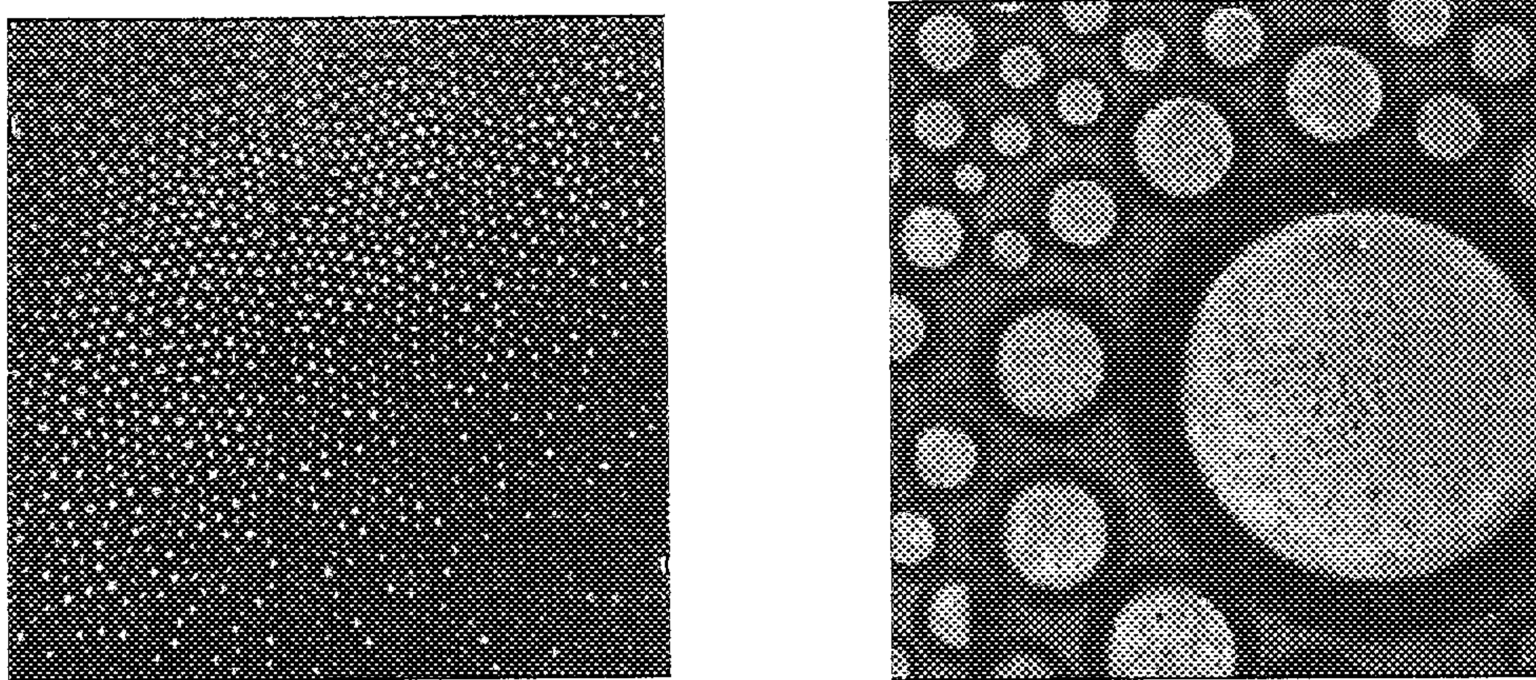


Fig. 1.

Nous proposons pour expliquer cette répartition des tensions, l'hypothèse d'une adsorption d'eau à la surface libre de l'acide oléique; cette eau étant groupée en un ou plusieurs feuillets intercalés entre des feuillets de molécules

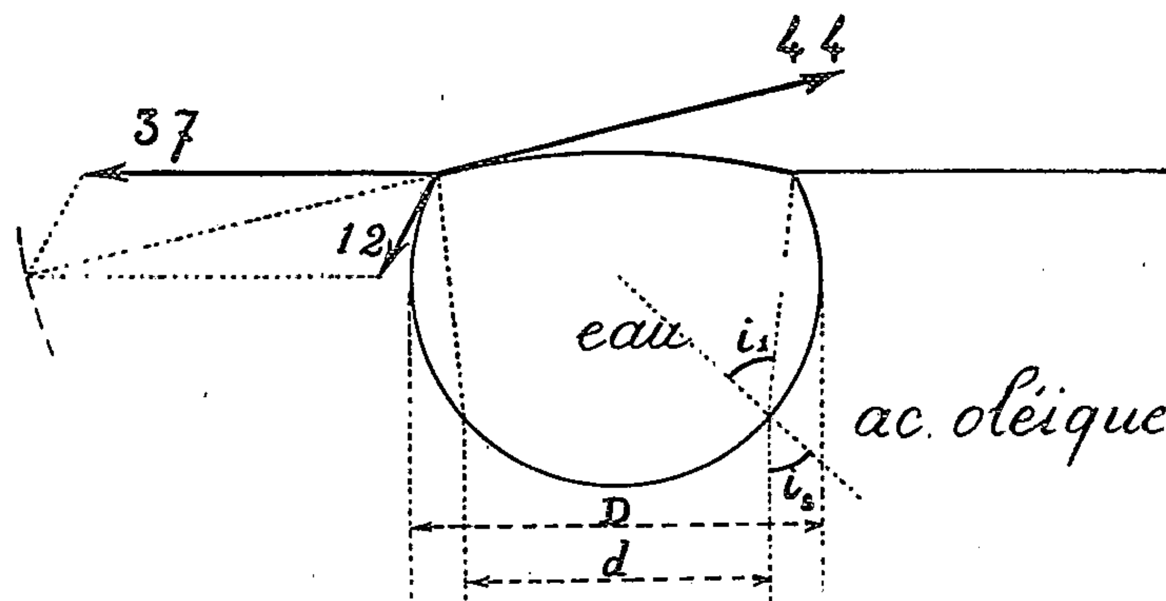


Fig. 2.

d'acide orientées, constituant ainsi un ensemble analogue à une ou plusieurs parois de « bulles de savon » empilées les unes sur les autres.

Cette disposition est en somme le phénomène inverse des « yeux du bouillon » décrit par Devaux ([3]) et Marcelin ([4]) : nous sommes ici en présence de lentilles d'eau en équilibre avec une couche d'eau adsorbée.

([3]) *J. Phys. Rad.*, 5e série, 2, 1912, p. 699.

([4]) *Solutions superficielles. Fluides à deux dimensions et stratifications monomoléculaires*. Presses Universitaires de France, 1931.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La structure à deux phases des hauts polymères thermoplastiques.* Note (*) de M. ANDRÉ WINAVER, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une Note précédente [1] nous avions décrit nos mesures de biréfringences mécaniques en fonction du temps à contrainte et température constantes. Nous nous proposons ici d'interpréter nos résultats en supposant ces hauts polymères thermoplastiques doués d'une structure à deux phases, dont les effets photoélastiques sont de signes contraires et dont les réactivités sont différentes.

La déformation géométrique élasto-visqueuse $\varepsilon(t)$ de la matière plastique soumise à la contrainte constante σ peut être décrite en fonction du temps t par l'équation (analogie de Voigt)

$$(1) \qquad 2\varepsilon(t)=\sigma\left[\sum_i \frac{1}{k_i}\left(1-e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right)+\frac{1}{\eta}t\right].$$

La somme $\sum_i$ correspond à la déformation élastique avec hystérésis. Nous supposerons la distribution des k_i et des τ_i réduite à deux paires de valeurs, k_p et τ_p représentant l'une des phases, k_n et τ_n représentant l'autre. La vitesse d'écoulement est proportionnelle à l'inverse $1/\eta$ de la viscosité. Conformément à la théorie de Neumann que nous avons au préalable vérifiée expérimentalement, les équations de la courbe de fluage de la biréfringence sont donc de la forme

— pendant la partie de l'expérience où l'éprouvette est sous contrainte

$$(2) \qquad \beta_1(t)=\beta_p\left(1-e^{-\frac{t}{\tau_p}}\right)+\beta_n\left(1-e^{-\frac{t}{\tau_n}}\right)+\frac{K}{\eta}t$$

— et pendant la partie « recovery »

$$(3) \qquad \beta_2(t)=\beta_p\left(1-e^{-\frac{\theta}{\tau_p}}\right)e^{-\frac{t}{\tau_p}}+\beta_n\left(1-e^{-\frac{\theta}{\tau_n}}\right)e^{-\frac{t}{\tau_n}}+\frac{K}{\eta}\theta$$

où θ est la durée de la première partie de la mesure, le temps t étant compté dans (3) à partir de l'instant où la contrainte est supprimée.

La somme $\beta_1(t)+\beta_2(t)$ tend, pour t et θ suffisamment grands vers la quantité $2(\beta_p+\beta_n)+K/\eta(t+\theta)$. Ceci suggère d'appliquer à nos résultats expérimentaux la construction graphique de la figure 1, destinée à mettre en évidence la somme $\beta_1(t)+\beta_2(t)$, et qui doit donner dès que t et θ sont assez grands la droite

$$(3) \qquad \beta_1(t)+\beta_2(t)=\frac{K}{\eta}t+2(\beta_p+\beta_n)+\frac{K}{\eta}\theta.$$

(*) Séance du 12 avril 1954.

[1] A. WINAVER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 463.

Nous avons effectivement vérifié que cette construction donnait très remarquablement une droite lorsque les deux parties de l'expérience durent 10 mn chacune. Cette construction graphique permet la mesure de la pente K/η qui est proportionnelle à la vitesse d'écoulement purement visqueux de l'éprouvette, elle permet donc d'obtenir très rapidement cette vitesse sur des échantillons de polymères à l'état solide. La durée θ étant connue, ce procédé donne en outre la biréfringence « idéale » $\beta_p + \beta_n$ qui ne peut être atteinte directement par l'expérience, ce qui était regrettable puisqu'elle doit servir au calcul théorique de la constante photoélastique.

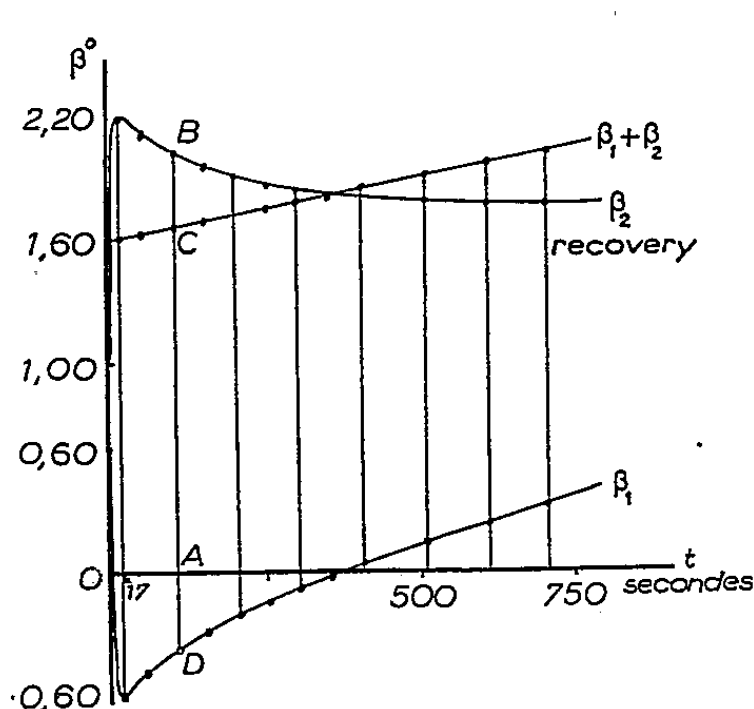


Fig. 1.

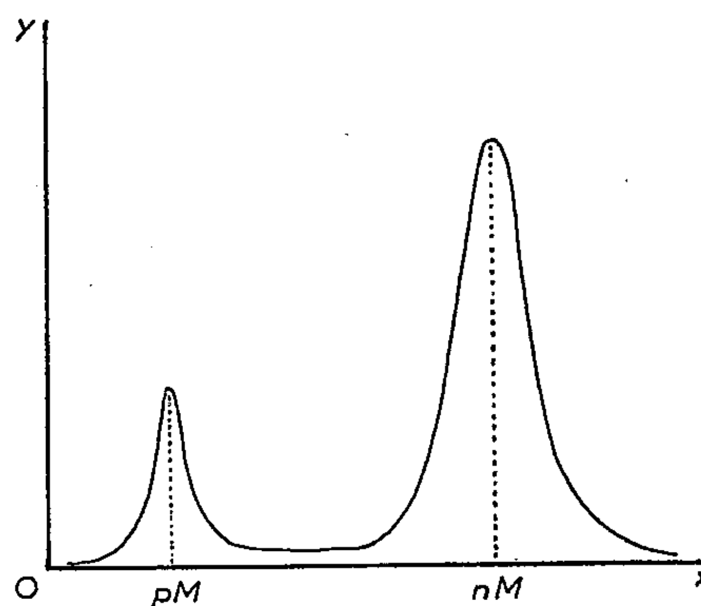


Fig. 2.

Fig. 1. — Polystyrol en extension sous 250 g/mm², à 22° C, éclairé par 0,589 μ. La courbe β_2 est ramenée par translation à l'origine des temps de la courbe 1. Les expériences ont permis de vérifier que la courbe $\beta_1(t) + \beta_2(t)$, $\overline{AC} = \overline{AB} + \overline{AD}$, est une droite à partir de t et θ égaux à 10 mn comme le laissaient prévoir les équations (1) et (2).

Fig. 2. — Fonction de répartition admise pour le degré de polymérisation. y : proportion de molécules de masse moléculaire x.

Supposons chacune des deux phases constituées de macromolécules dont les masses sont voisines des deux valeurs pM et nM (*fig.* 2). On peut admettre que les biréfringences β_p et β_n varient dans les mêmes sens que pM et nM. La pente K/η quant à elle, varie en sens inverse du degré de polymérisation moyen. L'étude des courbes (1), (2), (3) peut donc donner une mesure en valeur relative des degrés de polymérisation sur des échantillons à l'état solide.

L'accord entre les équations (1), (2), (3) et nos expériences antérieures ([1]) est excellent. Nous y voyons donc une confirmation de l'hypothèse d'une structure à deux phases des hauts polymères thermoplastiques. Nous trouvons bien comme nous le prévoyions β_p et β_n de signes contraires. Par exemple, pour une éprouvette de polystyrol en extension à 22° C sous 250 g/mn² nous avons :

— phase à comportement plastique (molécules faiblement polymérisées)

$$\beta_p = 1°,6, \qquad \tau_p = 1160;$$

— phase à comportement élastique (molécules fortement polymérisées)

$$\beta_n = -0°,002, \qquad \tau_n = 1,5.$$

La construction graphique (3) proposée s'applique d'ailleurs à toutes les mesures de fluage de phénomènes qui obéissent au principe de superposition de Boltzmann et sont décrits par une équation du type (1) et donne toujours une droite. Son intérêt réside dans le fait qu'elle permet de raccourcir la durée de ces mesures. Or des recherches récentes ([2]) ont précisément montré l'incertitude des résultats d'expériences de fluage de longue durée pour les hauts polymères thermoplastiques.

ÉLECTROCHIMIE. — *Application des mesures du rendement électrochimique à l'étude du mécanisme de l'oxydation et de la réduction dans quelques systèmes réversibles.* Note de M. **Eugène Lewartowicz**, présentée par M. Eugène Darmois.

En interprétant du point de vue de la théorie de R. Audubert ([1]) les courbes de surtension relatives à quelques systèmes oxydo-réducteurs réversibles (Ce^{+4}/Ce^{+3}, Fe^{+3}/Fe^{+2}, quinone/hydroquinone), l'auteur a montré récemment ([2]) que l'oxydation et la réduction électrolytiques de ces systèmes se faisaient, pour de faibles densités de courant, par échanges électroniques directs : $Ox + \nu\theta \rightleftharpoons \text{Red}$. En ce qui concerne les densités de courant supérieures au palier de diffusion, on peut envisager la possibilité de l'action chimique des atomes, des radicaux ou des molécules formés par la décharge des ions de l'électrolyte support, par exemple $Ox + \nu H \rightarrow \text{Red} + \nu H^+$ ou $\text{Red} + \nu OH \rightarrow Ox + \nu OH^-$. Nous verrons que les mesures du rendement électrochimique peuvent fournir d'intéressants renseignements sur le mécanisme des oxydations et des réductions considérées. Ces mesures consistent à faire passer entre deux électrodes de platine poli, séparées par une paroi poreuse, une intensité constante pendant un temps donné et à déterminer la quantité d'oxydant formée dans le compartiment anodique ou celle de réducteur produite à la cathode.

Si, grâce à la présence d'un large excès d'un électrolyte support, la force ionique de la solution peut être considérée comme constante, il est possible d'appliquer aux concentrations l'expression du potentiel d'oxydoréduction :

$$\text{(1)} \qquad E = E'_0 + \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \text{Log} \frac{(Ox)}{(\text{Red})} = E'_0 + \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \text{Log} \frac{(Ox)}{\gamma - (Ox)},$$

([2]) G. Fabre, *Indust. des Plast. Mod.*, 4, n° 9, 1952, p. 38 et n° 10, p. 36.

([1]) *J. Phys. Rad.*, 8e série, 3, 1942, p. 81.

([2]) *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 557, 565 et 573.

avec E'_0 représentant le potentiel normal apparent d'oxydoréduction et γ la concentration globale du système dans le compartiment. Les conditions expérimentales rendant négligeables la migration et la diffusion à travers la paroi poreuse, γ reste très sensiblement constant au cours de l'électrolyse. Désignons par E_i le potentiel initial et par E_f le potentiel final d'équilibre obtenu après le passage d'une quantité d'électricité $Q = It$. En appliquant la formule (1) à l'état initial et à l'état final, on calcule alors le nombre d'équivalentgrammes oxydés

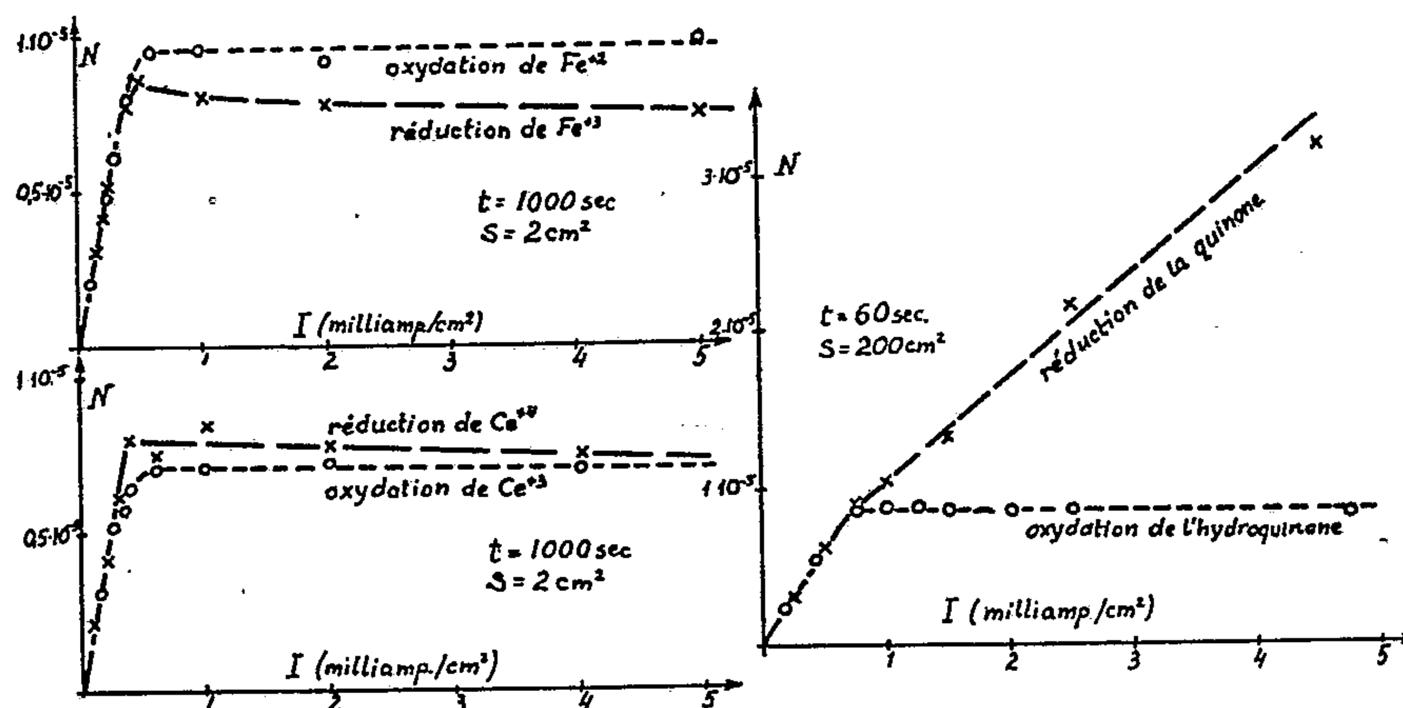
$$(2) \qquad N_{0x} = [(Ox)_f - (Ox)_i]V = \frac{e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E_f - E'_0)} - e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E_i - E'_0)}}{\left[1 + e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E_f - E'_0)}\right]\left[1 + e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E_i - E'_0)}\right]}\gamma V,$$

V représentant le volume de la solution.

En développant en série les exponentielles de la formule (2), on peut, pour E_i et E_f peu différents de E'_0, se limiter au premier terme de la série, ce qui donne

$$(3) \qquad N_{0x} = \frac{\nu\mathcal{F}}{4RT}\gamma V(E_f - E_i) = \nu\gamma V\frac{E_f - E_i}{0,1008} \quad (\text{à } 20^\circ\text{C}).$$

Il est facile de vérifier que l'erreur résultant de cette dernière approximation est inférieure à 1 % si E_i et E_f sont compris, pour un système monovalent, entre $E'_0 \pm 5\,\text{mV}$; ces limites étant réduites de moitié pour un système bivalent. La précision de mesure du potentiel d'équilibre est, dans le cas des systèmes réversibles examinés, de l'ordre de 0,01 mV, les limites indiquées sont donc suffisamment larges.



Ainsi, les solutions justifiant l'emploi de la formule (3) doivent contenir un grand excès d'électrolyte support et les deux formes du système en concentrations sensiblement égales. Nous avons adopté les conditions suivantes : $(SO_4H_2) = 1$ N et $(Ox) = (Red) < 0,002$ N. Ces mélanges sont préparés par

électrolyse à partir d'une seule substance ([3]). Les solutions sont agitées et maintenues sous azote à 20° C. Toutes les électrodes sont en platine poli. L'une d'elles est placée derrière une paroi poreuse dans un compartiment séparé; deux autres, une petite et une grande, sont utilisées dans le circuit d'électrolyse. Une dernière électrode est réservée exclusivement à mesurer le potentiel d'équilibre qui s'établit presque immédiatement après la coupure du courant, sauf lors de la réduction de la quinone où l'équilibre n'est atteint qu'après une demi-heure environ.

On voit que le nombre d'équivalent-grammes oxydés anodiquement [calculé à l'aide de la formule (3)] est, pour une même durée d'électrolyse, d'abord proportionnel à la densité du courant (le rendement étant de 100 %), puis, à partir du moment où le dégagement d'oxygène commence, il reste sensiblement constant quelle que soit la densité du courant d'électrolyse (avec un rendement décroissant). Pour la réduction les résultats sont semblables, sauf dans le cas du système quinone/hydroquinone où la quantité de quinone réduite ne cesse d'augmenter, même quand cette réduction s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène.

Si l'on remarque que l'apparition des paliers de nos courbes coïncide avec celle des paliers d'intensité des courbes de surtension, on voit que l'hypothèse d'un mécanisme indirect avec l'intervention de l'oxygène ou de l'hydrogène naissants ne se vérifie pas, sauf pour la réduction de la quinone où, toutefois, nous n'avons pas pu déterminer si l'action chimique de l'hydrogène a lieu pendant l'électrolyse ou, au contraire, surtout durant la stabilisation du potentiel.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur un nouvel exemple de précipitation discontinue aux contours des grains dans un alliage aluminium-manganèse.* Note (*) de MM. **André Robillard** et **Paul Lacombe**, transmise par M. Pierre Chevenard.

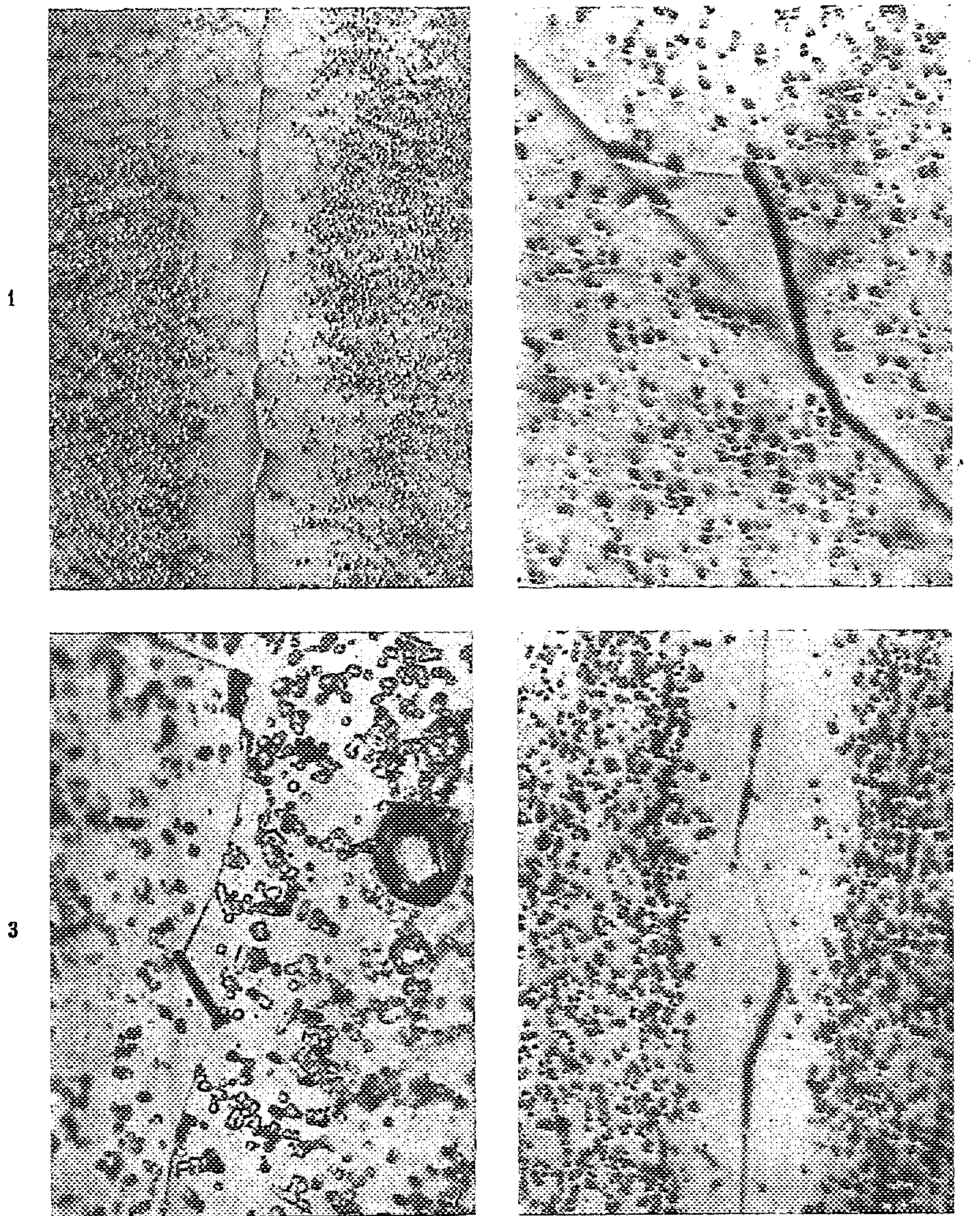
Dans la précipitation discontinue aux joints de grains par revenu d'une solution solide sursaturée ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), il y a croissance aux joints de deux phases juxtaposées, l'une riche en métal dissous, l'autre appauvrie jusqu'à la teneur de la solution solide d'équilibre à la température de revenu. Celle-ci moins attaquée par les réactifs apparaît plus claire : d'où le nom de « light phenomenon ».

Nous avons observé un nouvel exemple de précipitation discontinue dans un

([3]) E. Lewartowicz, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1580.

(*) Séance du 21 avril 1954.
([1]) M. L. V. Gayler, *J. Inst. Metals*, 66, 1940, p. 72; 70, 1946, p. 243; 73, 1947, p. 681.
([2]) E. C. Perrymann et J. C. Blade, *Ibid.*, 77, 1950, p. 263.
([3]) C. Changarnier et J. Calvet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 179.
([4]) C. S. Smith, *Trans. Amer. Soc. Met.*, 45, 1953, p. 533.

alliage Al-Mn à 0,58 % Mn (+ 0,04 % Fe, 0,03 % Si et 0,03 % Cu). Cet alliage, homogénéisé en trois étapes : 50 jours à 530°, 6 jours à 580° et 24 h à 640°, est trempé à l'air puis revenu à 400°, entre 6 et 17 jours. Après polissage électrolytique et attaque par le réactif aux figures de corrosion ([5]), on observe une



Alliage Al—Mn à 0,58 % vieilli 17 jours à 400°.

Fig. 1 : Attaque à l'eau régale fluorée (Gr. = 1900). — Fig. 2 : Attaque à NaOH à 10 % (Gr. = 2000). — Fig. 3 : Attaque au persulfate d'ammonium à 10 % (Gr. = 1200). — Fig. 4 : Attaque à l'eau régale fluorée (Gr. = 1500).

([5]) P. Lacombe et L. Baujard, *J. Inst. Metals*, 74, 1947, p. 1 ; G. Wyon, *Métaux*, 28, 1953, p. 145.

précipitation importante à l'intérieur des cristaux et un liséré de part et d'autre des joints exempt de précipitation par suite de la diffusion du Mn vers la périphérie des cristaux. D'autre part, les joints de grains, sensiblement rectilignes après la trempe, apparaissent après revenu formés par une succession de décrochements. A fort grossissement, chaque décrochement apparaît correspondre à une croissance localisée d'un des cristaux contigus vis-à-vis de son voisin, croissance limitée par la précipitation d'une phase séparée sous la forme d'un bâtonnet plus ou moins rectiligne.

La figure 1 montre des décrochements successifs limités par des bâtonnets parallèles entre eux. Ceci suggère que ces bâtonnets présentent une relation d'orientation cristallographique avec celle du cristal envahi et permet de proposer un mécanisme de formation de ce « light phenomenon ». A partir d'un point du contour de grain enrichi en manganèse, il y a germination de la phase précipitée Al_6Mn et croissance de cette phase, non dans le contour de grain lui-même, mais plutôt parallèlement à un plan du réseau d'un des deux cristaux contigus, *dans le cas où l'orientation relative du joint de grain et du cristal de solution solide est favorable.* La croissance longitudinale du précipité au sein du liséré appauvri en manganèse n'est possible que par drainage du manganèse à partir du joint de grain initial enrichi au début du revenu, drainage qui entraîne le déplacement du joint initial vers l'extrémité du bâtonnet de précipité en voie de croissance (*fig.* 2).

Ce réajustement de la position du joint initial peut avoir aussi comme cause une diminution d'énergie interfaciale provoquée par la relation particulière d'orientation entre le bâtonnet de précipité et le réseau contigu de solution solide.

Ceci paraît confirmé dans le cas où il y a migration du joint de part et d'autre du contour initial, quant à la faveur d'une orientation relative particulière des deux cristaux contigus la croissance du précipité peut avoir lieu à partir du joint dans deux directions opposées à peu près parallèles (*fig.* 3). Enfin, si la croissance du précipité s'effectue à partir de deux points peu éloignés du joint de grains dans l'un et l'autre cristal respectivement, les extrémités des bâtonnets en croissance finissent par être reliés par un contour de grain de longueur minimum (*fig.* 4).

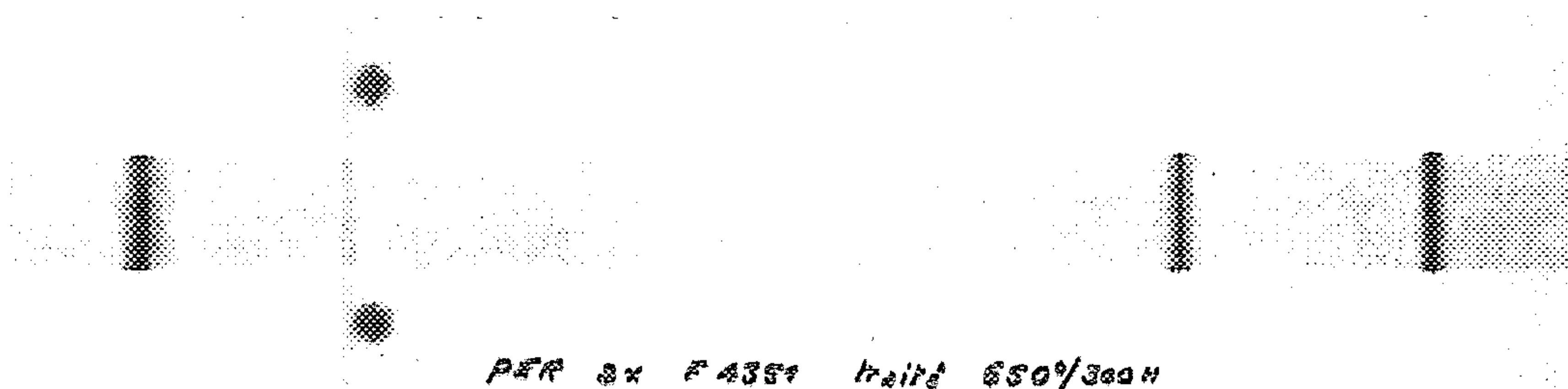
En conclusion, l'apparition du « light phenomenon » manifeste la tendance des joints à adopter un profil d'énergie minimum à la faveur de la précipitation d'une nouvelle phase, ceci n'étant possible que dans un domaine limité de température de revenu où il y a possibilité de cohérence entre la phase précipitée et le réseau de la solution solide.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Évolution de la structure d'un alliage type nickel-chrome* 80-20 *apte au durcissement structural, étudiée aux rayons* X. Note de M. **Jack Manenc**, présentée par M. Pierre Chevenard.

L'analyse cristalline aux rayons X des alliages nickel-chrome aptes au durcissement structural, soumis au revenu après hypertrempe, a permis de constater, par l'apparition de « fantômes », un trouble d'homogénéité de la solution solide antérieur à toute précipitation visible au microscope électronique.

L'étude métallographique des alliages nickel-chrome 80-20 additionnés d'aluminium-titane, met en évidence une évolution structurale progressive durant les revenus de longue durée après hypertrempe, poussés entre 700 et 900° C ([1]), ([2]). En particulier, le microscope électronique montre des particules précipitées, dont la grosseur et le nombre varient avec la température et la durée; et les diagrammes aux rayons X prouvent l'existence d'une phase précipitée, de structure cubique à faces centrées, dont le paramètre excède de 0,008 Å celui de la matrice. D'après les diagrammes d'équilibre ([3]) certains auteurs pensent qu'il s'agit des phases Ni_3Al ([4]) ou $Ni_3(Al, Ti)$.

Mes expériences effectuées au laboratoire de l'O. N. E. R. A. avec le rayonnement Kα du chrome qui n'excite pas la fluorescence des constituants, ont confirmé les observations relatives à la phase nouvelle, lorsque celle-ci est visible au microscope électronique.



En outre, j'ai cherché si les rayons X sont propres à révéler la modification de la structure durant les premiers instants du revenu consécutif à l'hypertrempe, obtenue par immersion dans l'eau après chauffe de 16 h à 1 100° C. Or, avant toute précipitation visible au microscope électronique, j'ai constaté l'existence de « fantômes », c'est-à-dire de raies satellites floues, accompagnant les raies

([1]) J. Pouligner et P. A. Jacquet, *Revue de Métallurgie*, 49, 1952, p. 541.

([2]) Y. Baillie et J. Poulignier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 181.

([3]) Taylor et Floyd, *J. Inst. Metals*, vol. 81, 1952-1953, p. 451.

([4]) Chang R. Nadheim et N. J. Grant, *Office of Naval Research. Periodic status Report*, n° 2, novembre 1952, février 1953.

de diffraction de la matrice. Ces fantômes sont particulièrement nets lorsque le métal, homogénéisé par chauffage puis hypertrempé, est maintenu 16 h à 700° C; un revenu supplémentaire de 300 h à 650° accroît encore l'intensité de phénomène.

Si le revenu est effectué à 750°, les raies satellites apparaissent après 1 h et leur intensité s'accroît avec le temps; en outre, elles se rapprochent de la raie principale. Au bout de 23 h, leur intensité et leur position sont sensiblement les mêmes qu'après 300 h à 650°. Poursuivant le traitement à 750°, on voit apparaître les raies de la phase précipitée, et ces raies, au bout de 300 h, se différencient de celles de la matrice.

A 850°, l'évolution est accélérée, les satellites ressortent sur le voile du cliché après 10 mn de revenu et, après 300 h, les raies de la phase précipitée sont fines et subsistent seules à côté de celles de la matrice.

L'apparition de raies satellites a déjà été observée dans les alliages ferromagnétiques, en particulier dans l'alliage Cu 10-Ni 7-Fe 3 ([5]), ([6]). Dans ce cas, l'état d'équilibre est caractérisé par la coexistence de deux phases cubiques de mailles très voisines. Au cours du revenu, à partir de l'état de solution solide sursaturée et jusqu'à l'état d'équilibre, il y a deux stades intermédiaires :

a. une structure périodique caractérisée par des raies satellites accompagnant les raies Debye-Scherrer;

b. une structure constituée de deux phases à mailles quadratiques voisines.

Nous pouvons donc penser que, dans l'alliage étudié, nous avons affaire au même phénomène. On peut appliquer la formule établie par V. Daniel et H. Lipson pour évaluer la longueur d'onde Q_n de la structure responsable des satellites

$$Q = \frac{h \operatorname{tg}\theta}{N\,\delta\theta}.$$

Q, nombre de mailles correspondant à la longueur d'onde; $N = h^2 + k^2 + l^2$; h, indice de la réflexion dans la direction considérée; θ, angle de Bragg; $\delta\theta$, variation de l'angle θ entre les raies satellites et la raie principale.

On trouve alors pour l'état revenu 300 h à 650°, Q moyen égal à 100, soit des domaines de l'ordre de 175 Å.

Les fantômes apportent un exemple frappant du « trouble d'homogénéité » signalé en 1934 par P. Chevenard ([7]) dans un ferronickel chromé carburé, trouble révélé par un point de Curie étalé de la matrice ferromagétique. Les atomes qui, à l'état dissous, ont une répartition statistique homogène, migrent dans la matrice pour former les précipités correspondant aux phases en équilibre.

Il est intéressant de noter que l'évolution signalée dans les nickel-chrome à

([5]) Daniel, V. et H. Lipson, *Proc. Roy. Soc.*, 181, 1943, p. 368.

([6]) M. F. Hargreaves, *Acta Crystall.*, 4, part. IV, 1951.

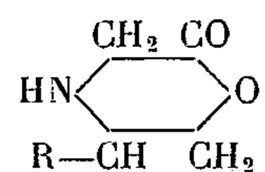
([7]) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1144.

durcissement structural et qui existe aussi dans les alliages Cu — Ni — Fe, caractérise peut-être un type d'alliages dont les deux phases en équilibre ont une maille très voisine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions entre l'éthanolamine et les sels de sodium des acides α-halogénés.* Note (*) de MM. **Pierre Vièles** et **Jean Séguin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le monochloracétate de sodium conduit à l'acide éthylolaminodiacétique, la morpholone-2, lactone de l'acide éthylolaminoacétique, n'étant obtenue qu'en quantité infime. L'α-bromopropionate de sodium conduit uniquement à l'acide éthylolaminopropionique.

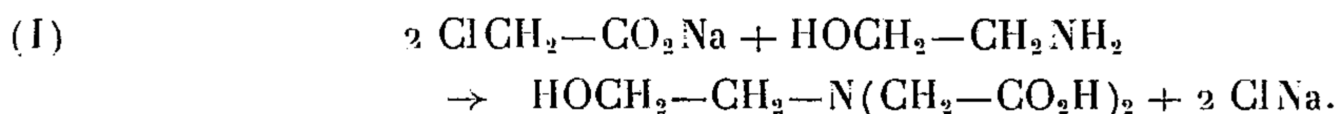
Nous avons récemment indiqué une méthode de préparation des *morpholones*-3, par action des α-aminoalcools sodés sur les α-haloesters (¹). Dans l'espoir d'obtenir les *morpholones*-2, du type :



isomères lactoniques des lactames précédentes, nous avons fait réagir les aminoalcools sur les sels de sodium des acides α-halogénés, en solution aqueuse, et constaté que le produit obtenu dépend, dans ce cas, de la nature de l'acide α-halogéné.

I. *Action du chloracétate de sodium sur l'éthanolamine.* — On obtient, avec un rendement d'environ 50 %, l'acide *éthylolaminodiacétique*, déjà obtenu par A. I. Kiprianov [2], par action, dans le chloroforme, du chloracétate d'éthyle sur l'éthanolamine et distillation, mais avec un rendement extrêmement faible [3].

En traitant une solution aqueuse demi-saturée de chloracétate de sodium par la quantité théorique d'éthanolamine, on a



$$(I)\qquad 2\,ClCH_2{-}CO_2Na + HOCH_2{-}CH_2NH_2 \rightarrow HOCH_2{-}CH_2{-}N(CH_2{-}CO_2H)_2 + 2\,ClNa.$$

(*) Séance du 12 avril 1954.

[1] P. Vièles et J. Séguin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1980; *Bull. Soc. Chim.*, fasc. 3, 1953, p. 287-289.

[2] *Ukrainskii Khem. Zhur.*, 4, 1929, p. 231-240.

[3] Si, opérant comme Kiprianov, on sépare la couche chloroformique et la soumet à l'hydrolyse chlorhydrique, on isole, après action de l'oxyde d'argent, l'acide éthylolaminodiacétique, avec un rendement analogue à celui donné par le mode opératoire que nous indiquons.

On chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que le pH se stabilise vers 2,6 (8 h environ). Par concentration, on obtient un mélange cristallin de chlorure de sodium et d'aminoacide, d'où l'on sépare facilement ce dernier grâce à sa grande variation de solubilité avec la température (18,95 % à 100° 2,1 % à 20°). Les eaux mères, traitées à l'ébullition par la baryte saturée, donnent un abondant précipité de sel barytique $C_6H_9O_5NBa$, qui, décomposé par un net excès d'acide sulfurique (30 % environ), nécessaire pour pouvoir éliminer totalement le sulfate de baryum, fournit encore une quantité appréciable d'acide éthylolaminodiacétique. Le produit, purifié par recristallisation dans l'eau bouillante fond à 170-172° (Kiprianov ([2]), indiquait 167-169°).

Analyse. — Trouvé %, C 41.0; H, 6,2; N 7,87: calculé % $C_6H_{11}O_5N$ C 41,24; H, 6,22; N, 7,91.

Les sels neutres, alcalins, de baryum, ainsi que les complexes cuivriques $C_6H_9O_5NCu, 2OH_2$ et de plomb $C_6H_9O_5NPb$ (séché), ces deux derniers assez solubles dans l'eau sont bien cristallisés ([4]).

Si l'on déshydrate complètement le produit brut de cette réaction, et épuise le résidu au dioxanne bouillant, on provoque, par concentration de cette solution dioxannique une faible cristallisation de *morpholone*-2; F 178°.

Analyse. — Trouvé %, N 13,83; calculé pour $C_4H_7O_2N$, 13,85.

En faisant varier les conditions expérimentales (température, concentration et proportions des réactants), on n'agit que faiblement sur le rendement en morpholone-2 qui reste toujours inférieur à 1 %. Nous avons identifié la morpholone-2 ainsi obtenue en la préparant par déshydratation toluénique, de l'acide éthylolaminoacétique, lui-même obtenu selon A. I. Kiprianov ([5]), à partir de formol, de cyanure de potassium et d'éthanolamine.

Analyse. — N % trouvé 14,10; calculé pour $C_4H_7O_2N$ 13,85.

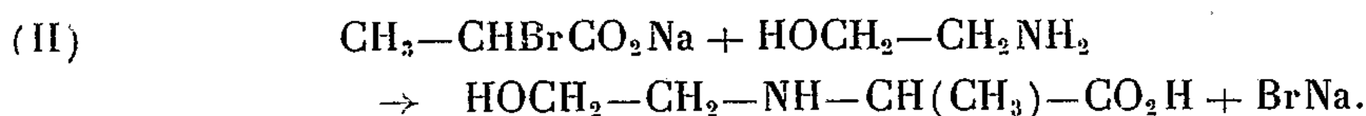
L'acide éthylolaminoacétique constitue vraisemblablement le stade intermédiaire de la réaction (I), car, en le faisant réagir en milieu aqueux sur le chloracétate de sodium, on obtient encore l'acide éthylolaminodiacétique.

2. *Action de l'α-bromopropionate de sodium sur l'éthanolamine.* — En opérant comme dans (I), on constate que le pH du mélange réactionnel ne s'abaisse jamais au-dessous de 4. Lorsque le pH a atteint cette valeur, on évapore à sec sous pression réduite, estérifie par l'alcool absolu chlorhydrique, ce qui permet d'éliminer complètement le bromure de sodium, chasse l'alcool et hydrolyse le chlorhydrate d'aminoester ainsi obtenu par ébullition de sa solution aqueuse. Après action de l'oxyde d'argent, on isole, avec un rendement de 30 %, l'acide éthylolaminopropionique; F 193-195°, non encore

([4]) L'étude physicochimique de l'acide éthylolaminodiacétique fera l'objet d'une prochaine communication.

([5]) *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 2, 1932, p. 585-589.

décrit ([6]).



(II) $CH_3-CHBrCO_2Na + HOCH_2-CH_2NH_2 \rightarrow HOCH_2-CH_2-NH-CH(CH_3)-CO_2H + BrNa.$

Cet aminoacide est identique à celui obtenu à partir d'acétaldéhyde, de cyanure de potassium et d'éthanolamine.

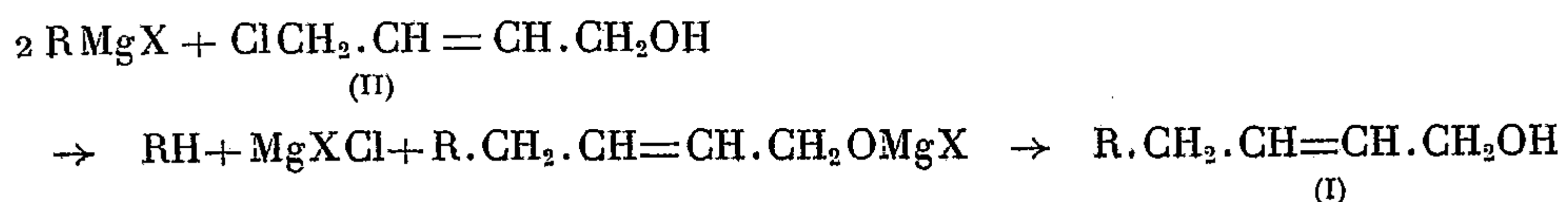
Analyses. — *A partir d'α-bromopropionate :* trouvé %, C 44,77; H, 7,68; N, 10,47; calculé % pour $C_5H_{11}O_3N$, C 45,10; H 8,27; N, 10,51. *A partir d'acétaldéhyde :* trouvé %, N 10,47; calculé %, N, 10,51.

En utilisant l'α-chloropropioniate de sodium, on n'obtient encore que l'acide éthylolaminoproprionique, mais avec un moindre rendement. Il semble que, dans ce cas, l'encombrement autour de l'atome d'azote secondaire de l'acide éthylolaminopropionique interdise une nouvelle attaque de l'halogène comme dans la réaction (I).

CHIMIE ORGANIQUE.— *Synthèse d'alcools primaires α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Georges Poilane**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le chlorobuténol réagit sur les composés organomagnésiens en donnant des alcools primaires α-éthyléniques de configuration *cis*.

On connaît divers procédés pour préparer les alcools primaires α-éthyléniques du type (I); toutefois, en vue d'établir une méthode aussi directe que possible permettant d'obtenir un seul isomère géométrique, nous avons fait réagir les composés organomagnésiens mixtes sur le *chloro-4 butène-2 ol-1* (II); l'atome de chlore de ce dernier, étant de nature allylique, doit posséder une grande réactivité et l'on peut schématiser la formation de l'alcool (I) comme suit :



$$2\,RMgX + \underset{(II)}{ClCH_2.CH = CH.CH_2OH} \rightarrow RH + MgXCl + R.CH_2.CH{=}CH.CH_2OMgX \rightarrow \underset{(I)}{R.CH_2.CH{=}CH.CH_2OH}$$

C'est là, en somme, une extension du procédé au chloréthanol de V. Grignard ([1]), le chlorobuténol (II) pouvant être considéré comme un vinylogue de $ClCH_2.CH_2OH$.

([6]) La séparation de l'acide éthylolaminopropionique est très simplifiée si l'on fait réagir l'α-bromopropionate d'éthyle sur l'éthanolamine dans le chloroforme comme précédemment ([3]). Le rendement est alors d'environ 55 %.

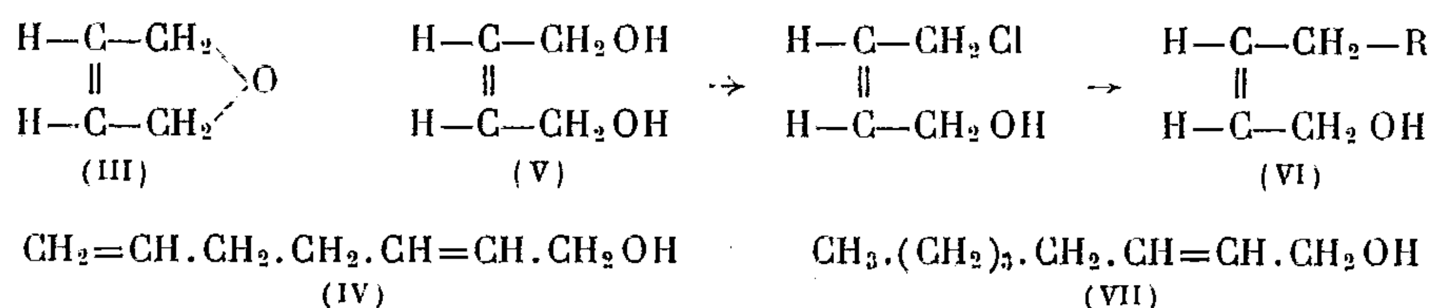
(*) Séance du 26 avril 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 141, 1905, p. 44.

Il n'est d'ailleurs pas impossible que la réaction débute par la formation de *dihydro-2.5 furanne* (III) lequel, sous l'action d'une deuxième molécule de magnésien, conduirait à l'alcool éthylénique. Nous nous proposons de vérifier cette hypothèse.

La structure de la chaîne carbonée des alcools ainsi préparés a été confirmée en comparant leurs produits d'hydrogénation avec les alcools saturés normaux correspondants; c'est ainsi que l'*heptadiène-2.6 ol-1* (IV), résultant de l'action du chlorure d'allylmagnésium sur le chlorobuténol, fournit par hydrogénation catalytique l'*heptanol-1*; les deux alcools saturés sont identiques, $É_{760}$ 173°, phényluréthanne F 60°. Les alcools obtenus par le nouveau procédé sont donc bien primaires et la réaction se fait sans transposition.

D'autre part, le chlorobuténol est préparé par action du chlorure de thionyle et de pyridine sur le *butène-2 diol-1.4 cis* (V); la configuration *cis* doit être conservée pendant tout le processus et les alcools (I) doivent être, eux aussi, des composés *cis*.



Même si l'on passe intermédiairement par le dihydrofuranne (III), la structure *cis* doit être maintenue car l'ouverture du cycle époxydique ne doit pas perturber la configuration de l'enchaînement éthylénique.

On connaît assez peu de paires d'isomères *cis* et *trans* des alcools primaires α-éthyléniques du type (I); cependant Grédy [2] et Smets [3] ont préparé sous ses deux formes l'*octène-2 ol-1* (VII); Grédy conclut que les propriétés physiques des deux isomères sont très voisines et que la spectrographie Raman permet difficilement de les distinguer.

Nous avons eu recours aux *esters dinitrobenzoïques*, encore non signalés, pour différencier les deux formes géométriques de l'octène-2 ol-1; celui de l'alcool *trans*, préparé selon Grédy, F 60° alors que celui de l'alcool obtenu à partir du chorobuténol et supposé *cis* F 45°. Les deux octénols sont donc bien différents; en outre, Smets a préparé l'octénol *cis* par semihydrogénation de l'octynol correspondant et les constantes qu'il en donne sont très voisines de celles de notre alcool présumé *cis*.

Nous conclurons que les alcools α-éthyléniques primaires, résultant de l'action des composés organomagnésiens sur le chlorobuténol, sont les formes *cis*.

---

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1936, p. 1093.

(3) *Chem. Abst.*, 1950, p. 8315.

Chloro-4 butène-2 ol-1 C_4H_7OCl (II). — Composé déjà décrit et obtenu par d'autres voies que la nôtre. Liquide, légèrement agressif; $É_3$ 51-52°; d_4^{25} 1,154; n_D^{25} 1,4837; Cl %, calc. 33,3; trouvé 33,8.

Les alcools que nous avons préparés sont décrits dans le tableau ci-dessous.

Alcools $R.CH_2.CH = CH.CH_2OH$ formes *cis*.		É (° C).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	Rdt %.	F du dinitrobenzoate (° C).
Pentène-2 ol-1		138/760	0,853	1,4360	80	60
Hexène-2 ol-1		158/760			70	52
Heptène-2 ol-1		82-84/20	0,851	1,4442	68	45
Octène-2 ol-1	*trans* de Smets	74/4	0,8428	1,4446		
	cis de Smets	72/4	0,8488	1,4460		
	cis, C. et P.	88/11	0,850	1,4470	71	45
Méthyl-7 octène-2 ol-1		93-95/10	0,850	1,4495	60	33
Heptadiène-2.6 ol-1		73-76/12	0,873	1,4626	76	
Phényl-4 butène-2 ol-1 (*)		125/11			80	104

(*) Renferme un peu de biphényle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action de l'acide nitrique sur le méthyl-2 butanol-2*. Note (*) de Mme **Jacqueline Vitry-Raymond**, présentée par M. Paul Pascal.

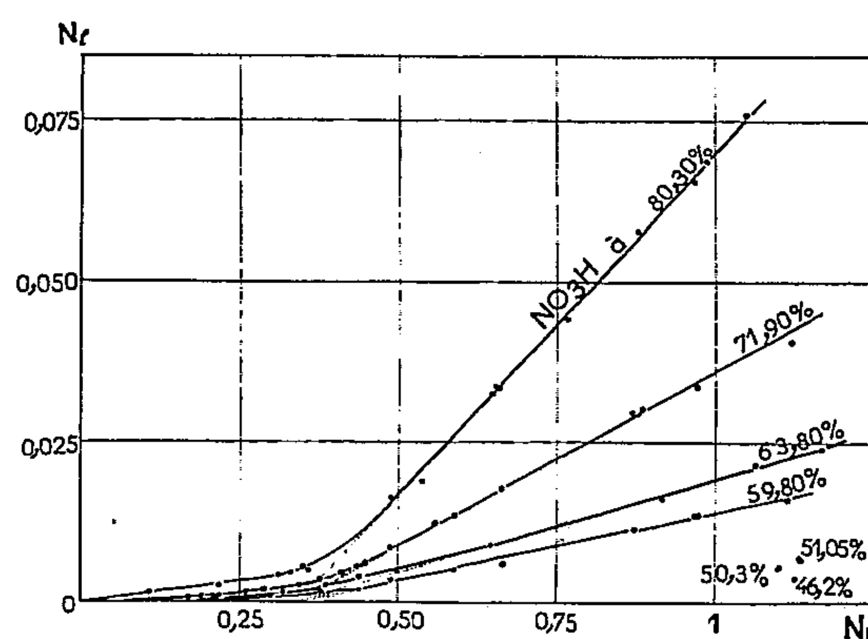
Dans cette Note, consacrée à l'étude de l'action de solutions aqueuses d'acide nitrique sur un alcool tertiaire, on a mis en évidence : l'allure particulière des courbes représentant la limite d'estérification en fonction de la proportion d'acide mise en œuvre, l'apparition en présence d'un excès d'acide de réactions secondaires influant sur cette limite, le rôle prépondérant des molécules « d'acide libre » dans les phénomènes observés.

Technique expérimentale. — Les mélanges étudiés sont préparés en ajoutant une molécule d'alcool dans N_t molécules d'acide nitrique amenées préalablement au degré d'hydratation choisi (la concentration pondérale de ces acides nitriques aqueux est comprise entre 46,20 et 80,30 %). On opère de manière à éviter tout échauffement et toute formation de vapeurs nitreuses. Ces mélanges, de composition déterminée par gravimétrie, sont plongés dans un thermostat, réglé à 20°,8, et soumis à des dosages volumétriques.

Résultats expérimentaux. — *a. Estérification.* — Lorque N_t est compris entre zéro et un nombre voisin de 1 (cette valeur de N_t est une fonction croissante de l'hydratation de l'acide), l'estérification est le seul phénomène observé. A 0°, comme à 20°,8, la limite d'estérification est atteinte très rapidement, en quelques minutes.

En présence d'un grand excès d'alcool, le rendement en ester (rapport de N_e au nombre de moles d'acide pouvant au maximum subir l'estérification) est très faible et peut même pratiquement s'annuler suivant l'hydratation de l'acide

considéré. Il varie peu pour des proportions inférieures à environ 0,3 mole d'acide pour 1 d'alcool. Puis il se met à croître, d'autant plus brusquement que l'acide est plus concentré. Il est remaquable que la partie correspondante des courbes donnant N_e en fonction de N_t soit formée de droites virtuellement concourantes en un point situé sur l'axe des abscisses.



N_t = nombre total de moles d'acide nitrique pour une mole d'alcool.
N_e = nombre de moles d'acide nitrique estérifiées à la limite, à 20°,8.

b. Estérification et réactions secondaires. — Dans les mélanges contenant un excès d'acide (environ 1 à 4 moles pour 1 d'alcool), l'estérification est suivie d'une réaction plus lente aboutissant tout d'abord à la formation du méthyl-2 nitro-3 butanol-2 (A) obtenu par Konowalow ([1]) et Wieland ([2]), puis à celle d'un dérivé nitré éthylénique, le méthyl-2 nitro-3 butène-2 (B) obtenu par Haitinger ([3]) et Wieland ([2]). Des essais, faits en présence d'urée, ont montré que l'apparition de ces dérivés nitrés n'est pas due à l'action de vapeurs nitreuses. Le rendement en dérivés nitrés croît en fonction du temps, ainsi qu'avec la proportion et la concentration de l'acide contenu dans les mélanges. Des dosages volumétriques montrent : qu'au bout d'un même temps le rendement en dérivé nitré éthylénique (B) est d'autant plus élevé que la proportion d'acide est plus importante; que pour une même proportion d'acide, ce rendement croît en fonction du temps; que le temps nécessaire pour obtenir une même valeur de ce rendement est d'autant plus long que le mélange est moins riche en acide ou l'acide moins concentré. Le rendement en ester commence à décroître avec le temps avant même que les dérivés nitrés ne soient présents en quantité décelable. A 0°, la formation de dérivés nitrés étant bien plus lente qu'à 20°,8, le phénomène de désestérification est moins intense.

(*) Séance du 21 avril 1954.

([1]) *J. Soc. physicochimique Russe*, 33, 1901, p. 48.

([2]) WIELAND et RAHN, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 54, 1921, p. 1770.

([3]) *Monats. Chem.*, 2, 1881, p. 290.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — L'on sait, grâce aux travaux de J. Chedin ([4]), que les molécules « libres » NO_2OH se trouvent en quantité négligeable dans des solutions de concentration voisine de 50 %, et que leur nombre croît avec la concentration de l'acide. L'hypothèse, émise par J. Chedin à propos de la cellulose, suivant laquelle les molécules NO_2OH interviendraient seules dans l'estérification, expliquerait donc les faibles valeurs de N_l obtenues avec des acides de concentration voisine de 50 %. D'autre part, *en présence d'un grand excès d'alcool*, l'on peut penser qu'il y aurait une solvatation avec liaison de l'hydrogène de l'acide et de l'oxygène de l'alcool. Il en résulterait une diminution du nombre de molécules NO_2OH, et, par suite, de N_l dans la région des courbes où N_t est compris entre 0 et 0,4. En outre, les moles NO_2OH étant en très petit nombre par rapport à N_t, le rendement observé N_l/N_t est obligatoirement très faible. Il est normal de constater la croissance de N_l/N_t avec le nombre total de moles d'acide et ce rapport ne peut évidemment passer par une valeur minimum à l'équimolécularité car la proportion de molécules NO_2 OH est bien inférieure à 1/1.

En présence d'un excès d'acide, la formation des dérivés nitrés A et B est en accord avec les études sur la déshydratation du méthyl-2 butanol-2 ([5]) et son mécanisme ([6]), ainsi qu'avec les recherches sur la fixation d'acide nitrique sur les dérivés éthyléniques ([2]). Le temps s'écoulant entre l'apparition de l'ester et celle de A, puis de B, est sous la dépendance du nombre de molécules NO_2OH. Il en est de même du rendement en dérivés nitrés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du biiodure de germanium sur des composés organométalliques*. Note de M. **GILBERT JACOBS**, présentée par M. Charles-Mauguin.

Nous avons entrepris une étude du germanium divalent, et examiné en premier lieu la possibilité de préparer des dérivés organiques de cet élément, en faisant réagir le biiodure de germanium avec d'autres dérivés métalloorganiques.

Le premier dérivé essayé est le mercure diéthyle. La réaction est exothermique en solution benzénique. Des quantités considérables de gaz s'échappent. Une analyse au spectrographe de masse indique qu'il s'agit d'éthane avec des quantités minimes de butane. Tout GeI_2 disparaît tandis qu'il se forme un précipité de Hg_2I_2 (identifié par un diagramme de rayon X) et de mercure finement divisé. Après refroidissement $I—Hg—C_2H_5$ cristallise de la solution benzénique.

GeI_2 ne réagit pas avec $Hg(n.C_4H_9)_2$ en milieu de benzène, chloroforme ou

([4]) *J. Chimie physique et physicochimie biologique*, 3, 1952, p. 109.

([5]) WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2970.

([6]) HENNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1649.

tétrachlorure de carbone, tandis qu'il disparaît entièrement avec un excès de $Hg(C_4H_9)_2$ dans l'éther ou l'acétone formant une solution jaune. Lorsque le solvant est évaporé au bain-marie il y a décomposition. Afin d'isoler le dérivé de germanium formé, nous avons employé le mode opératoire suivant :

A une suspension de GeI_2 dans de l'acétone on ajoute un excès de $Hg(n.C_4H_9)_2$ dans une atmosphère inerte, jusqu'à disparition totale du GeI_2. Ensuite, l'acétone est évaporée dans le vide. Il reste une masse solide qui fond entre 100-110°. A partir de 100°, et à une pression de 0,05 mm du $IHgC_4H_9$ se dépose dans le col du ballon de distillation. Puis c'est l'excès de $Hg(n.C_4H_9)_2$ qui distille. Il reste alors un résidu huileux qui contient tout le germanium. Ce résidu a été soumis à une distillation moléculaire. L'analyse du produit ainsi purifié correspond à la formule $(C_4H_9)_2IGe-GeI(C_4H_9)_2$, soit 22,5 % de Ge et 41,2 % d'I. On peut conclure des expériences précédentes que le germanium bivalent réduit le dérivé mercurique, ceci est d'ailleurs confirmé par le dépôt de mercure qui reste après la distillation.

Analyse. — Le composé organique du germanium est détruit par un mélange d'acide nitrique (30 %) et d'acide sulfurique (70 %). Le GeO_2 est dissous dans l'hydroxyde de sodium. Après neutralisation avec l'acide chlorhydrique, on en ajoute un excès et l'on distille $GeCl_4$. Le Ge est dosé par colorimétrie (le réactif employé est le phénylfluorone, la longueur d'onde 5000 Å).

Afin d'éviter l'oxydation du germanium bivalent, nous avons essayé la réaction de substitution avec le lithiuméthyle et le lithiumbutyle dans l'éther sulfurique. LiC_2H_5 réagit difficilement, alors que LiC_4H_9 réagit bien plus facilement. Cependant, la difficulté suivante se présente : il est connu que des dérivés organiques de métaux bivalents du type MR_2 forment avee LiR des complexes du type $MR_2.LiR$, ces complexes étant des corps solides. Le même cas se produit probablement avec Ge $(But)_2$. En effet, après évaporation de l'éther on obtient un mélange solide qui contient tout le germanium. Il n'est pas possible d'extraire le complexe en question par un solvant organique puisque LiI, formé par la réaction, est également soluble dans la plupart des solvants organiques.

Dans la réaction de GeI_2 avec Zn $(n.C_4H_9)_2$ une réduction de Zn $(n.C_4H_2)_2$, n'est pas à craindre. La réaction a été effectuée en milieu benzénique dilué, puisqu'en solution concentrée, l'augmentation de la température est telle que les produits de la réaction primaire se décomposent. Ceci est aussi la raison pour laquelle l'excès de Zn $(C_4H_9)_2$ employé ne peut être éliminé par distillation, même dans le vide très poussé. Lorsqu'on emploie Zn $(iso-C_4H_9)_2$ qui est plus volatil, la décomposition thermique est aussi plus rapide. Des essais d'ultracentrifugation de la solution incolore, obtenue après la réaction, ont démontré qu'elle contient un polymère dont le poids moléculaire varierait entre 20000 et 100000. Des essais d'isolement des dérivés de germanium formés sont en cours.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *L'intensité des rayons X diffractés par des cristaux à empilement compact avec des « erreurs d'empilement »*. Note de M. **Rudof Gevers**, présentée par M. Charles Mauguin.

Il a été prouvé par Jagodzinski (¹) que l'intensité diffuse I des rayons X diffractés par des cristaux à empilement compact présentant des « erreurs d'empilement » est

$$(1)\qquad I = CN_3 |F|^2 \sum_{r=1}^{k} \frac{3}{2} C_r \frac{1-x_r^2}{1-2x_r \cos A_3 + x_r^2},$$

où x_r sont les racines d'une équation caractéristique

$$(2)\qquad F(x) = \sum_{p=0}^{k} a_p x^{k-p} = 0,$$

tandis que les constantes C_r sont la solution du système

$$(3a)\qquad \sum_{r=1}^{k} C_r x_r^m = P_m - \frac{1}{3} \qquad (m = 0, 1, \ldots, k-1),$$

$$(3b)\qquad \sum_{r=1}^{k} C_r = P_0 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3}.$$

Nous (²) avons déjà remarqué que la somme de (1) peut être calculée sans résoudre (1) et (2) et nous avons donné une formule générale qui exprime (1) en fonction de $a_p (p = 0, 1, \ldots, k)$ et $P_m (m = 0, 1, \ldots, 2k-1)$. Il est pourtant possible de donner des expressions plus simples qui ne nécessitent que la connaissance de $P_m (m = 0, 1, \ldots, k-1)$ et qui, de ce fait, sont beaucoup plus pratiques.

En effet, comme

$$\frac{1-x^2}{1-2x\cos A_3 + x^2} = \frac{1}{1-x e^{iA_3}} + \frac{1}{1-x e^{-iA_3}} - 1,$$

on a

$$I = CN_3 |F|^2 (V + V^* - 1), \quad \text{si} \quad V = \sum_{r=1}^{k} \frac{3}{2} C_r \frac{1}{1-x_r e^{iA_3}} = \frac{\sum_{r=1}^{k} \frac{3}{2} C_r \prod_{p=1}^{k, p\neq r} (1-x_p e^{iA_3})}{\prod_{p=1}^{k} (1-x_p e^{iA_3})} = \frac{T}{N}.$$

(¹) *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 208.

(²) R. Gevers, *Natuurwet. Tjdschr.*, 35, 1953, p. 25; *Acta Cryst.*, 1954 (à paraître).

Mais on a

$$N=\prod_{p=1}^{k}(1-x_p e^{iA_3})=e^{ikA_3}F(e^{-iA_3})=\sum_{p=0}^{k}x_p e^{ipA_3},$$

et

$$\prod_{p=1}^{k}{}_{p\neq r}\ (1-x_p e^{iA_3})=[F(x):(x-x_r)]_{x=e^{-iA_3}}\,e^{i(k-1)A_3}=\sum_{p=0}^{k}b_p e^{ipA_3},$$

où

$$b_p=\sum_{m=0}^{p}a_m x_r^{p-m}\qquad (b_k=0\text{; règle de Horner}).$$

Donc :

$$T=\sum_{r=1}^{k}\frac{3}{2}C_r\sum_{p=0}^{k}e^{ipA_3}\sum_{m=0}^{p}a_m x_r^{p-m}=\sum_{p=0}^{k}e^{ipA_3}\sum_{m=0}^{p}a_m\sum_{r=1}^{k}\frac{3}{2}C_r x_r^{p-m},$$

ou si l'on tient compte de (2) :

$$(4)\qquad T=\sum_{p=0}^{k}a'_p e^{ipA_3},\qquad \text{si}\quad a'_p=\sum_{m=0}^{p}a_m\left(\frac{3}{2}P_{p-m}-\frac{1}{2}\right)\qquad (a'_k=0)$$

On obtient alors

$$V=\frac{\sum_{p=0}^{k}a'_p e^{ipA_3}}{\sum_{p=0}^{k}a_p e^{ipA_3}}$$

et l'on a donc pour

$$I=CN_3|F|^2\left\{\frac{\sum_{p=0}^{k}a'_p e^{ipA_3}}{\sum_{p=0}^{k}a_p e^{ipA_3}}+\frac{\sum_{q=0}^{k}a'_q e^{-iqA_3}}{\sum_{q=0}^{k}a_q e^{-iqA_3}}-1\right\},$$

ou enfin

$$(5)\qquad I=CN_3|F|^2\,\frac{A_0+2\sum_{m=1}^{k-1}A_m\cos mA_3}{B_0+2\sum_{m=1}^{k}B_m\cos mA_3}$$

si

$$(6)\qquad A_m=\sum_{p=0}^{k-m}a_{p+m}a'_p+a'_{p+m}a_p-a_{p+m}a_p\qquad B_m=\sum_{p=0}^{k-m}a_{p+m}a_p.$$

On sait que A_3 est maximale ou minimale pour $A_3 = 0$ ou π (mod 2π). En tenant compte de (5) et (6) on obtient

$$(7)\quad \begin{cases} I(0) = CN_3 |F|^2 \dfrac{2\sum_{m=0}^{k-1} a'_m - \sum_{m=0}^{k} a_m}{\sum_{m=0}^{k} a_m} \\ I(\pi) = CN_3 |F|^2 \dfrac{2\sum_{m=0}^{k-1} (-1)^m a'_m - \sum_{m=0}^{k} (-1)^m a_m}{\sum_{m=0}^{k} (-1)^m a_m} \end{cases}$$

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Le système* Co-Cu-O. Note de MM. **Félix Bertaut** et **Claude Delorme**, présentée par M. Charles Mauguin.

CoO dissout dans sa maille jusqu'à 25 % de CuO avec apparition d'une surstructure Co_3CuO_4, quadratique et instable. La structure de $Cu^{++}Co^{++}O_2^{--}$ est isomorphe de $Cu^{++}Mg^{++}O_2^{--}$. Elle se transforme aux basses températures en $Cu^{+}Co^{+++}O_2^{--}$ ou Co_2O_3, Cu_2O, isostructural de Fe_2O_3, Cu_2O, rhomboédrique.

CuO monoclinique ne dissout que très peu de CoO. Par contre CoO dissout dans son réseau (type NaCl à température ordinaire) jusqu'à 25 % de CuO à 950° C, sans variation sensible de sa maille. Lorsque l'on recuit la solution solide à 825° C et à l'abri de l'air (pour éviter l'oxydation de CoO en Co_3O_4), on constate d'abord un élargissement et ensuite un dédoublement des raies Debye-Scherrer à l'exception des raies (hhh) qui restent fines. Le maximum de dédoublement correspond à une structure quadratique de paramètres $a = 4,32$ Å, $c/a = 0,97$ et de composition Co_3CuO_4.

Le processus d'ordre consiste en une segrégation selon l'axe [001] de plans alternés A et B. Les plans A contiennent uniquement du Co, les plans B des proportions égales de Cu et de Co. Les raies (hhh) restent fines, car la densité d'occupation de Cu et de Co dans ces plans est invariante dans la transformation.

Signalons deux faits remarquables. Alors que le voisinage octaédrique de l'ion Cu^{++} montre généralement (1) une déformation quadratique avec un rapport d'axes c/a supérieur à l'unité, nous avons ici un rapport d'axes inférieur à l'unité. Ensuite la surstucture est instable. Des recuits à des températures inférieures à 800° C produisent la segrégation de CuO dont les raies apparaissent nettement sur les diagrammes de Debye-Scherrer.

---

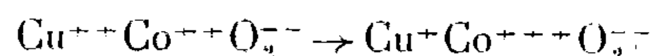
(1) A. F. Wells, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 175; L. Weil, F. Bertaut et L. Bochirol, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 208.

Nous avons rencontré les mêmes faits dans l'étude du système NiO—CuO (²). Comme dans ce dernier cas l'instabilité peut s'expliquer par des diagrammes d'énergie libre (²). L'intervention d'électrons *d* semble être essentielle dans la formation de la surstructure, car MgO ne forme pas de surstructure quadratique avec CuO.

Du fait de la différence entre les moments magnétiques de Cu et de Co on aurait pu s'attendre à l'apparition d'un ferrimagnétisme (³). Les expériences effectuées par R. Pauthenet jusqu'aux températures de l'hydrogène liquide, ont été négatives aussi bien pour NiO—CuO que pour 3 CoO, CuO. De cette absence de ferrimagnétisme nous concluons que sur chacun des quatre sous-réseaux les spins sont compensés. En d'autres termes la maille magnétique doit être le double de la maille déterminée aux rayons X comme c'est le cas dans les antiferromagnétiques MnO, FeO, CoO et NiO (³), (⁴).

Pour des compositions atomiques supérieures à 25 % de CuO une nouvelle phase commence à paraître dans des préparations faites à 900° C. Sa composition est CuO, CoO. Elle est isomorphe de MgO, CuO, signalée par Rigamonti (⁵), ce qui établit la nature ionique de la substance. Le diagramme de Debye-Scherrer est très riche en raies et nous n'avons pas encore pu préciser la maille.

Lorsque ce produit est recuit en ampoule scellée à 500° C, $CuCoO_2$ se transforme suivant



$$Cu^{++}Co^{++}O_2^{--} \rightarrow Cu^{+}Co^{+++}O_2^{--}$$

en Co_2O_3, Cu_2O rhomboédrique [$a = 5{,}95$ Å; $\alpha = 27°42'$; description hexagonale : $a = 2{,}85$ Å; $c = 17{,}16$ Å; groupe d'espace $R\bar{3}m$-D_{3d}^5; Cu en (000), Co en (1/2, 1/2, 1/2), O en $\pm$ (1/9, 1/9, 1/9)] isostructural de Fe_2O_3, Cu_2O : ($a = 3{,}03$; $c = 17{,}09$) (⁶). Admettant pour rayon ionique de O^{--} 1,32 Å, on trouve que le rayon ionique de Co^{+++} est de 0,58 Å, celui de Fe^{+++} étant de 0,67 Å.

Nos essais de produire un cobaltite de cuivre, Co_2O_3, CuO ont échoué. Il y a toujours eu segrégation en Co_3O_4 et CuO. Le résultat de Holgersson (⁷) qui aurait obtenu ce composé (spinelle) par chauffage des nitrates entre 800 et 850° C paraît donc douteux.

(²) F. BERTAUT et C. DELORME, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 356.

(³) L. NÉEL, *Ann. de Phys.*, 3, 1948, p. 137; *Ann. Inst. Fourier*, 1, 1949, p. 163.

(⁴) C. G. SHULL et J. S. SMART, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1256.

(⁵) *Atti. Acad. naz. Lincei*, 2, 1947, p. 446; *Structure Reports* 11, 1947-1948, p. 487.

(⁶) W. SOLLER et A. J. THOMSON, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 10, 1935, p. 17; *voir* aussi pour l'énergie électrostatique de ce composé C. DELORME et F. BERTAUT, *J. de Phys. et Rad.*, 14, 1953, p. 129.

(⁷) *Z. anorg. allg. Chem.*, 183, 1929, p. 384.

OPTIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Comparaison des spectres d'étincelles de grande longueur dans l'air et du spectre de l'éclair.* Note (*) de Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Eugène Darmois.

En comparant les spectres des trois phases (pré-décharge, décharge principale, post-lueur), on montre que la post-lueur croît en intensité lorsque la distance disruptive augmente, alors que la pré-décharge et la décharge principale passent par un maximum. En comparant avec l'éclair, on en déduit que les spectres d'éclairs sont principalement les spectres de la post-lueur.

Nous avons étudié (1), (2), (3) les trois spectres correspondant aux trois phases de la décharge entre deux électrodes dont les distances variaient de 17 jusqu'à 155 cm. Bien que les trois spectres obtenus soient différents, ils offrent des caractères communs : ils sont plus riches en raies atomiques qu'en bandes et certaines raies sont présentes dans les trois phases; parmi elles se trouvent des raies assez peu intenses, mais de haute excitation; les raies communes sont les suivantes :

{ 3005–3008	O II	{ 3408	N II
{ 3007	N II	{ 3410	O II
3135–3138	O II	3437	N II
		3483–3485 et 3478	N IV
3271–3273	O II	3995	N II
3329–3330–3331	N II	4035–4041–4043	N II
3367	N III	4103–4105	O II

Par contre certaines bandes présentes dans la post-luminescence ne s'observent pas dans la décharge principale; elles appartiennent au deuxième système positif de l'azote : 3805 (0,2); 3895 (3,6); 3943 (2,5); 4417 (3,8); il faut leur ajouter 4278 de N_2^+.

Nous avons signalé (3) que la séparation des différentes phases nous avait permis de discerner de nouvelles raies dans le spectre de la décharge principale; ce sont : 4129, O II; 4169, O II; 4906, O II; il s'agit de raies très faibles.

Du point de vue quantitatif, les raies présentes dans la pré-décharge ont une intensité sensiblement proportionnelle à celle des raies correspondantes de la décharge principale, les raies de l'azote semblant favorisées par rapport à celles de l'oxygène. De cette proportionnalité il résulte que la pré-décharge est la plus intense pour des distances disruptives de 50 et 70 cm qui donnent la décharge la plus brillante.

(*) Séance du 21 avril 1954.

(1) A. Vassy, H. Norinder et E. Vassy, *Arkiv för Fysik*, 6, 1953, p. 437.
(2) F. Rimbert et A. Vassy, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1324.
(3) A. Vassy, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1398.

Les choses sont très différentes pour la post-lueur qui *se développe de plus en plus par rapport à la décharge principale* à mesure que la distance et la tension augmentent. On peut noter que les bandes de la post-lueur sont moins intenses du côté de la pointe (négative) que de la sphère; mais elles ont toujours une *intensité comparable à celle des raies*, ou même supérieure, différence importante avec la décharge principale. Il y a donc là deux tendances qui nous permettent de faire la liaison avec le spectre de l'éclair.

Des spectres d'éclairs ont été photographiés par deux méthodes, soit au prisme-objectif, Pickering (4), Fox (5), Israël et Wurm (6) soit avec un spectrographe à fente, Slipher (7), J. Dufay et coll. (8), M. Dufay (9), Petrie (10), José (11), C. F. Knuckles et J. W. Swensson (12). Tous les auteurs ont observé de notables variations du spectre d'un éclair à l'autre et, dans le cas du prisme-objectif, du sommet à la base de l'éclair.

Notons que les auteurs utilisant un prisme-objectif se trouvent dans les mêmes conditions expérimentales que les nôtres lors des mesures en photographie fixe; ils obtiennent un spectre dû surtout à la décharge principale. Par contre avec un spectrographe à fente, la post-lueur n'est pas défavorisée; et c'est ainsi que Dufay a pu voir les bandes du deuxième système positif de l'azote qui sont émises dans la post-lueur, ainsi que les bandes de NO. Pour comparer nos spectres sous haute tension et ceux des éclairs, nous ne devons pas perdre de vue ce mélange de la post-lueur et de la décharge principale dans le spectre de l'éclair.

Nous pouvons noter certaines analogies : variations le long de la décharge, intensités relatives du même ordre de grandeur. Les divergences sensibles concernent les raies des atomes neutres O I et N I, fortes et abondantes dans les éclairs, faibles ou absentes dans la décharge; mais ces raies sont renforcées dans la post-lueur qui croît en intensité quand la distance disruptive augmente, alors que la décharge principale devient moins brillante au delà de 50 cm. De même les raies des atomes deux et trois fois ionisés n'ont pas été observées dans l'éclair; cependant dans l'étincelle nous avons des raies assez fortes de N III et N IV à 3478, 3367, 3354 Å, dont l'absence ne peut s'expliquer par l'absorption de l'ozone formé par l'éclair.

---

(4) E. C. Pickering, *Astrophys. J.*, 14, 1901, p. 367.

(5) P. Fox, *Astrophys. J.*, 18, 1903, p. 294.

(6) H. Israël et K. Wurm, *Naturwiss.*, 29, 1941, p. 778.

(7) V. M. Slipher, *Lowell Obs. Bull.*, n° 79, 1917.

(8) J. Dufay, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1331; J. Dufay et Tcheng Mao-Lin, *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 137.

(9) M. Dufay, *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 255.

(10) Petrie et R. Small, *Univers. Saskatchewan Scien. Rep.*, n° AR-6.

(11) P. D. José, *J. Géophys. Res.*, 55, 1950, p. 39.

(12) C. F. Knuckles et J. W. Swensson, *Ann. Géophys.*, 8, 1952, p. 333.

En extrapolant nos résultats de laboratoire, on doit s'attendre à ce que des décharges orageuses de grande longueur présentent une post-lueur importante en intensité et en durée; on peut d'ailleurs la voir sur les photographies d'éclairs prises à la chambre de Boys. Nous pensons donc que dans les spectres d'éclairs obtenus jusqu'à ce jour la part de la post-lueur est plus grande que celle de la décharge principale, et qu'il est difficile d'en tirer des conclusions sur l'énergie de la décharge orageuse ou l'état de l'atmosphère.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude des effets, sur les mitoses des cellules végétales, du 1.4 diméthylsulfonoxybutane. Essais de protection par la β-mercaptoéthylamine.* Note de MM. **René Truhaut** et **Guy Deysson**, présentée par M. René Souèges.

Le 1.4-diméthylsulfonoxybutane exerce, sur les cellules végétales, une action de même type que les autres composés chimiques radiomimétiques mais qui se singularise par le fait que, même aux doses léthales, la structure du noyau quiescent est très peu altérée. La β-mercaptoéthylamine ne protège pas les plantules de Pois contre l'action de ce corps.

Dans la série des esters disulfoniques répondant à la formule générale $CH_3SO_2O-(CH_2)n-OSO_2CH_3$, le di-(méthylsulfonoxy).1.4 butane, $CH_3-SO_2O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OSO_2CH_3$ (*myléran*), reconnu comme possédant l'action inhibitrice la plus marquée vis-à-vis du carcinome de Walker, chez le Rat, et aussi comme provoquant la plus forte diminution du taux sanguin des granulocytes, chez le Rat et chez l'Homme ([1]), a été récemment proposé, comme agent thérapeutique dans les leucémies myéloïdes chroniques ([2]), ([3]).

Dans le cadre des recherches que nous poursuivons sur l'action cytotoxique des composés chimiques dits radiomimétiques ([4]), nous avons étudié, selon notre technique habituelle, les modalités de l'action exercée par cette substance sur la division des cellules végétales.

1° *Expériences effectuées sur des plantules de* Pisum sativum *L.* — Des lots de plantules ont été traités pendant 24 h avec des solutions de myléran dans le liquide de Knop au demi, à des concentrations allant de 10^{-2} à 10^{-7}. Vis-a-vis de l'allongement des racines, la concentration de 10^{-7} se montre indifférente;

([1]) L. A. Elson, G. M. Timmis et L. A. Elson, *C. R. du IIe Congrès internat. de Biochimie*, Paris, juillet 1952, p. 468 et 483.

([2]) A. Haddow et G. M. Timmis, *The Lancet*, 31, 1953, p. 207-210.

([3]) D. A. Galton, *The Lancet*, 31, 1953, p. 208; *cf.* également *British J. Radiol.*, 26, 1953, p. 285-290.

([4]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2329; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 35, 1953, p. 1019-1026; *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1605 et 1725.

celles de 10^{-6} et 10^{-5} sont nettement stimulantes (allongements moyens : témoin = 54 % ; 10^{-6} = 76 % ; 10^{-5} = 67 %); celle de 10^{-4} est indifférente et celle de 10^{-3}, inhibitrice (allongement moyen : 29 %). Quant à celle de 10^{-2}, elle exerce presque immédiatement une action léthale.

Au point de vue cytologique, les mitoses sont, dans tous les cas, assez nombreuses. A la concentration de 10^{-5} apparaissent quelques troubles chromosomiques (fragmentations) qui deviennent plus fréquents à 10^{-4} et 10^{-3}. Pour 10^{-3}, on a obtenu, par exemple, dans un méristème, un index mitotique de 70,2 ‰; les proportions des différents stades sont à peu près normales (prophases : 56,5 % ; métaphases : 20,9 % ; anaphases : 6,1 % et télophases : 16,5 %) et des fragmentations chromosomiques se rencontrent dans 13 % de l'ensemble des méta-, ana- et télophases. Enfin, avec la concentration de 10^{-2}, les racines sont mortes et flaccides en quelques heures; cependant, dans leurs méristèmes, les noyaux sont très peu altérés. Les figures mitotiques restent nombreuses mais avec une légère accumulation des métaphases (prophases : 52,2 % ; métaphases : 30,2 % ; anaphases : 2,5 % et télophases : 15,1 %); les troubles chromosomiques deviennent très rares (1,5 %) et le fonctionnement du fuseau ne présente pratiquement pas d'anomalies (trois stathmométaphases en tout pour l'ensemble d'un méristème).

2° *Expériences effectuées sur des bulbes d'*Allium Cepa *L.* — Nous avons suivi, sur ce matériel, l'action exercée par une solution à 10^{-4}. Après 24 h, l'index mitotique est déjà légèrement diminué (40,8 ‰ au lieu de 60,8 ‰, par exemple); les proportions des différents stades sont normales, ainsi que le fonctionnement du fuseau mais les chromosomes sont souvent un peu gonflés, moins intensément colorés et on observe des fragmentations dans 23 % de l'ensemble des méta-, ana- et télophases. Après trois jours, alors que l'allongement des racines est nettement plus faible que chez les témoins, les mitoses deviennent plus rares (379 en tout dans un méristème, 319 dans un autre) mais les proportions des différents stades sont toujours normales ainsi que le fonctionnement fusorial. Il faut attendre 8 jours pour que l'allongement des racines soit presque complètement arrêté; les rares images mitotiques qui persistent sont alors très altérées, avec des chromosomes pâles, étirés et plus ou moins agglutinés.

3° *Essai de protection par la β-mercaptoéthylamine.* — Nous avions montré antérieurement que la β-mercaptoéthylamine, dont on connaît l'effet protecteur vis-à-vis des rayons X, protège également contre l'action toxique des « moutardes azotées » et d'un de leurs dérivés oxydés à l'azote (nitromine); nous avons réalisé des expériences de même type, sur les plantules de *Pisum sativum* L., avec des solutions de myléran à 10^{-2} et à 5.10^{-3} et la β-mercaptoéthylamine à 10^{-3} et 5.10^{-4}. Dans aucune de ces expériences, dont les durées ont varié de 30 mn à 7 h 30, nous n'avons pu atténuer, en présence de β-mercaptoéthylamine, l'action toxique exercée par le myléran.

Conclusion. — Le myléran exerce bien, sur les cellules végétales une action de même type que les autres composés chimiques radiomimétiques, action se manifestant par une disparition progressive des mitoses et par des troubles chromosomiques (fragmentations, agglutinations) chez les mitoses en cours ; il est relativement peu toxique et se singularise par le fait que, même aux doses léthales, la structure du noyau quiescent est très peu altérée et ne comporte pas, en particulier, de dilatation nucléolaire. Nous n'avons jamais observé, au cours de nos expériences, d'action mitoclasique et nous n'avons pas pu mettre en évidence d'atténuation de l'action toxique du myléran par la β-mercapto-éthylamine.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la composition hétérosidique de quelques* Fraxinus (*Oléacées*). Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Dans d'autres Notes [1], j'ai signalé la présence de syringoside chez deux *Fraxinus* dépourvus de fraxoside (*F. juglandifolia* et *F. pistaciæfolia*) et son absence chez deux *Fraxinus* contenant du fraxoside (*F. Ornus* et *F. excelsior*). Le présent travail a pour but d'étendre ces recherches à d'autres espèces pour voir si la répartition des hétérosides présente une relation avec la systématique du genre *Fraxinus*.

Les 26 Frênes examinés se classent comme suit :

1° Section *Ornus* DC. — *F. Ornus* L. ; *F. Bungeana* DC. ; *F. chinensis* Roxb. var. *rhyncophylla* Hemsl.

2° Section *Fraxinaster* DC. — A. *Sous-section* Sciadanthus Coss. et Dur. *F. xanthoxyloides* DC. ; *F. dimorpha* Coss. et Dur.

B. *Sous-section* Melioides Endl. — *F. americana* L. ; *F. juglandifolia* Lam. ; *F. biltmoreana* Beadle ; *F. pennsylvanica* Marsh. ; *F. p.* var. *aucubæfolia* Rehd. ; *F. Berlandieriana* DC. ; *F. velutina* Torr. (*F. pistaciæfolia*) ; *F. v.* var. *glabra* Rehd. ; *F. Toumeyi* Britt. ; *F. oregona* Nutt. ; *F. caroliniana* Mill.

C. *Sous-section* Bumelioides Endl. — *F. quadrangulata* Michx. ; *F. nigra* Marsh. ; *F. excelsior* L. ; *F. e.* var. *diversifolia* Ait. ; *F. rotundifolia* Mill. ; *F. numidica* Dipp. ; *F. angustifolia* Vahl ; *F. oxycarpa* Willd. ; *F. holotricha* Koehne ; *F. Pallisæ* Wilmott [2].

Les écorces et feuilles ont été examinées séparément. Les méthodes d'extraction, déjà décrites, restent les mêmes.

Le syringoside a été isolé des écorces des 11 *Fraxinus* Melioides et des deux Sciadanthus, de *F. chinensis* et *F. excelsior*. Les rendements ont atteint

(1) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 604 ; 234, 1952, p. 1577.

(2) Ce matériel d'étude m'a été fourni par le Muséum d'Histoire naturelle, les Établissements Vilmorin, l'Arboretum des Barres et l'École d'Horticulture du Breuil.

1 % sec pour *F. americana*, *F. pennsylvanica*, *F. pistaciæfolia*. Par contre, *F. excelsior* s'est montré fort pauvre : le syringoside a d'abord été isolé du Gui qui parasitait ce Frêne, puis après tâtonnements, du Frêne lui-même ; il n'a pas été retrouvé dans deux autres pieds de *F. excelsior*.

La présence de fraxoside, æsculoside ou de leurs aglycones a été décelée par la fluorescence des macérations aqueuses dans l'ultraviolet. Celle-ci a été très intense pour les écorces de tous les *Fraxinus* examinés, excepté les Melioides qui presque tous présentent une fluorescence très faible ou nulle.

Ainsi, les Melioides apparaissent comme des *Fraxinus* à syringoside sans fraxoside, les Bumelioides étant plutôt des espèces à fraxoside sans syringoside. Les Sciadanthus seraient intermédiaires entre ces deux groupes.

Certains travaux s'accordent avec ces résultats : Shimada signale la fluorescence de tous les Ornus qu'il a examinés (12 espèces) ; il a isolé le syringoside des écorces de *F. commemoralis* Koidz. et *F. verecunda* Koidz. qui sont des Fraxinaster non fluorescents ([3]) ; par leur calice et les dimensions de leurs folioles, ces deux espèces se rangent parmi les Melioides. Cependant plusieurs faits montrent que la distinction entre les Melioides et Bumelioides n'a rien d'absolu : le fraxoside isolé du *F. americana* (Edwards, 1882), le syringoside du *F. excelsior*, la fluorescence du *F. caroliniana*. Shimada remarque l'absence de fluorescence des *F. mandshurica* Rupr. et *F. excelsissima* Koidz. qui sont des Bumelioides voisins de *F. excelsior* ; il en déduit à tort que les Fraxinaster se distinguent des Ornus par la non-fluorescence.

Les écorces de *F. quadrangulata* ont fourni du coniféroside (identification : $[\alpha]_D = 66°$; F 185° ; coloration violette avec SO_4H_2 ; hydrolyse comparée avec produit de référence) (Rdt 0,6 % sec, en octobre). Cet hétéroside qui diffère seulement du syringoside par une fonction méthoxylée en moins n'avait pas encore été signalé chez les Oléacées.

En mai, les jeunes tiges de *F. pistaciæfolia* ne fournissent pas de syringoside ; en juillet, la cristallisation est minime ; en septembre, elle est aussi abondante qu'avec les tiges de deux ans. Ainsi, le syringoside apparaît à l'achèvement de la croissance annuelle, comme chez les *Osmanthus*, *Ligustrum* et *Jasminum* déjà étudiés à ce point de vue ([1]). Il n'a pas été rencontré dans les feuilles des *Fraxinus* ; seul, le rachis de *F. oregona* en a fourni une petite quantité en octobre. Cet hétéroside pourrait donc bien avoir un rôle dans la formation de la lignine comme le pense Freudenberg (1952). Le coniféroside, beaucoup plus abondant en octobre qu'en juillet dans le *F. quadrangulata*, souvent rencontré par ailleurs dans des tissus lignifiés, joue sans doute un rôle identique. Peut-être en est-il de même pour les hétérosides coumariques, toujours abondants dans les tiges.

La méthode biochimique appliquée aux extraits déféqués (après séparation

---

([3]) H. Shimada, *J. Pharm. Soc. Japan*, 72, 1952, p. 63-69 et 498-504.

éventuelle des hétérosides cristallisés) a montré partout la présence d'hétérosides hydrolysables par l'émulsine : indices variables indiquant des mélanges d'hétérosides, parfois coloration rouge due à l'aglycone (déjà signalée pour d'autres Oléacées.

Le mannitol a été isolé de toutes les espèces (écorces et feuilles) : rendements variables, maximum pour *F. quadrangulata* , minimum pour *F. pennsylvanica.* Le saccharose a été isolé de toutes les écorces et de la plupart des feuilles récoltées vers la fin de l'été.

En résumé, le syringoside a été extrait de 15 *Fraxinus*; 11 appartiennent à la sous-section Melioides remarquable par l'absence d'hétérosides fluorescents. Le coniféroside a été isolé du *F. quadrangulata* et le mannitol de toutes les espèces examinées).

PHYSIOLOGIE. — *Évolution de l'activité respiratoire du mésencéphale chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Jacques Gayet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé

Le mésencéphale de l'embryon de Poulet présente une activité respiratoire constante durant le premier tiers du développement devenant ensuite croissante jusqu'à l'éclosion.

Le cerveau de l'embryon de Poulet manifeste, pour la période de développement allant du 9e jour d'incubation à l'éclosion, un consommation d'oxygène égale à 10 mm^3 environ par milligramme de tissu sec et par heure (1). Cette activité respiratoire, globale, est-elle répartie uniformément dans tout le tissu cérébral? Si l'on considère les résultats obtenus sur le cerveau de certains Mammifères (Rat, Chien) nouveau-nés montrant que les variations des métabolismes aérobie et anaérobie sont la résultante des activités métaboliques propres aux différentes régions qui le constituent (2), on est en droit de répondre négativement à cette question. On sait également que les activités métaboliques des diverses couches cellulaires de l'écorce cérébrale et de la moelle épinière sont fort différentes (le cortex ayant une activité de près de 50 % supérieure à celle de la substance blanche médullaire) (3).

D'où, en nous inspirant de certaines suggestions (2), nous nous sommes posé la question suivante : au cours du développement embryonnaire des Vertébrés, chacune des cinq parties constituant l'encéphale n'offre-t-elle pas une évolution métabolique distincte tant quantitativement que, peut-être,

(*) Séance du 26 avril 1954.

(1) A. L. Romanoff, *J. Exptl. Zool.*, 93, 1943, p. 1.

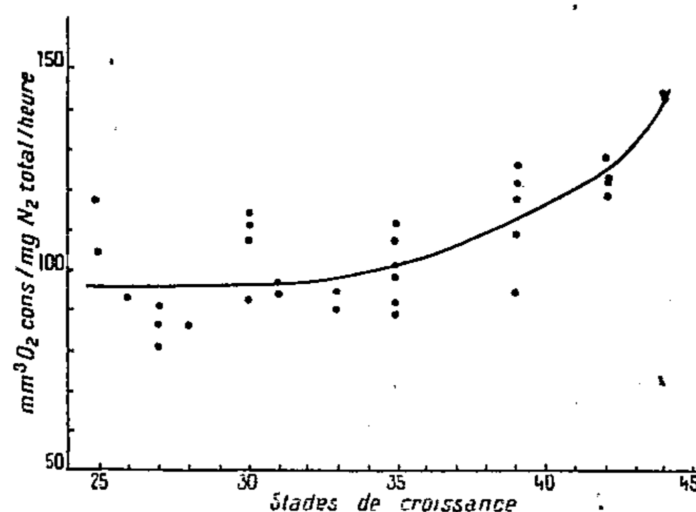
(2) H. E. Himwich, *Biochim. et Biophys. Acta*, 4, 1950, p. 118.

(3) J. Snyder, L. G. Abood et R. W. Gerard, *Fed. Proc.*, 11, 1952, p. 151.

qualitativement, et, cette évolution ne reflète-t-elle pas la position occupée par chacune de ces parties dans la hiérarchie fonctionnelle des centres nerveux de l'organisme adulte?

De plus, les résultats obtenus sur le cortex cérébral de l'embryon de Cobaye et du Rat nouveau-né ([4]) nous permettraient d'envisager une liaison entre cette évolution métabolique et l'évolution de l'activité bioélectrique dans les différentes parties encéphaliques embryonnaires.

Nous nous proposons d'aborder ce problème sur l'encéphale de l'embryon de Poulet en tentant d'établir tout d'abord l'évolution comparative de la consommation d'oxygène de chacune des cinq parties qui le constituent. Les premières recherches faisant l'objet de cette Note sont effectuées sur le mésencéphale.



Les embryons appartiennent à la race Light-Sussex. Le développement est apprécié morphologiquement et rapporté aux stades bien définis par Hamburger et Hamilton ([5]). Les expériences s'échelonnent du stade 25 (4 jours et demi) au stade 44 (veille de l'éclosion). On sait que le stade 25 correspond, d'une part à un développement important des connexions nerveuses dans les centres encéphaliques, notamment en ce qui concerne les voies optique et olfactive ([6]), d'autre part à un développement précoce de la vascularisation interne dans le mésencéphale ([7]),

Nous avons utilisé l'instrumentation préconisée pour le prélèvement des organes embryonnaires mis en culture ([8]). Les lobes mésencéphaliques disséqués rapidement dans le liquide inorganique tamponné (pH 7,6) de Spratt ([9]) sont libérés de leurs enveloppes ectodermiques et mésenchymateuses.

([4]) L. B. Flexner, *Harvey Lect.*, 47, 1953, p. 156; S. M. Crain, *Proc. Soc. Expll. Biol. Med.*, 81, 1952, p. 49.

([5]) *J. Morph.*, 88, 1951, p. 49.

([6]) W. F. Windle et M. F. Austin, *J. Comp. Neurol.*, 63, 1936, p. 431.

([7]) F. Sato, *Igaku to Seitbutsugaku*, 11, 1947, p. 157 (analysé dans *Physiol. Rev.*, 32, Suppl. n° 1, 1952, p. 305).

([8]) E. Wolff et K. Haffen, *J. Exptl. Zool.*, 119, 1952, p. 381.

([9]) *Biol. Bull.*, 99, 1950, p. 120.

Jusqu'au stade 35, ils sont utilisés sans aucune préparation spéciale, mais pour les stades postérieurs ils sont soumis à la technique d'aplatissement de Romanoff (¹), la limite étant de 0,20 mm donc d'épaisseur convenable pour une diffusion normale de l'oxygène (¹⁰). La consommation d'oxygène est évaluée par la méthode manométrique de Warburg (¹⁰), en utilisant le liquide inorganique tamponné de Spratt additionné de glucose (10^{-3} M), en opérant en atmosphère d'oxygène pur et à la température de + 38°C (± 0°,02). En fin d'expérience les tissus, lavés à l'eau bidistillée, sont recueillis par centrifugation (5 000 t/mn), minéralisés (¹¹) et l'azote total est déterminé par la méthode du micro-Kjeldahl (¹²).

La consommation d'oxygène (exprimée en millimètres cubes) rapportée à 1 mg d'azote total tissulaire pendant 1 h ($Q_{O_2}^{(N)}$) est représentée dans le graphique en fonction du stade morphologique de croissance. Du stade 25 (4 jours et demi) au stade 30 (6 jours et demi) environ cette consommation d'oxygène est constante, $Q_{O_2}^{(N)} = 95$ environ, puis ensuite il apparaît une rapide augmentation de la respiration jusqu'au stade 44 avec $Q_{O_2}^{(N)} = 142$ environ.

Ainsi l'activité du métabolisme aérobie global rapportée à l'azote tissulaire dans le tissu mésencéphalique montre une évolution en deux phases nettement distinctes. C'est dans le but de relier cette évolution diphasique aux remaniements d'ordre cellulaire qu'un de nos collaborateurs poursuit actuellement une étude sur l'évolution quantitative de l'acide désoxyribonucléique dans ce même tissu.

CYTOLOGIE. — *Sur la présence d'un appareil parabasal dans les cellules flagellées des bras du Brachiopode,* Terebratulina caput serpentis L. Note de Mlles **Odette Tuzet** et **Simone Sanchez**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La présence d'un appareil de Golgi, identique à l'appareil parabasal des Flagellés, a déjà été signalée dans quelques cellules flagellées de Métazoaires.

Le cas le plus frappant est celui des choanocytes des Éponges, où l'appareil de Golgi est toujours représenté par un parabasal en relation étroite avec le blépharoplaste d'où naît le flagelle (O. Duboscq et O. Tuzet, 1934) (¹).

Dans la thyroïde de *Mustelus canis,* les cellules flagellées ont aussi leur appareil de Golgi en relation étroite avec le blépharoplaste. (E. V. Cowdry, 1921) (²).

(¹⁰) W. W. Umbreit, R. H. Burris et J. F. Stauffer, *Manometric Techniques and Tissue Metabolism*, Minneapolis, 1949, 1 vol.

(¹¹) J. Needham et E. J. Boell, *Biochem. J.*, 33, 1939, p. 149.

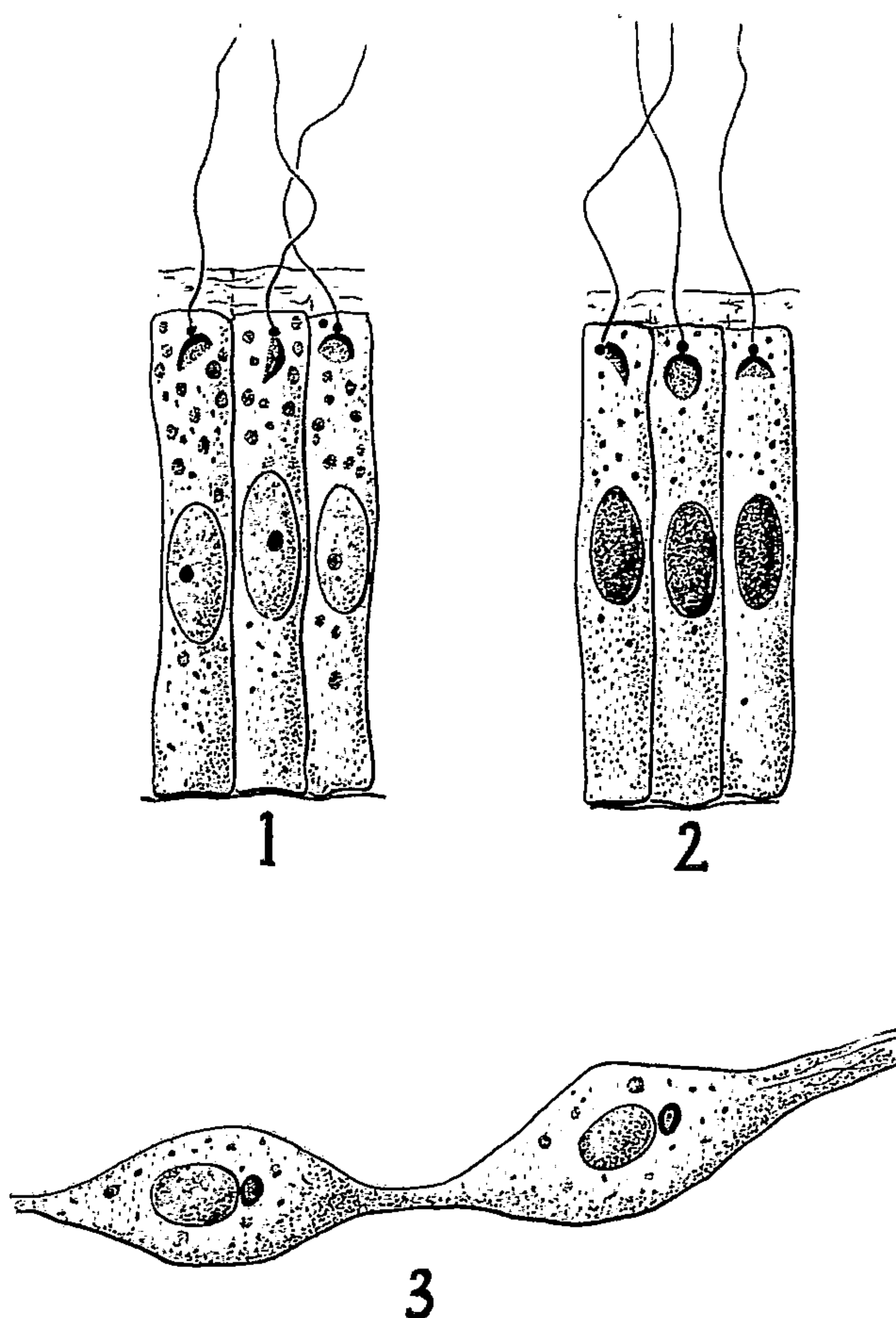
(¹²) J. Gayet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 123.

(¹) *Arch. Zool. Exp.*, 79, 1937.

(²) *Anat. Rec.*, 22, 1921.

Il en est de même dans les cellules flagellées des blastules de l'Oursin (R. Hovasse, 1935)(³).

Les bras de la *Terebratulina caput serpentis* sont tapissés extérieurement d'un épithélium cilié fait de cellules longues et étroites. Dès 1892, F. Blochmann (⁴) avait signalé, au dessous de la cuticule de cet épithélium, de petits corpuscules sombres, mais il ne dit pas qu'ils sont à la base des flagelles. En effet, s'il dessine le corpuscule à la base du flagelle dans la figure 68 *b*, et sur une seule des deux cellules, dans toutes les autres, ils sont sur le côté de la cellule.



Cet épithélium est tapissé à sa surface externe par une mince couche de soutien cuticulaire que traversent les flagelles.

Sur des coupes de bras de *Terebratulina caput serpentis* fixées au Hischler G et colorées à l'hématoxyline ferrique, ou imprégnées à l'argent par la méthode modifiée d'Acchucaro, nous avons observé, dans les cellules flagellées, un

(³) *C. R. Soc. Biol.*, 118, 1935.

(⁴) G. Fischer, Iéna, 1892.

appareil parabasal en connexion avec le blépharoplaste situé à la base du flagelle. Ce parabasal, qui a la structure classique du dictyosome en forme de croissant ou hémisphérique, avec substance chromophile externe et substance chromophobe interne, peut être appendu au blépharoplaste par l'une de ses extrémités, ou bien appliqué contre celui-ci par la partie moyenne de sa substance chromophile (*fig.* 1 et 2). Nous retrouvons ici les deux positions sous lesquelles peuvent s'observer les parabasaux des choanocytes des Éponges.

Les cellules du syncytium mésenchymateux des bras montrent un appareil de Golgi sous forme de dictyosomes sphéruleux accolés au noyau (*fig.* 3), image qui rappelle la position des dictyosomes dans les cellules du mésenchyme de l'Éponge calcaire *Grantia compressa* par exemple. (O. Dubosq et O. Tuzet 1937) ([5]).

L'étude cytologique des bras de *Terebratulina caput serpentis* apporte une nouvelle preuve de l'identité de l'appareil parabasal et des dictyosomes constituant l'appareil de Golgi.

Dans les cellules mésenchymateuses, l'appareil de Golgi est un dictyosome appliqué contre la membrane nucléaire; dans les cellules flagellées, il est sous forme de parabasal, et ce parabasal représente tout l'appareil de Golgi de la cellule.

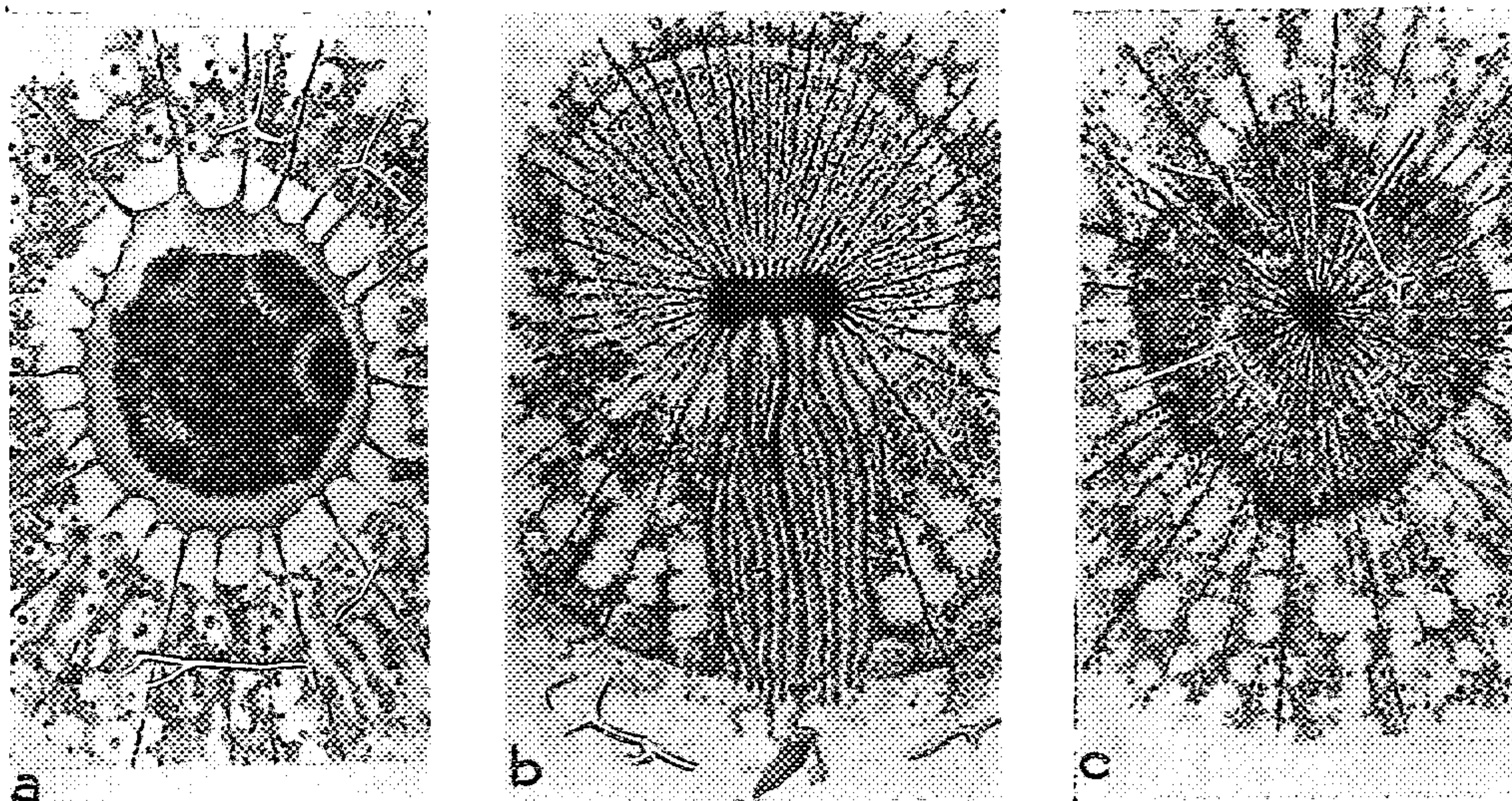
PROTISTOLOGIE. — *Sur l'existence d'axopodes et d'un complexe centroplastique chez les Radiolaires.* Note de M. André Hollande et Mlle Monique Enjumet, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Il est admis classiquement que tous les Radiolaires sont dépourvus d'axopodes. Seuls les Acanthaires, les Héliozoaires et certains Flagellés (Hélioflagellés, diverses Chrysomonadines) possèderaient de tels organites. En fait, les recherches que nous poursuivons sur les Sphaerellaires nous ont révélé qu'à côté des filopodes existe chez ces Protistes, un système axopodique des plus nets.

L'origine et la disposition des axopodes varient selon les cas, comme cela s'observe chez les Héliozoaires. Parfois (*Haliomma* Hkl., *fig.* C), *Spongopila* Hkl., *Cenellipsis* Hkl. (*fig.* B), *Hexacontium* Hkl., *Rizoplegma* Hkl.), ils rayonnent à partir d'un axoplaste (centroplaste auct.) intranucléaire. Plus souvent, ils dépendent de corpuscules disposés à la périphérie du noyau immédiatement sous la membrane nucléaire (*Heliosphaera* Hkl., *Acanthosphaera* Hkl., *Cladococcus* Hkl., *Diplosphaera* Hkl., *Actinomma* Hkl. *fig.* A), *Arachnosphaera* Hkl., *Centrocubus* Hkl., *Lychnosphaera* Hkl., etc.). Dans d'autres cas enfin, les axopodes semblent (?) se terminer librement dans l'endoplasme (*Plegmosphaera* Hck., *Spongosphaera* Hck.). D'une façon générale, l'axoplaste, sphérique ou

([5]) *Arch. Zool. Exp.*, 79.

légèrement étiré en haltère, occupe le centre du noyau (*Haliomma*), mais chez les *Prunoidae* du genre *Cenellipsis*, il est excentrique ; sa taille est alors considérable, sa forme celle d'un anneau aplati.



A. *Actinomma sp.* : noyau avec axopodes insérés sur sa membrane; B. *Cenellipsis sp.* : axoplaste excentrique, axopodes rayonnants et « podocône » aboutissant à un champ polaire de fusules; C. *Haliomma sp.* : noyau avec axoplaste, fragments de la coque siliceuse.

Chez *Haliomma* et *Spongopila*, les axopodes divergent tous régulièrement à partir de l'axoplaste ; en coupe équatoriale, ils se disposent comme les rayons d'une roue. Chez *Hexacontium*, *Rhizoplegma*, *Cenellipsis*, certains d'entre eux, généralement plus développés, se groupent en un faisceau qui baigne dans un endoplasme sidérophile. La symétrie centrique fait alors place à une symétrie radiaire. Il est curieux de constater que des faits de même ordre s'observent chez certains Héliozoaires sessiles (*Cienkowskya* Schaudinn), le faisceau d'axopodes pénétrant alors dans le pédoncule fixateur. Une origine des Radiolaires à symétrie radiaire à partir de formes ancestrales fixées n'est peut-être pas à écarter.

La membrane capsulaire chez les Sphærellaires est toujours très ténue. Les seuls pertuis dont elle soit perforée sont ceux par lesquels s'engagent les axopodes dans l'ectoplasme. Au niveau de chaque orifice se développe un court mamelon épaissi, éosinophile, dont les dimensions sont fonction du calibre du filament axopodique. La morphologie de ces mamelons, de ces fusules, est caractéristique d'un genre, voire d'une espèce déterminée. Chez les Sphærellaires à symétrie radiaire, un grand nombre de fusules de forte taille, se groupent en un champ polaire auquel aboutit le faisceau d'axopodes. C'est ce champ polaire qui persiste seul chez les Nassellaires. Nous montrerons que la

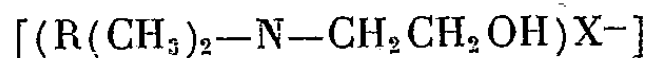
base du podocône chez ces Radiolaires correspond, en fait, à un centroplaste extra-nucléaire (*Cystidium* par exemple).

L'existence d'axopodes chez les Sphærellaires et les Nassellaires montre les rapports phylogénétiques étroits qui unissent ces Radiolaires aux Héliozoaires et aux Acanthaires (1). Elle justifie la réunion de ces trois classes dans la super-classe des Actinopodes (Deflandre et P.-P. Grassé, 1953).

Par ailleurs, en prenant comme critères taxonomiques non plus uniquement la morphologie du squelette, mais aussi la disposition du système axopodique, la structure du noyau et de la capsule centrale, la répartition et la nature des inclusions ecto- et endoplasmiques, l'arbitraire de la classification des Sphærellaires telle que l'a proposée Haeckel devient évident. L'étude cytologique comparée des *Astrosphærinæ*, *Cubosphærinæ*, *Staurosphærinæ*, *Liosphærinæ*..., permettra peut-être d'élaborer une nouvelle systématique répondant aux exigences de la phylogénie, sans cependant nuire aux commodités de la détermination des formes actuelles et fossiles.

BACTÉRIOLOGIE. — *Propriétés bactériostatiques et tensioactives de certains composés cationiques*. Note de Mlle **Élise Zissmann**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Pour quatre termes d'une série homologue de composés cationiques



$$[(R(CH_3)_2{-}N{-}CH_2CH_2OH)X^-]$$

en solution aqueuse, on détermine les concentrations bactériostatiques vis-à-vis de *Staphylococcus aureus*; par ailleurs on étudie les tensions superficielles de ces solutions. Aux concentrations bactériostatiques correspondent pour les quatre termes des abaissements de tension du même ordre de grandeur.

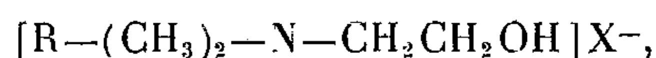
H. Hornung (1), le premier, a signalé que le chlorure d'alcoyl-diméthyl-benzyl-ammonium abaissait la tension superficielle des solutions aqueuses. Plusieurs auteurs ont ensuite constaté que de nombreux composés cationiques antiseptiques possédaient cette propriété. Certains (2) ont voulu y voir la condition primordiale de leur activité antimicrobienne, d'autres, (3), (4), (5), ne la jugent pas décisive ou, en tout cas, n'intervenant pas seule dans le pouvoir antimicrobien de ces composés.

---

(1) Chez divers Acanthaires nous avons réussi à démontrer l'existence d'un centroplaste donnant insertion aux axopodes.

(1) *Deut. Med. Wochschr.*, 62, 1936, p. 1006.
(2) A. Albert, *J. Bacteriol.*, 49, 1945, p. 277.
(3) L. Gershenfeld et V. E. Milanick *Amer. J. Pharm.* 113, 1941, p. 306.
(4) E. T. Valko et A. S. J. du Bois, *Bacteriol.*, 47, 1944, p. 15.
(5) D. G. Dervichian, *Ann., Inst., Pasteur*, 78, 1950, p. 609.

Dans un travail antérieur ([6]), nous avons constaté que les sels d'ammonium quaternaire de formule générale



$$[R-(CH_3)_2-N-CH_2CH_2OH]X^-,$$

pour lesquels le radical R est successivement égal à C_7H_{15}, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{16}H_{33}$, étaient doués de propriétés antimicrobiennes.

Nous nous proposons d'étudier l'activité de surface de ces composés et d'examiner s'il existe un rapport entre cette activité et leur pouvoir antiseptique.

Leur activité bactériostatique vis-à-vis du *St. aureus* a été déterminée par la méthode de S. Lambin ([7]).

Dans une série de tubes stériles contenant chacun 2,5 cm³ d'eau peptonée salée à double concentration, à pH 7,2, on introduit successivement : 1° 0,25 cm³ d'une suspension microbienne en eau distillée contenant 10 millions de germes par cm³ prélevés à partir d'une culture âgée de 24 h; 2° des dilutions croissantes du composé cationique; on complète à 5 cm³ avec de l'eau distillée stérile. On porte l'étuve à 37°. Après 48 h, on note la dose d'antiseptique contenue dans le dernier tube qui a cultivé et celle contenue dans le premier tube resté stérile. La moyenne des deux chiffres donne la dose bactériostatique; on la rapporte au litre.

Le résultat de ces expériences a fourni pour les sels étudiés les concentrations actives suivantes :

	Concentration	
	g/cm³.	moles/cm³.
Le sel en C_7 est actif à	1/300	$1,05.10^{-5}$
» C_{10} »	1/6600	$4,9 .10^{-7}$
» C_{12} »	1/55000	$5,4 .10^{-8}$
» C_{16} »	$1/2.10^6$	$1,3 .10^{-9}$

D'autre part, l'adsorption de ces ammoniums quaternaires à la surface libre de leurs solutions aqueuses à diverses concentrations a été étudiée (au laboratoire de M. Guastalla) par la technique de la lame mouillable. Les produits étudiés ayant la propriété de démouiller le platine dépoli, on a utilisé des lames de mica dépoli moins démouillable. Une incertitude d'appréciation subsiste dans un étroit domaine de concentrations (figuré en pointillé sur la figure 1). Toutefois, un travail effectué sur le composé en C_{10} par une méthode différente ([8]) a montré que dans ce domaine l'allure de la courbe ne change pas.

Ces mesures mettent en évidence une grande tensioactivité des corps étudiés.

([6]) Travaux non publiés.

([7]) *Thèse Doctorat ès Sciences*, Masson, Paris, 1933.

([8]) C. Paparoditis et J. Guastalla, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 977.

On remarquera qu'aux concentrations bactériostatiques, l'abaissement de la tension superficielle est du même ordre de grandeur (environ 16 à 19 dynes/cm) pour les 4 composés (*fig.* 1). Enfin, si l'on porte en abscisses les longueurs des chaînes hydrocarbonées et en ordonnées les logarithmes des concentrations

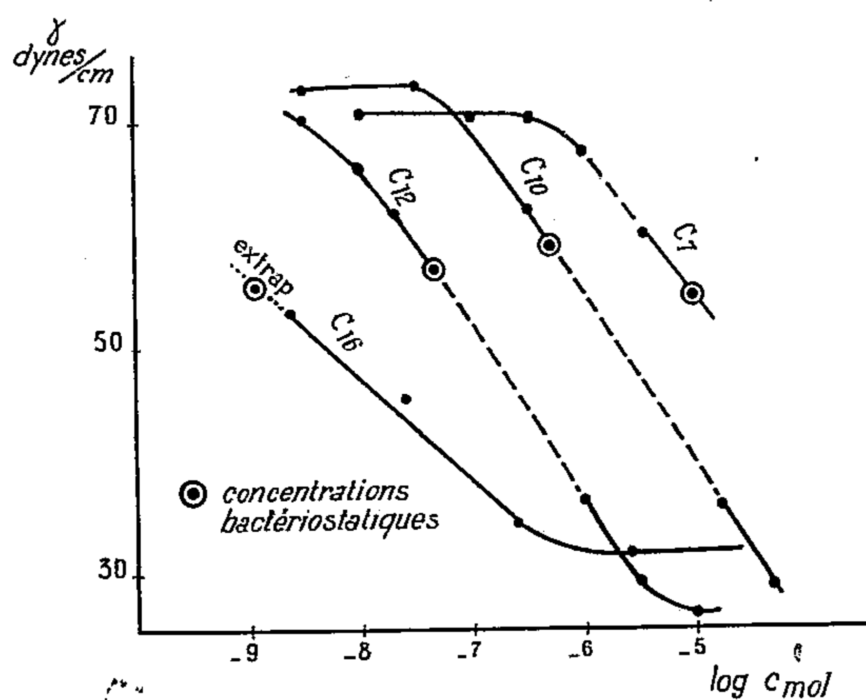


Fig. 1.

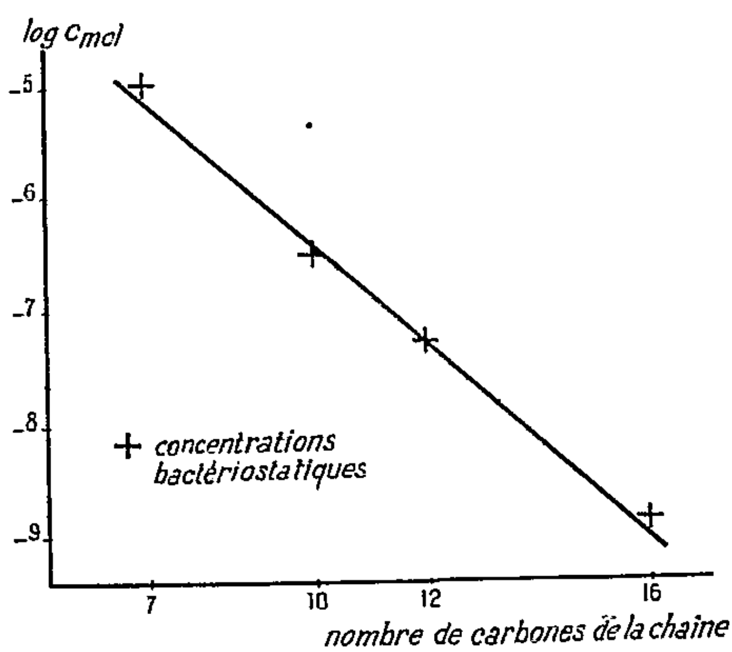


Fig. 2.

molaires bactériostatiques, les 4 points obtenus s'alignent approximativement sur une droite (*fig.* 2). D'après la pente de cette droite, la concentration bactériostatique est diminuée dans un rapport de 2,7/1 chaque fois que la longueur de la chaîne augmente d'un CH_2. Ce coefficient est à rapprocher du coefficient de Traube qui régit l'abaissement de la tension superficielle des solutions de corps tensioactifs.

Mais ce parallélisme ne signifie pas *a priori* qu'on puisse faire intervenir avec certitude le phénomène d'adsorption proprement dit dans le processus de l'inhibition bactérienne (il peut s'agir de deux manifestations distinctes régies par des lois analogues).

La séance est levée à 16 h.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1954.

Nutrition tissulaire. Respiration diaphragmatique et circulation, par Nicolas Táptàs. Paris, L'Expansion scientifique, 1954; 1 vol. 18,5 cm.

Flore générale de Belgique. Spermatophytes. Vol. I. Fasc. III, par André Lawalree. Bruxelles, 1954; 1 fasc. 25 cm.

Piatœ dopolnenie K pervomâu isdaniou obchego Kataloga peremennyk zvezd, par B. V. Kouкarkin, P. P. Parenago, You I. Efremov et P. N. Kolopov. Moscou, 1953; 1 fasc. 26 cm.

Techniskàs Kulturas, par J. Peive. Riga, Latvijas Valsts Izdevnieciba, 1952; 1 vol. 22,5 cm.

Station centrale suisse de météorologie. Zurich, 1953. *L'anémomètre anti-givre de l'Observatoire du Saentis à 2500 m*, par Jean Lugeon. Extrait du *Bulletin technique de la Suisse romande*, n° du 16 mai 1953. Lausanne, Édition de la Société du Bulletin de la Suisse romande, 1953; 1 fasc. 29,5 cm.

Province de Québec. Ministère des Mines. *Étude chimique des tourbes de Québec.* II. *Tourbière de Lac-à-la-Tortue, comté de Laviolette.* III. *Tourbière de Lanonaie, comtés de Berthier et de Joliette.* IV. *Tourbière de Farnham, comtés de Missisquoi et d'Iberville.* V. *Tourbière de Rivière-du-Loup, comté de Rivière-du-Loup*, par G. Risi, C. E. Brunette, D. Spence et H. Girard. Québec, 1953; 2 fasc. 27 cm.

Sur un spinelle titanifère, de formule $TiFe_2O_4$, *provenant du lac de la Blache, comté du Saguenay*, par J.-P. Girault; 1 fasc. 23 cm.

Arcs melts of titanium-Rieh Alloys, by G. Welter, A. Choquet and F. Claisse. Reprinted from *Canadian mining journal*, march 1953; 1 fasc. 28,5 cm.

Die grösse der globalstrahlung verschieden orientierter flächen, von Fl. Ambrosetti und J. C. Thams. Milano, Geofisico pura e applicata. Vol. XXVI, S. 198-210, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Erfahrung mit einem neuen ueberzug der lamellen des bimetallaktinographen Fuess-Robitzsch, von J. C. Thams. Milano, Geofisica pura e applicata. Vol. XXIV, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Leçon à tirer d'une nuit de gel, par Bernard Primault. Communication de la Station centrale suisse de météorologie, in *Rev. rom. d'Agric., Vitic., Arboric.*, 9(10): 81-82; 1 fasc. 20 cm.

Contribution à l'étude de l'influence des éléments météorologiques sur l'accroissement des forêts, par Bernard Primault. *Thèse.* Extrait de *Geofisica pura e applicata.* Milano. Vol. XXIV, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Madagascar. Carte géologique mise à jour, en 1951, par Henri Besairie, à l'échelle du 1/1.000.000^e; 1 planche 84 × 63 cm.

Madagascar, feuilles du Sud et du Centre, publiées par le SERVICE GÉOGRAPHIQUE DE MADAGASCAR, 1952 ; 2 planches 84 × 63 cm.

Unions astronomique et géodésique-géophysique internationales. Bureau international de l'heure. *La deuxième opération internationale des Longitudes octobre-novembre*, 1933, par ARMAND LAMBERT, Mme P. DUBOIS et NICOLAS STOYKO. Paris, Hermann, 1938 ; 1 fasc. 27,5 cm.

Id. — *Adélaïde* (1938). *Alger* (1938). *Belgrade* (1938). *Ber-Rechid* (1938). *Bucarest, institut géographique militaire, Observatoire astronomique. Buenos-Aires-Canton* (1939). *Cap de Bonne-Espérance-Coïmbre-Cordoba-Dehra-Dun-Evanston-Gdynia* (1939). *Greenwich* (1938). *Hambourg* (*Observatoire de Bergedorf. Observatoire naval*). *Heidelberg-Kœnigstuhl-Ehlvan* (*Égypte*). *Honolulu-Niu* (*Iles Hawaii*) (1939). *Izaña* (*Iles Canaries*). *Kharkov* (*U. R. S. S.*). *Kital* (*U. R. S. S.*). *Kodaïkanal* (*Indes anglaises*). *Ksara* (*Liban*) (1939). *Lembang* (*Java*). *Leningrad-Lick* (*Mount-Hamilton*). *Liége-Lisbonne* (1941). *Madrid-Manille* (*Observatoire central*). *Melbourne-Milan-Mogadiscio-Montevideo-Moscou* (*Institut géodésique*) (1942). *Nankin-Neuchâtel-Ottawa* (*Dominion observatory*) (1947). Paris, Hermann ; 12 fasc. 27,5 cm.

Aux sources de l'Orénoque, par JOSEPH GRELIER. Préface de CHARLES JACOB. Paris, La table ronde, 1954 ; 1 vol. 20,5 cm.

Comité national de géographie. *Assemblée générale du* 20 *mars* 1954 ; 4 p. dactylographiées, 27 cm.

Au sujet de l'orthopôle, par VICTOR THÉBAULT, *in Mathésis*. T. LXIII, nos 1-2, 1954. Gembloux, Jules Duculot, et Paris, Gauthier-Villars, 1954 ; 1 fasc. 25,5 cm.

Ministerio da agricultura. *Ensinar-Pesquisar Documentar-Cooperar. Dificuldades e facilidades do I. O em* 1952. Relatório de JOAQUIM BERTINO DE MORAES CARVALHO. Rio de Janeiro. Instituto de Oleos, 1953 ; 1 vol. 23 cm.

Geofisiske publikasjoner. Vol. XVIII, n° 7. *Results of the observations and photographic measurements of aurora in Southern norway and from ships in the atlantic during the polar year* 1932-1933, by CARL STØRMER. Oslo, Grøndahl and Sons, Boktrykkeri, 1953 ; 1 vol. 29,5 cm.

Plants and Vitamins, by WILLIAM HENRI SCHOPFER. Authorized translation by NORBERT L. NOECKER. Foreword by WILLIAM J. ROBBINS. Waltham, Mass., published by The Chronica Botanica Company, 1949 ; 1 vol. 27 cm.

Régence de Tunis. Protectorat français. *Annales des mines et de la géologie*, n° 8. *Étude géologique de l'Atlas tunisien oriental, et Planches*, par GILBERT CASTANY. Besançon, Imprimerie de l'Est, 1951 ; 2 vol. 28 cm.

Actualités scientifiques et industrielles. MCXI. Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor. I. *Glaciaire et périglaciaire de l'Ata Sund nord oriental. Groenland*, par MARC BOYÉ, 1950 ; II. *Flore et végétation de l'eqe. Groenland*, par H. DE LESSE, 1952 ; III. *Études de géomorphologie dynamique en Islande*, par PIERRE BOUT, 1953 ; IV. *Cryopédologie. Étude des sols gelés*, par ANDRÉ CAILLEUX et GÉRALD TAYLOR, 1954. Paris, Hermann et Cie, 4 vol. 25,5 cm.

Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor. Expéditions antarctiques. Résultats scientifiques. N° S. IV 1. *Terre Adélie* 1951-1952. *Radioélectricité atmosphérique*, par MICHEL BARRÉ. Paris, 1953 ; N° N. V. *Les observations météorologiques de la station française du Groenland* 70° 55′ 03″ *N*-40° 38′ 22″ *W. Altitude* 2993 m. *Conditions atmosphériques en suface du* 5 *septembre* 1949 *au* 20 *juin* 1950. Fasc. I. *Relevés quotidiens*. Fasc. II. *Études et commentaires sur les observations*. Paris, 1954 ; 3 vol. 31 cm.

Id. — Bureau des recherches géologiques et physiques. *Liaisons gravimétriques Paris-Chamonix-Genève* (*20 novembre au 4 décembre* 1947) et *Paris-Toulouse-Pic du Midi de Bigorre* (*31 décembre* 1947 *au* 12 *janvier* 1948), par JEAN MARTIN et R. BOLLO. Préface de PIERRE LEJAY. Paris, Centre de documentation universitaire, 1948; 1 fasc. 27,5 cm.

Id. Fasc. 4 : *L'antarctique et le droit international*, par JEAN F. DA COSTA, 1948. Fasc. 5 *bis* : *Rapport préliminaire de la campagne préparatoire au Groenland* (1948) (Additif au fasc. 5). *Géodésie*. Fasc. 7 : *Campagne au Groenland* 1948. *Météorologie*, par MICHEL BOUCHÉ et GÉRALD TAYLOR. Fasc. 9 : *Expédition antarctique. Campagne préparatoire devant la terre Adélie* (1948-1949). *Rapports préliminaires*. Fasc. 10 : *Rapport préliminaire de la campagne au Groenland* (1949). Fasc. 14 : *Expédition en terre Adélie* (1949-1951). *Rapports préliminaires*. Fasc. 15 : *Campagne au Groenland*, 1950. *Rapports préliminaires*. Fasc. 16, 1953 : *Campagne au Groenland*, 1951. *Rapports préliminaires*. Fasc. 18, 1952 : *Travaux en Islande* 1950-1951. Fasc. 19, 1953 : *Ravitaillement aérien des expéditions françaises au Groenland* 1949-1950-1951. *Rapports préliminaires*. Fasc. 20 : *Expédition en terre Adélie* 1950-1952. *Rapports préliminaires*. Fasc. 21, 1953 : *Terre Adélie* 1950-1951. *Transmissions radioélectriques*, par MAURICE HARDERS. Fasc. 22, 1953 : *Hivernage au Groenland* 1950-1951. *Rapports préliminaires* ; 13 fasc. 27 cm.

Extraits des *Annales de géophysique*. T. VIII. Fasc. 1, 1952. *Nouvelles recherches sur les noyaux de condensation*, par HENRI DESSENS, C. LAFARGUE et P. STAHL. *Rapports scientifiques des expéditions polaires françaises* N IV 1. T. IX. Fasc. 1, 1953 : *La conductibilité électrique de l'air sur l'inlandsis groenlandais*, par P. PLUVINAGE et P. STAHL. Id. S. III 2 : *Sondages séismiques en terre Adélie*, par BERTRAND IMBERT. Id. S IV. 1. T. IX, Fasc. 2, 1953 : *Propriétés électriques du Blizzard*, par MICHEL BARRÉ. Id. SIV 2. T. IX, Fasc. 3, 1953 : *Enregistrement du champ magnétique terrestre à Port-Martin*, par PIERRE-NOËL MAYAUD. Id. SW 3 : *Travaux séismologiques de la première expédition en terre Adélie* (1950). *Installation et fonctionnement*, par FRANÇOIS TABUTEAU. Id. N III 2. T. IX, Fasc. 4, 1953 : *Sondages séismiques au Groenland* 1949-1950-1951. *Introduction*, par JEAN-PIERRE ROTHÉ. *Dispersion des ondes de surface dans la couche superficielle du glacier du Groenland*, par Mme W. JOBERT ; 9 fasc. 27 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 MAI 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. LOUIS DE BROGLIE signale à l'Académie la présence de M. **GENTARO ARAKI**, Professeur de Physique théorique à l'Université de Tokyo.

M. JEAN CABANNES celle de M. **T. H. VAN DEN HONERT**, Professeur à l'Université de Leyde, Membre de l'Académie Royale d'Amsterdam.

M. HENRI VILLAT, celle de MM. **RUDOLPH INZINGER**, Professeur à la « Technische Hochschule » de Vienne, **WILLIAM P. JONES**, Chef de la Division aéronautique au « National Physical Laboratory » de Teddington, **ROBERT H. SCANLAN**, Professeur au « Rensselaer Polytechnic Institute », à Troy (États-Unis).

M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

M. le **PRÉSIDENT** donne connaissance à l'Académie du vœu adopté par le **COMITÉ FRANÇAIS DE PHYSIQUE**. S'associant à la démarche faite par l'Académie auprès des pouvoirs publics pour marquer l'insuffisance des moyens mis à la disposition de la Recherche scientifique en France, ce Comité demande qu'un effort important soit fait pour encourager et développer les études de Physique nucléaire, non seulement dans le domaine du Commissariat à l'Énergie atomique, mais aussi en celui du Centre National de la Recherche Scientifique et des Universités où l'enseignement de la Physique théorique et de la Chimie physique doit être développé par la création de Chaires et de Laboratoires.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Calcul approché des zéros de certaines fonctions entières dont on connaît un développement asymptotique.* Note de M. **ARNAUD DENJOY**.

Ayant donné dans sa Note du 8 mars 1954, et sous des conditions précisées dans celle-ci, le développement asymptotique d'une fonction entière d'ordre inférieur à 1 et à zéros tous négatifs, l'auteur traite le problème inverse de trouver de façon approchée les carrés, par hypothèse tous négatifs, des zéros d'une fonction paire d'ordre inférieur à 2, dont on connaît une expression asymptotiquement valable.

I. Dans une Note récente [1] j'ai donné, pour u réel positif [ou simple-

---

[1] *Comptes rendus*, 228, 1954, p. 1077.

ment $\mathcal{R}(u) > 0$], l'expression, prêtant au développement asymptotique, d'une fonction entière $R(u) = \Pi(1 + u/\rho_n)$ d'ordre borélien inférieur à 1, quand ρ_n coïncide pour n entier positif avec une fonction analytique $\rho(n) = z = x + iy$ de $n = \mu + i\nu$, $\rho(n)$ vérifiant certaines conditions (C) que nous précisons ainsi :

1° $\rho(n)$ est réel, positif, *croissant*, simultanément à $n[\rho(0) = 0]$ en sorte que, si P désigne le plan complexe diminué du demi-axe réel négatif, $V(u) = \int_0^\infty dn/[u + \rho(n)]$ a un sens quel que soit u dans P (intégration le long de 0μ).

2° $\rho(n)$ est *régulier* dans une région (ouverte) D du plan des n, D présentant ces caractères : D est symétrique par rapport à 0μ, dont D contient la partie positive. La partie supérieure de D a pour frontière : d'une part, le segment $\eta(-a \leqq \mu \leqq 0, \nu = 0)$ $(a > 0)$, d'autre part, une ligne $\Gamma_1(-a, \infty)$ où ν croît de 0 à ∞ et μ non borné est de sens constant, avec $\log|\mu| = o(\nu)$ pour l'existence du développement asymptotique. Par exemple Γ_1 est une demi-droite $n + a = \tau e^{i\varphi}(0 < \tau < \infty,\ 0 < \varphi < \pi)$. Ci-après L_1 est dans D une ligne $(0, \infty)$, où $\nu(> 0)$ et $|\mu|$ non borné croissent simultanément, avec $\log|\mu| = o(\nu)$.

Des trois conditions suivantes, la première est fondamentale, les deux autres peuvent progressivement faire défaut.

3° (cas de u réel positif). Dans D, $\rho(n)$ est non réel négatif;

4° $[\mathcal{R}(u) > 0$ quelconque]. Dans D, $\mathcal{R}[\rho(n)] > 0$.

5° (u quelconque dans P); $z = \rho(n)$, univalent dans D, applique D conformément sur P; et, quel que soit u donné dans P, on peut trouver L_1 tel qu'entre L_1 et son symétrique L_2 par rapport à $O\mu$, $\rho(n) \neq -u$.

Posons $V_1(u) = \int_0^u V(u)\,du$ (u dans P). Les formules ci-après impliquent l'hypothèse de *u réel positif*. Le résultat traduit par les formules (3) et (6) est ensuite valable pour u quelconque dans P; L'_1 désigne le trajet de z dans P quand n décrit L_1 (éventuellement soumis à la condition 5°).

$$(1)\quad \Delta(u) = \mathcal{R}\left[\frac{1}{i\pi}\int_{L_1}\frac{z}{u(u+z)}\,d\log(1 - e^{2i\pi n})\right] = \mathcal{R}\left[\frac{-1}{i\pi}\int_{L'_1}\frac{dz}{(u+z)^2}\log(1 - e^{2i\pi n})\right],$$

$$(2)\quad \Delta_1(u) = -\int_u^\infty \Delta(u)\,du = \mathcal{R}\left[\frac{1}{i\pi}\int_{L'_1}\frac{dz}{u+z}\log(1 - e^{2i\pi n})\right],$$

$$(3)\quad \log R(u) = V_1(u) - \frac{1}{2}\log u + \log k + \Delta_1(u);$$

k indépendant de u se détermine en faisant tendre u vers zéro. $[R(0) = 1]$.

Si L'_1 décrit par le point $-x$ est le *bord supérieur* de la coupure bornant P, L_1 étant alors sous la condition 5°, le bord intérieur de la frontière Γ_1 de D.

$$(4)\quad \Delta_1(u) = \mathcal{R}\left[\frac{1}{i\pi}\int_0^\infty \frac{-dx}{u-x}\log(1 - e^{2i\pi n(-x)})\right] = \log|1 - e^{2i\pi n(-u)}| + \text{p. a. } \Delta_1(u),$$

avec

(5) $$\text{p. a. } \Delta_1(u) = \frac{1}{\pi}\,\underset{u}{\text{v. v.}}\int_0^{\infty} \frac{-dx}{u-x} \arg(1 - e^{2i\pi n(-x)}).$$

$\underset{u}{\text{v. v.}}$ signifie $\lim\limits_{\varepsilon=0}\left(\int_0^{u-\varepsilon} + \int_{u+\varepsilon}^{\infty}\right)$. Finalement (sous la condition 5°).

(6) $$R(u) = \frac{k}{\sqrt{u}} e^{V_1(u)} \mid 1 - e^{2i\pi n(-u)} \mid e^{\text{p. a. } \Delta_1(u)}.$$

Le développement asymptotique de $\log R(u)$ pour $\mathcal{R}(u)$ infini positif s'obtient en remplaçant $\Delta_1(u)$ par la série formelle $\Sigma A'_q u^{-q}$, avec (la seconde expression vaut sous la condition 5°)

(7) $$A'_q = \mathcal{R}\left[\frac{1}{i\pi}\int_{L'_1} (-z)^{q-1} \log(1 - e^{2i\pi n})\, dz\right] = \frac{-1}{\pi}\int_0^{\infty} x^{q-1} \arg[1 - e^{2i\pi n(-x)}]\, dx.$$

Dans ce développement, rien n'apparaît de l'infiniment petit exponentiel $\log|1 - e^{2i\pi n(-u)}|$.

Les résultats de ma Note du 8 mars 1954 étant ainsi rappelés et convenablement précisés, d'un point de vue inverse nous nous posons le problème suivant.

II. Par hypothèse une fonction entière d'ordre $2\theta < 2$, réelle avec u, à zéros tous purement imaginaires, donc une fonction $F(u) = \Pi(1 + u^2/r_n^2) = \Pi(1 + u^2/\rho_n)$ nous est donnée par une expression que nous pouvons mettre sous la forme d'un produit $H(u)I(u)(1 + \varepsilon_u)$ aux conditions suivantes $[H(0) \neq 0]$:

1° $H(u)$ est réel, *positif* et *croissant* avec u; et $\log H(u)$ est *régulier dans le plan coupé* P *des* u; 2° $uI(u)$ *tend vers une limite* positive finie et admet *un développement asymptotique* suivant les puissances de $1/u$, pour u infini positif; 3° ε_u *tend exponentiellement vers zéro* pour u [ou même $\mathcal{R}(u)$] infini positif.

Comment déduire de cette expression de $F(u)$ la suite ρ_n, exactement ou sinon avec une approximation évaluable ?

Notons que $H(u)$ et $I(u)$ ne sont pas déterminés par ces conditions. $H(u)$ peut être multiplié, et $I(u)$ simultanément divisé, par un produit fini $\Pi(u + a_k)^{\alpha_k}$ si $\Sigma\alpha_k = 0$, les a_k étant réels positifs quelconques. Posons l'équation en $\rho(n)$:

(8) $$\int_0^{\infty} \frac{2u\, dn}{u^2 + \rho(n)} = \frac{H'(u)}{H(u)},$$

mais résolvons-la par n exprimé en $x = \rho(n)$, avec $dn = f(x)\, dx$. Évidemment $f(x)$ devra être réel et *positif* avec x.

Soit $G(u) = (1/2\sqrt{u})[H'(\sqrt{u})/H(\sqrt{u})]$; (8) devient

(9) $$\int_0^{\infty} \frac{f(x)\, dx}{u + x} = G(u).$$

Désignons par P′ le plan des $z = x + iy$ coupé par le demi-axe réel *positif* Ox. Prenons $v = \sqrt{-z} = \alpha + i\beta$, égal à $-i\sqrt{x}$ ($\sqrt{x}$ positif) sur le bord

supérieur de la coupure et à $+i\sqrt{x}$ sur le bord inférieur. v décrit le demi-plan $\alpha > 0$ quand z décrit P'. Dans P', la fonction $G(-z)/(u+z)$ n'a d'autre singularité que le pôle $z=-u$. Le théorème des résidus, appliqué à un contour C formé : 1° du bord supérieur de Ox; 2° d'un cercle infiniment grand de centre O; 3° du bord inférieur de Ox; 4° d'un cercle infiniment petit de centre O, donne

$$(10)\quad G(u)=\frac{1}{2i\pi}\int_C \frac{G(-z)\,dz}{u+z}=\frac{1}{2i\pi}\int_0^\infty \frac{i\,dx}{2\sqrt{x}(u+x)}\left[\frac{H'(i\sqrt{x})}{H(i\sqrt{x})}+\frac{H'(-i\sqrt{x})}{H(-i\sqrt{x})}\right].$$

Nous avons en évidence $f(x)$ *sous réserve cette condition* (II, 1°) : $\mathcal{R}[H'(it)/H(it)] > 0$ pour t réel positif. Dans cette hypothèse :

$$(11)\quad n=\frac{1}{2i\pi}\log\frac{H(i\sqrt{x})}{H(-i\sqrt{x})}=\frac{1}{2\pi}\mathcal{I}[\log H(i\sqrt{x})-\log H(-i\sqrt{x})]$$
$$=\frac{1}{\pi}\mathcal{I}[\log H(i\sqrt{x})]=\frac{1}{\pi}\arg H(i\sqrt{x}).$$

Notons que n est une fonctionnelle linéaire de $\log H(u)$, en sorte que si $H(u)$ est décomposé en un produit $h_1(u), h_2(u), \ldots, n$ est la somme des termes correspondants aux divers $h_m(u)$, et pour chacun de ceux-ci on choisit l'expression (11) la plus commode. n est indépendant d'un facteur constant de $H(u)$.

Si nous multiplions $H(u)$ par un facteur $(u+a)$, l'intégrale (10) ne s'accroîtra de $1/[2\sqrt{u}(\sqrt{u}+a)]$ que si $\mathcal{R}(a) > 0$. Sinon, $v=\sqrt{-z}$ prend la valeur $-a$ à l'intérieur de C, qui contient alors le pôle $z=-a^2$ en outre de $z=-u$. Pour le premier le résidu de $G(-z)$ est -1. Au terme $1/[2\sqrt{-z}(\sqrt{-z}+a)]$ de $G(-z)$ correspond dans l'intégrale (10) la somme $1/[2\sqrt{u}(\sqrt{u}+a)]-1/(u-a^2)=-1/[2\sqrt{u}(\sqrt{u}-a)]$. Le résultat est le même que si $H(u)$ avait été multiplié par $1/(u-a)$ avec $\mathcal{R}(-a) > 0$.

La condition (II, 1°) : $\mathcal{R}[H'(i\sqrt{x})/H(-i\sqrt{x})] > 0$ étant supposée vérifiée, soit $\Phi(u)$ la fonction dont les zéros sont les nombres $\rho_n = x$ correspondant à n entier $\geqq 1$. *Supposons* (*conditions* II, 2° *et* 3°) *que, z décrivant* P, *les points* $n=(1/2i\pi)\log[H(i\sqrt{z})/H(-i\sqrt{z})]$ *forment un domaine* D *du type caractérisé dans* (I, 2°), *n étant univalent dans* D (selon la condition I, 3°). Les formules (1) à (6) s'appliquent. Nous sommes dans le cas où l'inversion de n en z est non seulement possible, mais même réalisée par hypothèse. $\Delta_1(u)$ ayant la signification définie par la formule (2) où $e^{2i\pi n}$ devient $H(i\sqrt{z})/H(-i\sqrt{z})(\sqrt{z}=\sqrt{x}$ sur le bord supérieur de Ox, $x>0)$:

$$(12)\quad \Phi(u^2)=\frac{k}{u}H(u)\,e^{\Delta_1(u^2)}=F(u)M(u),$$

$M(u)=ke^{\Delta_1(u^2)}/[uI(u)(1+e_u)]$ tendant vers une constante positive pour u infini réel positif. On peut présumer que les zéros de $\Phi(u^2)$ approchent ceux de $F(u)$.

Supposons que *sur le bord supérieur* du demi-axe réel *négatif*, bornant P dans le plan des z, $H(z)$ soit régulier à certaine distance de l'origine, puis *tende*

vers o *exponentiellement* [*condition* II, 4°]. Dès que u réel positif est assez grand :

$$\Phi(u^2) = \frac{k}{u} H(u) \left| \frac{1 - H(-u)}{H(u)} \right| e^{\text{p. a. } \Delta_1(u^2)} \tag{13}$$

est une formule du type (6); k est déterminé par $\Phi(0) = 1$.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la teneur en manganèse de la graine des Caféiers.* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **Lazare Silberstein**.

Il a été montré tout récemment à l'Académie [1] que les graines des espèces du genre *Coffea* ou Caféier renferment des proportions relativement élevées de rubidium, allant de 9 a 140 mg par kg/sec, alors que dans plus de 160 espèces de graines de la flore française et des régions limitrophes il n'en avait été trouvé que d'un à 30 et quelques milligrammes, soit, en moyenne, 9 mg seulement par espèce.

Une telle différence existe-t-elle pour d'autres oligoéléments, en particulier pour le manganèse ?

Pour répondre à cette question nous avons d'abord augmenté le nombre des graines de la flore française dans lesquelles nous avions déjà dosé le manganèse [2], de manière à posséder une base plus étendue de comparaison. Ce nombre a passé ainsi d'une centaine d'espèces à 160. Nous avons trouvé dans ces graines de 3 à 143 mg du métal par kilogramme de matière sèche, avec une moyenne générale de 31,3 mg par espèce.

Nous avons ensuite analysé une série de 28 échantillons de cafés provenant d'une douzaine d'espèces de *Coffea* dont certaines, notamment *Coffea arabica*, avaient fait l'objet de cultures dans plusieurs régions tropicales et subtropicales.

Les résultats de ces analyses sont présentés plus loin sous la forme d'un tableau dont la disposition est la même que celle adoptée au sujet des teneurs en rubidium, obtenues par l'un de nous en collaboration avec D. Bertrand [1], de manière à faciliter éventuellement la comparaison entre la répartition du manganèse et celle du rubidium.

Comme il apparaît nettement dès le premier examen de ce tableau, les teneurs en manganèse des graines de cafés analysées varient relativement peu l'une de l'autre et, loin d'être exceptionnellement élevées comme les teneurs en rubidium, elles restent comprises entre 8 et 45 mg par kilog., limites entièrement incluses dans l'échelle des teneurs en manganèse des graines de notre pays. Enfin, il est peut-être utile de préciser pour la mise en pratique de cette notion, que la moyenne des douze espèces de graines de *Coffea* étudiées aujourd'hui

---

(1) G. Bertrand et D. Bertrand, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1684. Dans le tableau de cette communication les proportions de cendres doivent être lues en gramme *pour cent* et non par *kilog*. En outre, *Coffea* Bertrandi doit être rangé dans la série C.

(2) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 481.

n'atteint que 18,8 mg de manganèse par kilog., proportion très notablement au-dessous de la moyenne générale de 31,3 mg des graines de la flore française établie au départ.

Désignation des Cafés.	Cendres (g %).	Manganèse (mg/kg).
SÉRIE A. — *Cafés à caféine :*		
Coffea arabica L. de la Nouvelle-Calédonie	4,17	20,8
» » dit de plaine (Bourail) *id.*	3,41	11,0
» » de Ponembout	4,00	21,6
» » de Tahiti	4,33	11,9
» » de l'Abyssinie	3,89	17,8
» » dit de Ceylan, des Indes françaises	4,36	24,5
» » dit de Ceylan (Bourail) Nouvelle-Calédonie	3,78	15,1
» » du Tonkin	3,62	26,3
» » de la Grande Comore	4,31	30,2
» » du Brésil	3,02	11,9
» » (variété petit moka) de la Guadeloupe	3,91	16,3
» » (de Timbi) Guinée française	4,60	15,3
Coffea canephora Pierre (du Kouilon) Congo français	3,89	15,1
» *liberica* Hiern, de Java	4,03	8,0
» » du Congo	4,00	18,9
» » de la Réunion	3,83	16,0
» » de Madagascar	3,40	10,6
» *stenophylla* Don, de la Guinée française	3,87	11,8
» *congensis* Froehn, du Congo français	3,71	12,0
SÉRIE B. — *Cafés pauvres en caféine :*		
Coffea mauritiana Lamk., de la Réunion	2,73	8,9
» *laurina* (hybride de *mauritiana* et de *liberica* ?) de La Réunion	3,41	16,0
» de la Nouvelle-Calédonie	3,64	17,7
SÉRIE C. — *Cafés sans caféine :*		
Coffea Humblotiana H. Baillon, de la Grande Comore	3,25	21,7
» » autre échantillon	2,80	15,1
» *Bertrandi* Aug. Chevalier, de Madagascar	1,80	21,1
» *Bonnieri* Dub., de Madagascar	3,18	33,4
» *Mogeneti* Dub, »	3,26	10,9
» *Galienii* Dub., »	3,77	44,7

BACTÉRIOLOGIE. — *Recherches sur les diastases microbiennes. Sur l'utilisation possible de fibrines d'origine différente pour le titrage du pouvoir fibrinolytique de certains filtrats de cultures microbiennes.* Note de MM. **Gaston Ramon, Raoul Kourilsky** et **Rémy Richou.**

Au cours d'une série de recherches, nous avons montré la présence de diastases fibrinolytiques dans les filtrats de culture de *Penicillium notatum* (1),

(1) R. Richou, R. Kourilsky et Mme R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 16.

d'*Actinomyces griseus* ([2]), de *Pseudomonas æruginosa* ([2]), de *Bacillus subtilis*, du *Proteus* et de *Chromobacterium* ([3]), précisant entre autres les conditions nécessaires à l'obtention de filtrats possédant une activité fibrinolytique aussi élevée que possible ([4]).

Pour mettre en évidence le pouvoir fibrinolytique de ces divers filtrats, nous avons utilisé la technique suivante : on prélève chez le Lapin, par ponction cardiaque, 20 cm^3 de sang que l'on verse dans un tube contenant 2 cm^3 d'une solution d'oxalate de potasse à 2 % préalablement stérilisée. On centrifuge et l'on recueille le plasma que l'on chauffe 10 mn à 56°. La fibrine est précipitée. On centrifuge de nouveau et l'on recueille la fibrine. On ajoute de l'eau physiologique jusqu'au volume de départ. On agite très fortement et longtemps pour obtenir une suspension de fibrine aussi homogène que possible. On dilue cette suspension au 1/10e en eau physiologique. On porte alors, dans une série de tubes, 1 cm^3 de cette nouvelle suspension et des quantités variables des filtrats à étudier, par exemple : 1, 0,5, 0,3, 0,2, 0,15, 0,1, 0,07, 0,05, 0,03, etc. Après avoir fermé les tubes avec un bouchon de caoutchouc et bien mélangé, on les porte à l'étuve à 42° pendant 24 h. A la sortie de l'étuve, on constate que certains mélanges, dans lesquels la fibrine a été lysée, sont devenus parfaitement limpides alors que ceux, dans lesquels la réaction est négative, restent troubles.

Au cours de nouveaux essais, *utilisant exactement la même technique*, nous avons étudié le pouvoir fibrinolytique d'un certain nombre de filtrats, non seulement vis-à-vis de la fibrine de lapin, mais à l'égard de la fibrine humaine et des fibrines de cheval, de bovidé et de mouton préparées dans les mêmes conditions que la fibrine de lapin.

Le tableau ci-après rend compte de certains des résultats obtenus.

Il ressort des essais figurant dans ce tableau et d'autres essais, effectués dans les mêmes conditions, que les différents filtrats étudiés sont *doués d'un pouvoir fibrinolytique, non seulement à l'égard de la fibrine de lapin, mais aussi vis-à-vis de la fibrine humaine et des fibrines de cheval, de bovidé et de mouton.* Toutefois, les diverses fibrines utilisées se montrent plus ou moins résistantes à l'action de la fibrinolysine présente dans les différents filtrats de culture ([5]).

La fibrine de bovidé apparaît la plus résistante, la fibrine humaine et celle de mouton étant les plus sensibles, alors que la fibrine de lapin et celle de cheval occupent un rang intermédiaire.

([2]) R. Richou, R. Kourilsky et A. Arquié, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 46.

([3]) R. Kourilsky, R. Richou et Mme R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, 1954.

([4]) Pour plus de détails, consulter : R. Richou et R. Kourilsky, *Revue d'Immunologie*, 18, 1954, n° 3.

([5]) Des constatations du même ordre ont été faites par de nombreux auteurs en ce qui concerne l'action fibrinolytique du staphylocoque.

Filtrats utilisés.		Titre fibrinolytique (en unités). Fibrine de lapin.	Fibrine humaine.	Fibrine de cheval.	Fibrine de bovidé.	Fibrine de mouton.
A. griseus.	n°1....	20	+ 20 − 30	+ 30 − 50	+10 −20	+ 30 − 50
	2....	+ 20 − 30	+ 30 − 50	30	+10 −20	+ 30 − 50
	3....	+ 10 − 20	+ 10 − 20	+ 10 − 20	+ 3 −10	+ 30 − 50
	4....	+ 50 −100	+100 −300	+ 50 −100	+30 −50	+ 50 −100
	5....	+ 3 − 10	+ 10 − 30	+ 3 − 10	+ 3 −10	+ 10 − 30
P. notatum	n°1....	30	+ 30 − 50	+ 20 − 30	20	+ 50 −100
	2....	20	+ 50 −100	+ 10 − 20	+10 −30	+ 50 −100
B. subtilis.	n°1....	+ 3 − 10	+ 3 − 10	3	+ 1 − 3	+ 10 − 20
Chr. prodigiosum	n°1....	+ 1 − 3	+ 3 − 10	+ 1 − 3	1	+ 3 − 10
P. aeruginosa	n°1....	+ 50 −100	+100 −300	50	+10 −30	+100 −300
	2....	+100 −300	+300 −500	+100 −300	+30 −50	+100 −300
	3....	+100 −300	+300 −500	+ 50 −100	50	+100 −300

Le pouvoir fibrinolytique des divers filtrats étudiés s'exerçant, à un degré variable, à l'égard des fibrines de provenance différente, il s'agit donc là d'un phénomène d'ordre général.

Ces résultats indiquent encore que l'on peut utiliser des fibrines de spécificité différente pour le titrage du pouvoir fibrinolytique. Toutefois, la fibrine de lapin — *que nous utilisons habituellement dans ce but* — nous apparaît comme la plus favorable pour la détermination du pouvoir fibrinolytique des filtrats de cultures microbiennes, puisqu'elle montre une résistance moyenne à la fibrinolyse (6).

M. **Louis de Broglie** présente à l'Académie les *Tables numériques de Physique nucléaire* de M. Charles-Noël Martin, Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique; Ouvrage bilingue Français-Anglais de 270 pages (150 000 chiffres), dont il a écrit la *Préface*. Cet Ouvrage de conception nouvelle, sans aucun équivalent dans les éditions étrangères, comporte 14 tables avec textes explicatifs et applications des formules mathématiques essentielles utilisées dans la Physique atomique et nucléaire.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Gaston Julia** et **Eugène Darmois** sont désignés pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Nancy, le 22 mai 1954, pour célébrer le Centième anniversaire de la naissance de **Henri Poincaré** et le Cent-cinquantième anniversaire de la fondation du **Lycée** qui porte aujourd'hui le nom de **Henri Poincaré**.

(6) On sait, par exemple, que pour la détermination du pouvoir fibrinolytique de la streptokinase, on emploie habituellement la fibrine de bovin.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la place de Membre titulaire du Bureau des Longitudes vacante par le décès de M. *Ernest Esclangon.*

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques.)

L'« **American Society for Engineering Education** » annonce qu'à l'occasion de son Assemblée annuelle qui aura lieu à Urbana, du 14 au 18 juin 1954, elle célébrera le cinquantième anniversaire de la fondation des « **Engineering Experiment Stations** » de l'Université d'Illinois.

La « **Sociedad Ameghiniana de Ciencias Naturales** » et l' « **Instituto de la Historia Americana** » informent l'Académie du Congrès mondial Ameghiniano de Sciences naturelles et de la célébration du Centième anniversaire de la naissance de *Florentino Ameghino,* qui auront lieu à Lujan (République Argentine), en septembre 1954.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Union internationale de Chimie pure et appliquée. *Comptes rendus de la Dix-septième Conférence, Stockholm,* 29 juillet-4 août 1953.

2° Comité permanent d'organisation des Congrès internationaux du progrès scientifique et technique. *Mémorial du Progrès scientifique et technique,* 1954. Préface de M. Louis de Broglie.

3° Göteborgs Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälle. *Reports of the Swedish Deep-sea expedition,* 1947-1948, edited by Hans Pettersson. Vol. VII. *Sediment Cores from the North Atlantic Ocean.* Fasc. 1.

Il signale également un fascicule polycopié : Comissao reguladora do comercio de Arroz (Lisboa). *Documentaçao sobre o Arroz. Lista Mundial, Preliminar, de Organismos e Periodicos.*

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les opérateurs de Koopman.*

Note de M. **André Régnier**, présentée par M. Joseph Pérès.

A toute variété linéaire de fonctions définies sur un ensemble $\mathfrak{X}$ correspond un anneau de sous-ensembles de $\mathfrak{X}$ dont chacun est bien déterminé par la donnée des fonctions de la variété qui n'y sont pas identiquement nulles. Toute transformation linéaire qui fait correspondre à deux fonctions de produit nul deux fonctions de produit nul définit une transformation d'ensembles conservant la réunion et l'intersection.

Soit $\mathfrak{X} \ni x$ un ensemble sur lequel sont définis un corps de Borel de sous-ensembles et une famille d'ensembles négligeables telle que l'équivalence correspondante définit comme quotient K du corps un anneau de Boole σ-complet.

Soit l'ensemble des fonctions numériques de x K-mesurables et $\mathcal{L}$ son quotient par l'équivalence modulo les fonctions négligeables. Si $A \in K$ et $f \in \mathcal{L}$ appelons restriction $R_A f$ de f à A l'élément de $\mathcal{L}$ qui contient la restriction d'une des fonctions de la classe f à un des ensembles de la classe A. Si V est une variété linéaire de $\mathcal{L}$, $R_A V$ sera la variété linéaire constituée par tous les $R_A f$, $f \in V$.

Pour tout $A \in K$ l'ensemble $f \in \mathcal{L}$ tels que $R_A f = f$ est une variété linéaire V_A dite variété associée à A. Elle définit complètement A comme l'élément de K qui contient l'ensemble des points où une au moins des fonctions appartenant à un au moins des $f \in V_A$ est non nulle. Si $A \in K$ et $B \in K$ et si $+$ désigne la somme habituelle de deux variétés linéaires, on a $V_{A \cup B} = V_A + V_B$.

L étant une variété linéaire donnée de $\mathcal{L}$ on peut se demander à quelle condition ces propriétés des V_A appartiennent aussi aux variétés de la forme $L_\cap V_A$. On a les trois propriétés :

I. Pour que $A \in K$ soit le plus petit des éléments de K tels que $V_X \supset L_\cap V_A$ il faut et il suffit que pour tout élément Y de K, non nul et contenu dans A on ait $R_Y(L_\cap V_A) \neq 0$.

II. Pour que l'on ait $L_\cap V_{A \cup B} = L_\cap V_A + L_\cap U_B$ pour tout $B \in K$ il faut et il suffit que $R_A L \subset L$.

III. L'ensemble des A possédant les propriétés indiquées en I et II forme un anneau de Boole, ainsi que les $L_\cap V_A$ correspondantes. La correspondance $A \rightleftharpoons L_\cap V_A$ est un isomorphisme entre les deux anneaux. On dira de ces A qu'ils sont caractérisés par L.

Deux éléments f et g de $\mathcal{L}$ sont dits disjoints si f contient une fonction f_0 et g une fonction g_0 telles que $f_0 g_0$ soit négligeable. A côté de $\mathfrak{X}$, K et $\mathcal{L}$, considérons $\overline{\mathfrak{X}}$, $\overline{K}$; $\overline{\mathcal{L}}$ définis de façon analogue. On a le résultat suivant :

IV. Soit une opération linéaire T définie sur une variété L de $\mathcal{L}$, ayant ses valeurs dans $\overline{\mathcal{L}}$ et qui transforme les éléments disjoints de L en éléments disjoints de $\overline{\mathcal{L}}$. Alors les $A \in K$ caractérisés par L et pour chacun desquels il y a, parmi les $\overline{X} \in \overline{K}$ tels que $V_{\overline{X}} \supset T(L_\cap V_A)$, un élément $\overline{A}$ plus petit que tous les autres, forment un anneau de Boole K_T (éventuellement vide). Les $\overline{A}$ ainsi définis sont caractérisés par TL. On a $T(L_\cap V_A) = TL_\cap V_{\overline{A}}$ et $TR_A L = R_{\overline{A}} TL$. La correspondance $A \to \overline{A}$ ainsi définie est un homomorphisme de l'anneau de Boole K_T dans $\overline{K}$.

Dans un espace L au sens de Kakutani et pour des transformations linéaires croissantes de cet espace la conservation de la norme entraîne celle des paires d'éléments disjoints.

GÉOMÉTRIE. — *Sur la rigidité des calottes convexes à bord.*
Note de Mme **Simone Gohier**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans son étude de la rigidité des surfaces plongées dans l'espace euclidien à trois dimensions, Herglotz ([1]) ne considère que les surfaces convexes et fermées. Mais sa méthode a permis à Rembs ([2]) de retrouver, plus simplement, un résultat antérieur relatif aux surfaces convexes, ouvertes, à bord plan parabolique. Ici, nous continuerons d'exploiter la méthode de Herglotz, pour démontrer la rigidité de calottes convexes; nous montrerons aussi que la méthode est inopérante pour les surfaces à courbure négative.

1° Partant des équations de Codazzi, Herglotz est amené à annuler l'intégrale

$$\text{(i)} \qquad \oint \{ r(a_3 \wedge da_3) \} - \{ r(\bar{\omega}_1 a_1 + \bar{\omega}_2 a_2) \}$$

prise sur le bord de la surface F $[r$, rayon vecteur; $a_1 a_2$, vecteurs tangents unitaires et perpendiculaires; $a_3 = a_1 \wedge a_2$, $\omega_1 = (da_2 a_3)$, $\omega_2 = (da_3 a_1)$, les notations barrées correspondent au point $\bar{r}$ de $\bar{\mathrm{F}}$ homologue de F par l'isométrie$]$.

Pour (i) nulle, on a l'égalité suivante entre intégrales de surfaces :

$$\text{(ii)} \qquad \int_{\mathrm{F}} \begin{vmatrix} \lambda - \bar{\lambda} & \mu - \bar{\mu} \\ \mu - \bar{\mu} & \nu - \bar{\nu} \end{vmatrix} (ra_3)\, d\mathrm{O} = \int_{\mathrm{F}} \mathrm{H}\, d\mathrm{O} - \int_{\mathrm{F}} \bar{\mathrm{H}}\, d\mathrm{O}$$

(H, courbure moyenne; λ, μ, ν, coefficients de la seconde forme fondamentale).

Si l'origine est telle que le signe de l'élément différentiel du premier membre soit constant sur F, et soit le même après échange des deux surfaces, on en déduit que les deux membres sont identiquement nuls et par suite : $\bar{\lambda} = \lambda$, $\bar{\mu} = \mu$, $\bar{\nu} = \nu$, ce qui entraîne la congruence des deux calottes.

2° Un premier résultat s'obtient en supposant que tout le long du bord d'une calotte *convexe*, r est normal à la surface, la première partie de (i) s'annule, la seconde aussi puisque $\bar{\omega}_1 a_1 + \bar{\omega}_2 a_2$ est dans le plan tangent. Si nous fixons l'origine au point où convergent toutes les normales le long du bord, notre démonstration s'applique, on peut énoncer :

Théorème. — *Si une calotte convexe est tangente le long de son bord à une sphère, elle est déterminée, à un déplacement ou à une symétrie près, par son élément linéaire.*

3° Le vecteur $\bar{\omega}_1 a_1 + \bar{\omega}_2 a_2$ est l'mage dans F, par l'isométrie, du vecteur $\bar{a}_3 \wedge d\bar{a}_3$. Posons

$$d\mathrm{A} = a_3 \wedge da_3, \qquad d\bar{\mathrm{A}} = \bar{a}_3 \wedge d\bar{a}_3 \qquad d\mathrm{A}' = \bar{\omega}_1 a_1 + \bar{\omega}_2 a_2,$$

([1]) *Abhandlung Math. Sem. Hansischen*, 15, 1943, p. 127.

([2]) *Math. Z.*, 56, 1952, p. 271.

(i) devient

$$\oint \{ r(dA - dA') \} = \oint (r\,dv) \qquad (dv = dA - dA').$$

On peut se poser la question suivante : existe-t-il un point origine O, (donc dans la concavité de F) tel que l'intégrale (i) soit nulle ?

Une recherche analogue à celle du barycentre, montre que, O′ étant un point arbitraire, (i) est nulle pour tous les points O tels que

$$\overrightarrow{O'O} \oint dv = \oint (\overrightarrow{O'M}\,dv) \qquad (\overrightarrow{OM} = r).$$

Nous considérons une calotte *convexe* tangente tout le long du bord à un cylindre de révolution. a_3 étant unitaire, dA est porté par une génératrice du cylindre, dA' ne peut avoir en tout point cette direction (sinon on aurait $\bar{\omega}_1 = \omega_1$, $\bar{\omega}_2 = \omega_2$ et les calottes seraient déjà congruentes).

On a

$$|dA| = |da_3|, \; |dA'| = |d\bar{A}| = |d\bar{a}_3|, \qquad \text{d'où} \qquad dA = e\,|da_3|, \qquad dA' = e'\,|d\bar{a}_3|,$$

e et e' vecteurs unitaires, e dans la direction des génératrices, le bord est décrit dans un sens tel que e soit dirigé dans le sens opposé au fond de la calotte, e' est quelconque. Choisissons O′ à l'intersection de F et de l'axe du cylindre circonscrit. On a

$$\oint |d\bar{a}_3| = \oint |d\bar{a}_3| = 2\pi \qquad \text{et} \qquad (\overrightarrow{O'M}.e) > (\overrightarrow{O'M}.e').$$

D'où

$$\left| \oint dA \right| > \left| \oint dA' \right|, \qquad \oint (\overrightarrow{O'M}.dA) > \oint (\overrightarrow{O'M}.dA')$$

Donc ici $\oint dv$ fait un angle aigu avec e ; $(\overrightarrow{O'M}.dv)$ est positif, le plan lieu de O coupe le cylindre du côté concave de la calotte. En prenant O intérieur au cylindre, on obtient le résultat suivant :

Théorème. — *Une calotte convexe, tangente le long de son bord à un cylindre de révolution, est déterminée, à un déplacement ou à une symétrie près, par son élément linéaire.*

4° Nous étudierons maintenant le premier membre de (ii) :

Le produit scalaire $(r.a_3)$ reste de signe constant, tant que le plan tangent ne traverse pas l'origine; il en est manifestement ainsi pour une surface convexe, si l'on choisit O à l'intérieur.

Le déterminant peut s'écrire :

$$f = -\begin{vmatrix} \lambda - \bar{\lambda} & \mu - \bar{\mu} \\ \mu - \bar{\mu} & \nu - \bar{\nu} \end{vmatrix} = \lambda\bar{\nu} - 2\mu\bar{\mu} + \bar{\lambda}\nu - 2k,$$

où

$$\lambda\nu - \mu^2 = \bar{\lambda}\bar{\nu} - \bar{\mu}^2 = K \quad \text{(courbure de Gauss)}.$$

On voit que les points P et $\bar{P}$ de coordonnées λ, μ, ν et $\bar{\lambda}$, $\bar{\mu}$ $\bar{\nu}$ sont conjugués par rapport à la quadrique Q : $\lambda\mu - \mu^2 - K = 0$.

a. Si K est positif, Q est un hyperboloïde à deux nappes, f est négative si P et $\bar{P}$ sont sur deux nappes différentes, positive s'ils sont sur la même nappe; λ, μ, ν et $\bar{\lambda}$, $\bar{\mu}$, $\bar{\nu}$ sont supposés décrire des domaines connexes; le signe de f est donc constant;

b. Si K est négatif, Q est un hyperboloïde à une nappe, le plan tangent en un point le traverse, on ne peut conclure à un signe constant pour f, la méthode de Herglotz ne peut s'appliquer à ces surfaces;

c. Si K est nul, Q est un cône; le signe de F est constant sauf si partout sur F, P et $\bar{P}$ sont sur une même génératrice du cône.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Résultats d'observation et leurs probabilités* a priori *et* a fortiori. Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Joseph Pérès.

Classification de phénomènes (§ 1). Conditions générales pour calculer la probabilité de phénomènes dans le cas des phénomènes couplés (§ 2, B, C, D) *voir* aussi (1). Exemples physique-mécaniques et abstraits (§ 2, I, II, II). Introduction des triades, p_0, p_e, p_a (§ 3) (voir *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1849). « Incertitude » classique (§ 2, D_1, G_1) et généralisée (§ 3, N).

1. Distinguons deux espèces de phénomènes : 1° phénomènes essentiellement simples et 2° ceux liés en groupes. Pour les phénomènes de première espèce, une prévision proprement dite n'existe pas. Si l'on connaît la distribution de ce phénomène dans le « monde » (dans l'espace ou dans le temps), la seule chose qu'on peut entreprendre, c'est d'assimiler la probabilité présumée d'un tel phénomène à sa distribution dans le « monde ». Pour les phénomènes de seconde espèce il est possible de prévoir les résultats éventuels d'observation d'une partie des phénomènes du groupe, si l'on connaît déjà les résultats d'observation de l'autre partie. Deux cas peuvent être, de nouveau, distingués ici : 2*a*. cas de phénomènes fortement liés entre eux, par exemple par les lois expérimentales sous les formes des équations algébriques, différentielles ou autres — cas où l'on prévoit dans le sens littéral du mot — 2*b*. cas de phénomènes faiblement liés en eux, cas où l'on n'a que des probabilités, mais pas de lois; c'est le cas où l'on estime les probabilités. Ce sera le cas ici considéré. Ce cas est beaucoup plus étendu qu'on ne peut l'estimer à première vue. Même pour les phénomènes déterminés par les lois, les déviations du résultat d'observation de la valeur donnée par la loi, sont plus ou moins fortuites. Entre telles

(*) Séance du 3 mai 1954.

(1) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1282.

déviations correspondant à différents phénomènes, les corrélations agissent, non les lois. L'intervention de l'observateur pour observer un phénomène, si douce qu'elle soit, introduit inévitablement des changements dans la structure même du processus observé. Elle a, pour conséquence, les déviations plus ou moins fortuites de la valeur d'un autre phénomène qui sera observé ultérieurement. Ce fait est exprimé partiellement par plusieurs « principes d'incertitude ». Ici nous considérerons le problème sous son aspect le plus général. Deux remarques préliminaires doivent être encore faites : A. on pense que l'idée de la mesure est englobée dans celle de l'observation, B. on se borne aux groupes de *deux* phénomènes (exemples physiques : vitesse et coordonnée, tension électrique et courant, etc.).

2. Soient p et s deux phénomènes liés de manière $2a$ ou $2b$, Δp et Δs leurs déviations liées essentiellement de manière $2b$, W_1 probabilité de Δp, si l'on a observé Δs et W_2, probabilité de Δs, si l'on a observé Δp. W_1 et W_2 sont les probabilités inverses l'une de l'autre. Une des grandeurs Δp et Δs est assimilable aux faits antécédents de notre théorie des probabilités inverses ([1]), l'autre de Δp et Δs exprimera les faits subséquents, l'ordre des observations Δp et Δs dans le temps étant arbitraire. En appliquant les formules symétriques [(1) et (2)] de la Note citée ([1]), on a (A) : $W_1(\Delta p, \Delta s) = \Phi(\Delta p, \Delta s) : \int \Phi(\Delta p, \Delta s)\, d\Delta p$; $W_2(\Delta p, \Delta s) = \Phi(\Delta p, \Delta s) : \int \Phi(\Delta p, \Delta s)\, d\Delta s$. (Toutes les intégrales dans cette Note sont des intégrales définies, les limites d'intégration renferment tous les domaines des valeurs possibles de Δp ou de Δs, elles sont omises parce qu'elles dépendent du genre des grandeurs Δp et Δs et parce que leurs valeurs numériques ne changent rien dans les calculs qui suivent.) La fonction Φ est, en général, entièrement arbitraire. L'écart moyen (la déviation, l'erreur, Δp observé), est (B) : $\overline{\Delta p} = \int |\Delta p \Phi(\Delta p, \Delta s) : \int \Phi(\Delta p, \Delta s) d\Delta p|\, d\Delta p = f_1(\Delta s)$. Si $\overline{\Delta p} = 0$, on considère (C) : $\overline{\Delta p^2} = \int [\Delta p^2 \Phi(\Delta p, \Delta s) : \int \Phi(\Delta p, \Delta s), d\Delta p]\, d\Delta p = f_2(\Delta s)$.

On a des formules analogues pour $\overline{\Delta s}$, $\overline{\Delta s^2}$, etc., si Δp est observé d'avance, Les équations : $(D_1)\ \overline{\Delta p} = f_1(\Delta s)$, $(D_2)\ \overline{\Delta p^2} = f_2(\Delta s)$, etc., expriment lesdites « incertitudes » (*voir* § 1). Les fonctions $f_1, f_2, \ldots$, ne dépendent pas fortement de la forme de Φ. C'est la forme de la dépendance entre Δp et Δs dans Φ qui détermine f_1, $f_2, \ldots$. Considérons quelques exemples. I. Supposons $(E_1) : \Phi = \varphi(\Delta p . \Delta s)$. L'équation (D_1) prend alors la forme $(F_1) : \overline{\Delta p} . \Delta s = \text{const.}$, l'équation (D_2) s'écrit sous la forme $(G_1) : \overline{\Delta p_2} . \Delta s^2 = \text{const.}$, ce qui revient au même. Il est très important que, en commençant par W_2, on trouve les mêmes formes : $\Delta p . \overline{\Delta s} = \text{const.}$, $\Delta p^2 . \overline{\Delta s^2} = \text{const.}$, etc. Ces résultats $[(F_1), (G_1), \ldots]$, représentent la forme commune de tous les « principes d'incertitude » introduits dans la science, et spécialement en physique théorique. II. Supposant $(E_2) : \Phi = \varphi(\Delta p : \Delta s)$, on obtient $(F_2) : \overline{\Delta p} = \text{const.}\, \Delta s$, $(G_2) : \overline{\Delta p^2} = \text{const.}\, \Delta s^2$, etc., deux équations exprimant la même chose : plus un principe de certitude que d'incertitude. Les résultats qu'on obtient en partant de (E_2) sont que $\overline{\Delta s}$, $\overline{\Delta s^2}, \ldots$,

ne dévient pas de (F_2), (G_2), ... III. Supposons enfin (E_3) : $\Phi = \varphi(\Delta p \pm \Delta s)$. Il s'ensuit par exemple (G_3) : $\overline{\Delta p^2} = \text{const.} + \text{const.} \Delta s^2$, ce qui est aussi [*voir* (F_2), (G_2)] plus une certitude qu'une incertitude. On peut supposer les formes beaucoup plus générales que (H) : $\Delta p . \Delta s$; $\Delta p : \Delta s$; $\Delta p \pm \Delta s$. Mais les calculs dans les cas autres que (H) sont peu faciles. Dans les cas I-III la fonction Φ est arbitraire; elle n'influence pas les formes définitives (F) et (G). Du point de vue mathématique, toutes les formes Φ sont, sans conditions spéciales, également possibles; physiquement (F_1), (G_1) [et (E_1) comme la condition suffisante de ces dernières] sont « réelles », « vraies », tandis que les autres (F), (G) et (E) sont des « abstractions mathématiques ». Ici nous adoptons temporairement ce point de vue « physique ».

3. Cependant, même en se limitant à la forme (E_1), une généralisation ayant un sens physique très net est possible. Distinguons non seulement les valeurs p_0 et p_e, observées et existantes (avant l'observation), mais encore la valeur présumée p_a, valeur dont nous attendons l'apparition et à laquelle nous accordons nos appareils. En général $p_a \neq p_e$; mais nous pouvons par hasard ou par quelques autres circonstances, tomber dans notre choix (non par une prévision) parfois sur la vraie valeur. Sans faire des hypothèses sur la probabilité d'un tel cas (*elle peut être minime*) on voit que si (I) : $\delta p = p_a - p_0 = \delta s = s_a - s_0 = 0$ et (J) : $\Delta s = s_e - s_0 = 0$, il est nécessaire que (K) : $\Delta p = p_e - p_0 = 0$. Les (I) et (J) expriment la coïncidence fortuite, entre notre choix et la réalité (nous traitons ailleurs comment on peut s'approcher physiquement de ce cas) — (K) exprime un corrolaire logique d'une telle situation. Ecrite en symboles du paragraphe 2, cette condition de limite est (L_1) : $W_1(\Delta p, \delta p, \Delta s, \delta s)_{\delta p = \delta s = \Delta s = 0} = \lim N_{1\beta} \varphi(\beta \Delta p)_{\beta \succ \infty}$ (en général) ou $= \lim \sqrt{\beta} . \exp(-\beta \Delta p^2)_{\beta \succ \infty}$ (dans le cas d'une distribution gaussienne). Analogiquement on a (L_2) : $W_2(0, 0, \Delta s, 0) = \lim N_{2\gamma} . \varphi(\gamma \Delta s)_{\delta \succ \infty}$. Il est supposé évidemment que $\varphi(\infty) = 0$. En comparant (L_1), (L_2) et (E_1) on trouve (M) : $\Phi = \varphi(\Delta p \, \Delta s : \delta p \, \delta s)$ soit partout, soit, au moins, près de zéro, c'est-à-dire dans le domaine nous intéressant. De la condition (M) découle (N) : $\overline{\Delta p} . \Delta s = \text{const} . \delta p . \delta s$, forme généralisée de (F_1) et (G_1). On peut parvenir au même résultat (N) en partant de (E_1) et en introduisant, d'après des considérations d'ordre dimensional, $\Delta p : \Delta \delta$ et $\Delta s : \delta s$ au lieu de Δp et Δs.

AÉRODYNAMIQUE. — *Écoulement supersonique autour d'un corps élancé.* Note de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

1. L'écoulement supersonique autour d'un corps élancé a été notamment étudié par G. N. Ward [1], citant des travaux antérieurs de Th. von Karman, de M. J. Lighthill, de H. S. Tsien, de R. T. Jones.

---

[1] *Quarterly Journal of Mechan. and Appl. Mathem.*, 2, part. 1, mars 1949.

La présente Note a pour objet de préciser la solution de Ward par un changement de variable permettant de calculer le champ de vitesse au voisinage du corps, sans utiliser l'artifice incommode d'un prolongement analytique.

2. La surface du corps élancé est définie, dans un système de coordonnées rectangulaires $Oxyz$, où Ox est dans le sens de la plus grande dimension, par $\eta \equiv y + iz = \eta(\theta, x)$, et ceci pour les valeurs réelles du paramètre θ.

Pour chaque valeur de x, la fonction $\eta(\theta, x)$, analytique par rapport à θ, est choisie régulière à l'extérieur du cercle de rayon 1 dans le plan de la variable $\zeta = e^{i\theta}$. Elle définit un point quelconque, à l'extérieur du corps, pour une valeur complexe de θ à partie imaginaire négative.

La valeur réelle finie de $d\eta/d\zeta$, pour ζ et η infinis, est désignée par $A(x)$.

A titre d'exemple, une aile delta, de flèche au bord d'attaque f_0 et dont les sections par des plans d'abscisse constante sont des ellipses de petit axe $e(x)$, peut être définie par

$$\eta = x \operatorname{cotg} f_0 \cos\theta + ie(x) \sin\theta,$$

avec

$$A(x) = \frac{1}{2}[x \operatorname{cotg} f_0 + e(x)].$$

3. Pour des chocs modérés dans un écoulement faiblement perturbé par un corps élancé, la vitesse dérive approximativement d'un potentiel φ satisfaisant à l'équation linéarisée $\varphi_{yy} + \varphi_{zz} = 0$.

La solution sera représentée par la superposition d'un champ uniforme parallèle à l'axe des x, d'un champ transversal caractérisant l'influence de l'incidence i_0, c'est-à-dire de l'inclinaison sur l'axe Ox de la vitesse à l'infini V_0 choisie dans le plan xOy, et d'un champ de sources, d'intensités $\alpha(\omega, x)\,d\omega$, réparties sur le contour de chaque section transversale d'abscisse x. Ainsi, le potentiel φ est, à une fonction arbitraire de l'abscisse près, la partie réelle de

$$\Phi = x V_0 \cos i_0 + 2A(x) V_0 \sin i_0 \sin\theta + \int_0^{2\pi} \frac{\alpha(\omega, x)}{2\pi} \, ln\left[\sin\frac{\theta-\omega}{2}\right] d\omega$$

4. La vitesse doit être tangente au corps. Cette condition est exprimée, pour les valeurs réelles de θ, par

$$i(\bar{\eta}_x \eta_\theta - \eta_x \bar{\eta}_{\bar{\theta}}) \varphi_x + i(\bar{\eta}_{\bar{\theta}} - \eta_\theta) \varphi_y - (\bar{\eta}_{\bar{\theta}} + \eta_\theta) \varphi_z = 0.$$

Dans le cadre des simplifications déjà opérées, φ_x doit être assimilé à $V_0 \cos i_0$ et la substitution de l'expression générale du potentiel choisie ci-dessus, avec les précautions nécessaires pour faire tendre θ vers une valeur réelle, conduit à la répartition de sources caractérisées par

$$\alpha(\theta, x) = V_0 \cos i_0 [i\eta_x \bar{\eta}_{\bar{\theta}} - i\bar{\eta}_x \eta_\theta].$$

Cette expression montre que $\alpha(\theta, x)\,dx\,d\theta$ est, au facteur $2V_0 \cos i_0$ près, l'élément d'aire compris entre : lá section du corps à l'abscisse x, la projection

sur le plan de celle-ci de la section du corps à l'abscisse $x+dx$, et les courbes à valeurs constantes de θ et $\theta+d\theta$. Par conséquent,

$$\int_0^{2\pi} \alpha(\omega, x)\, d\omega = 2 V_0 \cos i_0 S_x,$$

où S_x est la dérivée par rapport à x de l'aire $S(x)$ de la section du corps par un plan d'abscisse x.

5. La fonction arbitraire qui subsiste dans le potentiel est à déterminer par la condition de choc sur l'onde attachée pour le nombre de Mach M. Bornons-nous au cas d'une incidence négligeable, où

$$\varphi_x^2 + \cdot \varphi_\eta \varphi_{\bar\eta} \cong V_0^2 - 2 V_0 \sqrt{\frac{\varphi_\eta \cdot \varphi_{\bar\eta}}{M^2 - 1}}.$$

Tant que le cône est assez ouvert pour rester éloigné du corps élancé, le module de ζ sur ce cône est élevé, et l'on a

$$\sin\theta = \frac{1}{2i}\left(\zeta - \frac{1}{\zeta}\right) \cong \frac{\zeta}{2i},$$

$$\sin\frac{\theta-\omega}{2} = \frac{1}{2i}\left(e^{-\frac{i\omega}{2}}\sqrt{\zeta} - \frac{e^{\frac{i\omega}{2}}}{\sqrt{\zeta}}\right) \cong \frac{\sqrt{\zeta}}{2} e^{-i\left(\omega+\frac{\pi}{2}\right)}.$$

D'autre part, η est peu différent de ζA et le potentiel est approximativement la partie réelle de

$$\Phi \sim x V_0 + \frac{V_0}{2\pi}\left[S_x \ln\frac{\eta}{4A} + f(x)\right].$$

Cette expression, portée dans la condition de choc, fournit, à des termes d'ordre élevé près,

$$f(x) = S_x \ln\frac{4A\sqrt{M^2-1}}{x}.$$

La formule n'est pas valable si A tend vers zéro en une pointe arrière du corps, car le module de ζ est alors trop élevé sur le cône pour que les approximations admises soient justifiées.

6. Une Note ultérieure montrera comment les formules précédentes permettent d'estimer la limite sonique de la résistance des corps élancés en question.

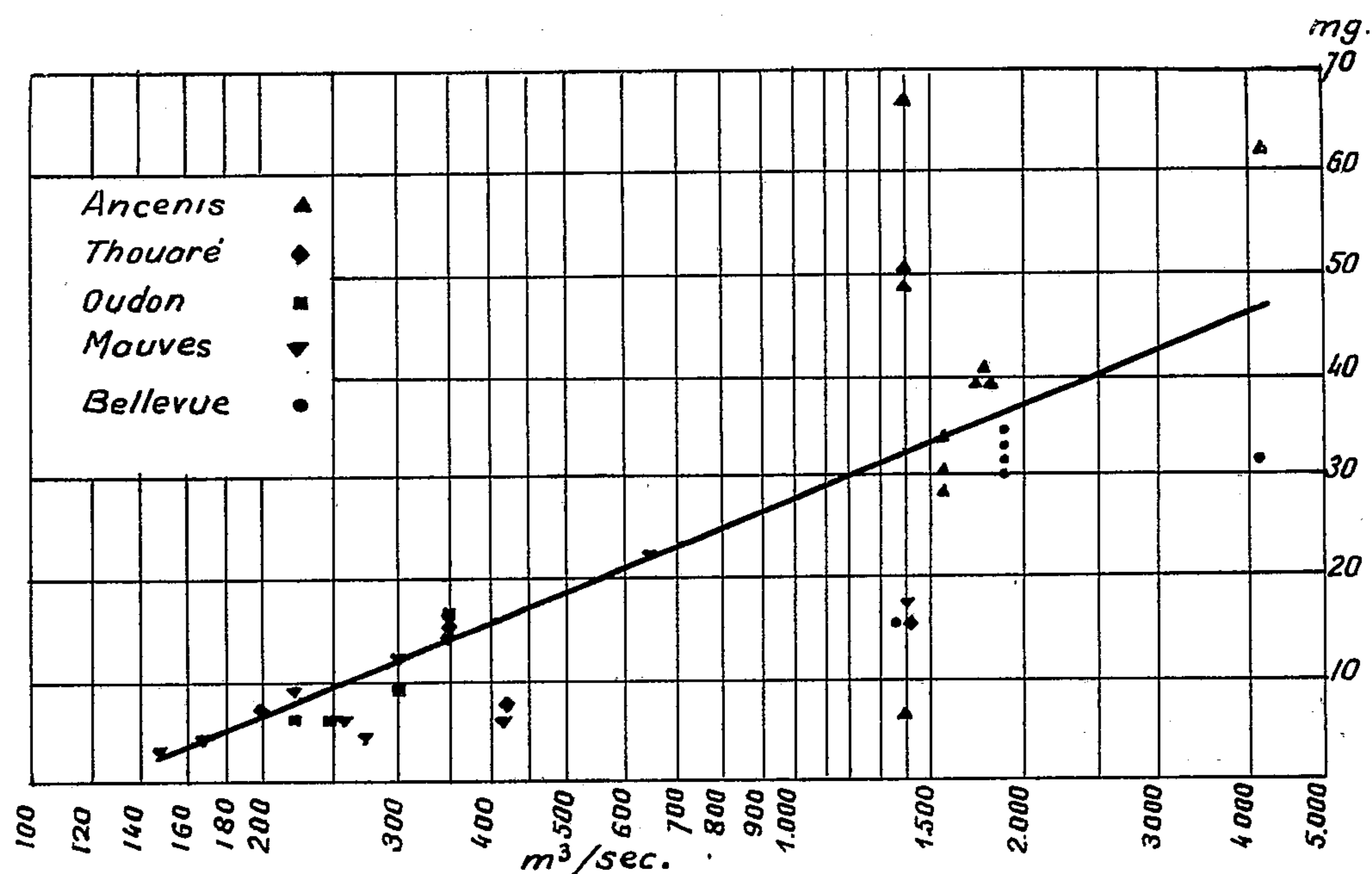
HYDRAULIQUE FLUVIALE. — *Évaluation du tonnage des sédiments en suspension apportés par la Loire pendant l'année* 1953. Note de MM. **Léopold Berthois** et **Maurice Barbier**, présentée par M. Donatien Cot.

Des dosages périodiques des sédiments contenus en suspension dans les eaux de la Loire ont permis une première évaluation du tonnage des matériaux transportés pendant l'année 1953.

P. Ballade ([1]) a montré que les sédiments transportés en suspension par la Loire ne contenaient pratiquement pas de matériaux de la dimension des sables (J. Bourcart) ([2]).

Nous avons tenté d'évaluer la quantité de sédiments fluviatiles apportés en suspension dans les eaux du fleuve pendant l'année 1953.

Pour le calcul du débit, nous avons utilisé les relevés quotidiens de la cote du fleuve à Montjean (près d'Ancenis). Des jaugeages et mesures de courants faits depuis de nombreuses années par le Service Maritime des Ponts et Chaussées permettent de connaître le débit du fleuve en mètres cubes par seconde en fonction de la hauteur d'eau.



Abscisses : débit du fleuve en m³/s. — *Ordonnées :* poids de sédiment sec en mg dans 1000 cm³.

Pour évaluer les teneurs en suspension, des prélèvements ont été faits en 1952-1953 en amont de Nantes, autant que possible en amont de la zône soumise à la marée. Les prises d'échantillons ont été faites dans la tranche d'eau supérieure du fleuve. Les sédiments en suspension ont été dosés par une méthode néphélométrique étalonnée par des dosages pondéraux (M. Sainclivier et L. Berthois) ([3]).

Les résultats actuellement obtenus, exprimés en fonction du débit du fleuve, ont permis de tracer la courbe représentée ci-dessus.

([1]) *Bull. C. O. E. C.*, 5e Année, no 4, 1953, p. 163-176.
([2]) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5e série, 11, 1941, p. 11-153.
([3]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 621.

A l'aide de cette courbe et des débits journaliers calculés d'après les relevés faits à Montjean-Ancenis, nous avons calculé :

1° les débits mensuels du fleuve (en mètres cubes), colonnes 1 ;

2° le poids des sédiments secs transportés (en tonnes métriques), colonnes 2.

	1.	2.		1.	2.
Janvier........	4 841 540 000	178 267	*Report*.......	12 962 040 000	371 949
Février.......	3 111 100 000	98 760	Juillet........	957 500 000	13 535
Mars.........	1 829 200 000	42 276	Août.........	517 000 000	2 973
Avril.........	1 482 500 000	30 314	Septembre.....	371 900 000	1 487
Mai..........	992 500 000	14 829	Octobre.......	718 300 000	7 814
Juin..........	705 200 000	7 503	Novembre.....	980 300 000	14 627
A reporter....	12 962 040 000	371 949	Décembre.....	806 600 000	9 506
				17 313 640 000	421 891

Ce tableau montre :

1° l'importance de l'apport fluvial de la Loire en sédiments en suspension;

2° le rôle capital des périodes de crue dans l'apport sédimentaire. En effet, 67 % du tonnage global de 1953 a été apporté pendant les hautes eaux de janvier et février.

Des mesures systématiques ont été entreprises pour évaluer le pourcentage des sédiments en suspension évacués en mer. Elles devront être poursuivies pendant au moins un an avant qu'une interprétation certaine puisse être tentée.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur l'assombrissement centre-bord du Soleil entre* 3 190 *et* 8 638 Å. Note (*) de M. **Roger Peyturaux**, présentée par M. André Danjon.

L'auteur présente des mesures photoélectriques de l'assombrissement centre-bord du Soleil dans le visible et l'ultraviolet qui complètent et confirment dans la région spectrale commune les mesures effectuées l'an dernier dans le proche infrarouge.

Généralités. — Dans une Note publiée l'an dernier ([1]), nous avons annoncé les mesures dont les résultats sont décrits dans la présente.

Le dispositif expérimental est le même que l'an dernier. Seule la cellule diffère. Pour le domaine spectral considéré, nous avons utilisé une cellule à multiplicateur d'électrons à sept étages construite à l'Observatoire de Paris.

Les nouvelles longueurs d'onde « fenêtres » sur le fond continu ont été choisies au voisinage de celles qui furent sélectionnées par Chalonge ([2]). Nous avons retenu celles qui sur l'Atlas d'Utrecht apparaissent comme les plus sûres. Ce sont les suivantes : 6689, 6071, 5768, 5355, 4880, 4504, 4163, 4000, 3714, 3539, 3400, 3300 et 3190.

(*) Séance du 3 mai 1954.

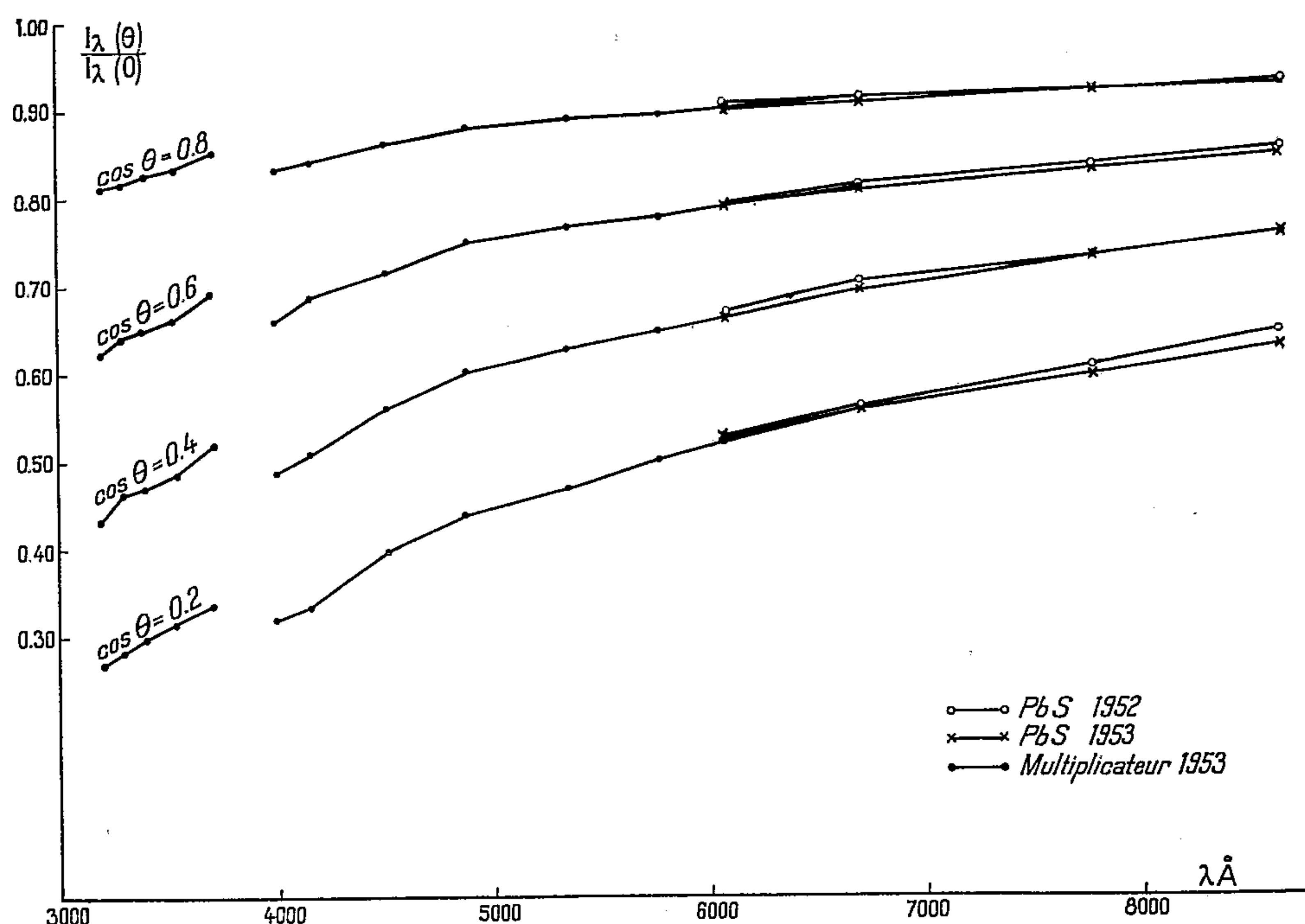
([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 896.

([2]) *Ann. d'Astroph.*, 9, 1946, p. 147-148 et 152.

En outre, nous avons mesuré l'assombrissement pour les longueurs d'onde 6071, 6689, 7766 et 8638 à l'aide de la cellule au PbS afin d'effectuer au mieux le raccordement avec les mesures de l'an dernier.

Résultats. — Nous avons retenu 180 enregistrements répartis sur l'ensemble de longueurs d'onde étudiées.

L'erreur probable interne varie du centre au bord entre 0,001 et 0,004 pour les mesures avec la cellule au PbS et entre 0,001 et 0,002 pour les mesures avec le multiplicateur d'électrons.



La figure montre quelques résultats. On voit que dans les parties communes à plusieurs mesures l'accord peut être considéré comme satisfaisant. En outre, on voit nettement la discontinuité de Balmer.

Les résultats détaillés seront publiés prochainement.

ASTROPHYSIQUE. — *Loi d'assombrissement entre le centre et le bord d'un disque stellaire et application à Algol. Classification d'Algol.* Note de M. **Daniel Chalonge**, Mlles **Lucienne Divan** et **Giusa de Strobel**, présentée par M. André Danjon.

La loi d'assombrissement se calcule à partir de la température superficielle de l'étoile. Elle permet de rendre compte de la variation de la discontinuité de Balmer au cours de l'éclipse. La composante brillante d'Algol peut être classée B 7 V.

Une première approximation de la loi d'assombrissement centre-bord d'un disque stellaire pour les diverses radiations du fond continu peut s'obtenir aisément si l'on connaît la température superficielle T_0 de l'étoile. Une méthode pour l'évaluation de T_0 a été décrite ([1]), elle fournit en outre la brillance moyenne $\bar{b}_\lambda$ du disque stellaire pour les radiations du spectre continu. Supposons donc T_0 connu. Si l'on caractérise, comme on le fait généralement, la position d'un point de la surface du disque par la valeur μ du cosinus de l'angle que font avec la normale à la surface, les rayons qui nous parviennent de ce point, la brillance b_λ en ce point peut se représenter par la formule (1)

$$b_\lambda = \alpha_\lambda + \beta_\lambda \mu. \tag{1}$$

Les constantes a_λ et β_λ se déterminent immédiatement en écrivant que la brillance au limbe ($\mu = 0$) est égale à celle du corps noir pour la température T_0

$$B_\lambda(T_0) = \alpha_\lambda, \qquad \text{où } B_\lambda \text{ représente la fonction de Planck}$$

et que la brillance moyenne du disque $\bar{b}_\lambda$ est donnée par

$$\bar{b}_\lambda = \alpha_\lambda + \frac{2}{3}\beta_\lambda.$$

Ces deux équations fournissent les valeurs de α_λ et β_λ. La variation de brillance le long d'un rayon du disque c'est-à-dire la loi d'assombrissement peut ainsi être déterminée pour toutes les radiations du spectre continu.

L'application de cette méthode a été faite à la composante brillante d'Algol. La température superficielle a été déduite des mesures de température de couleur du fond continu entre 4600 et 3800 Å faites au Jungfraujoch et à Paris, et de déterminations de la profondeur des raies de Balmer (H_γ, H_δ, H_ε) obtenues à l'aide du spectrographe de l'observatoire d'Asiago (dispersion 40 Å/mm vers H_γ), toutes les observations étant faites en dehors des éclipses. La valeur trouvée, $T_0 = 8700°$, coïncide avec celle que l'on peut déduire des valeurs de la magnitude visuelle, du rayon et de la parallaxe de la composante brillante d'Algol ([2]).

La loi d'assombrissement que l'on peut déduire pour Algol de cette température superficielle conduit à une valeur de la constante d'assombrissement u ([3]) égale à 0,76 pour 4340 Å alors que la valeur choisie par Kopal, 0,32, était

---

([1]) D. Chalonge et L. Divan, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 215.
Les données sur Algol contenues dans cette Note ont été améliorées depuis sa parution. La température de couleur admise actuellement est 21 000°.

([2]) Cet accord constitue une justification de la méthode employée qui est beaucoup plus générale que la seconde car elle ne nécessite ni la connaissance du rayon stellaire, ni celle de la parallaxe.

([3]) Cette constante est égale, pour une longueur d'onde donnée, au quotient de la différence de brillance entre le centre et le limbe, par la brillance au centre.

beaucoup plus faible ([4]). Il est facile de voir que cette dernière valeur correspond à une température superficielle de 11 000° beaucoup trop élevée : cette température conduirait en effet, dans l'ultraviolet à un accroissement de la brillance lorsque l'on passe du centre au bord du disque.

Adoptant donc la nouvelle loi d'assombrissement nous avons pu calculer *a priori* la forme de la courbe de variation de la discontinuité de Balmer D de la composante brillante, en fonction de la phase, pendant l'éclipse primaire et les résultats obtenus sont qualitativement et quantitativement en bon accord avec la courbe observée sur Algol ([5]).

Il est d'autre part facile de montrer que le rayonnement de la composante sombre du système d'Algol, supposée de type G, influence peu la variation de D avec la phase : c'est l'assombrissement de la composante brillante qui explique la plus grande partie de la variation de D.

L'influence de la composante sombre sur la discontinuité d'Algol au maximum ($D = 0{,}33$), est négligeable et l'on peut admettre que la discontinuité de la composante brillante est sensiblement égale elle-même à 0,33. Son λ_1 étant d'autre part égale à 3 754 Å (si l'on admet qu'il coïncide avec la valeur trouvée pour Algol) la composante brillante peut être classée B 7 V dans le système ($\lambda_1 D$) ([6]).

ÉLECTRICITÉ. — *Tentative d'explication du mécanisme de la conductivité des lames métalliques minces granulaires.* Note (*) de M. **Nicolas Nifontoff**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'auteur tente une interprétation des propriétés électriques des lames métalliques granulaires, basée sur les propriétés semi-conductrices d'un tapis plus ou moins continu pouvant exister entre les grains.

1. *Introduction.* — J'ai examiné ([1]) comment les résultats expérimentaux sur la variation de la résistance R des lames métalliques granulaires pouvaient s'expliquer en assimilant ces dernières à un ensemble de grains isolés échangeant des électrons, à travers la barrière de potentiel qui les sépare, par effet tunnel ou effet thermoélectronique. Cette interprétation n'est satisfaisante que *si la distance intergrains l est petite* (10 à 30 Å) [on a alors de l'effet tunnel peu compatible avec les variations de R en fonction de la température T générale-

([4]) Z. Kopal, *Ap. J.*, 96, 1942, p. 399.

([5]) D. Barbier et D. Chalonge, *Ann. Astrophys.*, 1, 1938, p. 387.

([6]) D. Chalonge et L. Divan, *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 201. La classification adoptée par Morgan était B 8 V.

(*) Séance du 3 mai 1954.

([1]) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1200.

ment observées ([2]), ([3])] ou *si le travail d'extraction est très faible* ($\chi < 0,5$ eV) ce dont l'interprétation se révèle difficile.

2. *Rôle possible d'un tapis semi-conducteur.* On peut perfectionner ce modèle en tenant compte de la présence, entre les grains, d'un tapis plus ou moins continu, adhérent au support, formé d'oxyde, d'atomes isolés de métal, d'impuretés diffusées à partir du support et de gaz adsorbés, se comportant comme un *semi-conducteur riche en impuretés* ([2]), ([4]), ([5]). Certains auteurs ([2]) ont tenté diverses explications basées sur l'existence de ce tapis pour lever les difficultés ci-dessus sans parvenir à rattacher les écarts à la loi d'Ohm aux propriétés du tapis. Je me propose de montrer que l'ensemble des résultats

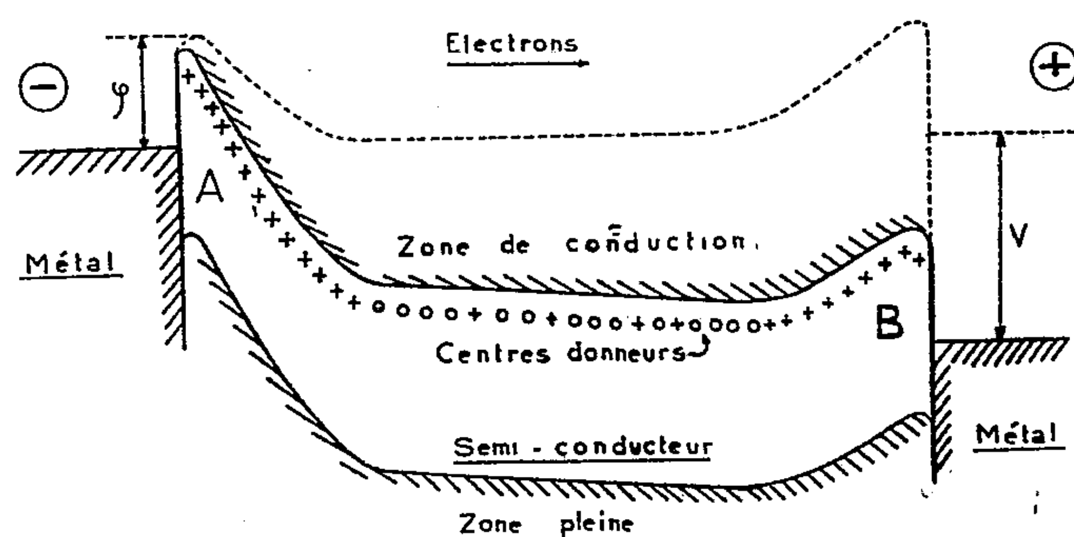


Fig. 1.

expérimentaux peut être expliqué par les propriétés de barrières de contact classiques métal-semi-conducteur. Si l'on admet que le passage du courant de grain à grain s'effectue à travers le semi-conducteur, le courant traverse deux contacts métal semi-conducteur, en série, travaillant, l'un en sens « direct », l'autre en sens « inverse » et la résistance de l'ensemble est pratiquement localisée dans ce dernier [figure 1, *voir*, par exemple ([6]), ([7])]. Si l'on inverse le sens du courant, les deux contacts changent de rôle et la courbe $I = f(V)$ (*fig.* 2) sera constituée par deux branches symétriques, dont chacune est analogue à une caractéristique « inverse » de contact redresseur.

3. *Comparaison avec l'expérience.* — 1° Les électrons traversent, du moins pour des champs pas trop importants, la barrière métal-semi-conducteur par

([2]) N. Mostovetch et B. Vodar, *Semi-conducting materials*, H. K. Henisch, London, 1951, p. 260; N. Mostovetch, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 61; C. Feldman, *Thèse* (Fac. des Sc. de Paris, 1952).

([3]) Van Iterbeck et De Grève, *Physica*, 18, 1952, p. 137.

([4]) Takemaro Sakuraï et Seiji Munesue, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 921.

([5]) M. A. Stahl, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 1.

([6]) J. Bardeen, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 717; N. F. Mott, *Proc. Inst. Electr. Eng.*, 96, 1949, p. 253.

([7]) M. C. Torrey et C. A. Whitmer, *Crystal Rectifiers*, Mc Graw Hill, 1948, p. 64 et suiv.

effet thermoélectronique; cela *justifie la loi expérimentale* R = *f*(T). Le semi-conducteur étant riche en impuretés la hauteur φ de la barrière pourra être très faible, de quelques dixièmes d'électrons-volts ([7]); le maximum de la résistance inverse ([8]) sera probablement peu prononcé ou inexistant.

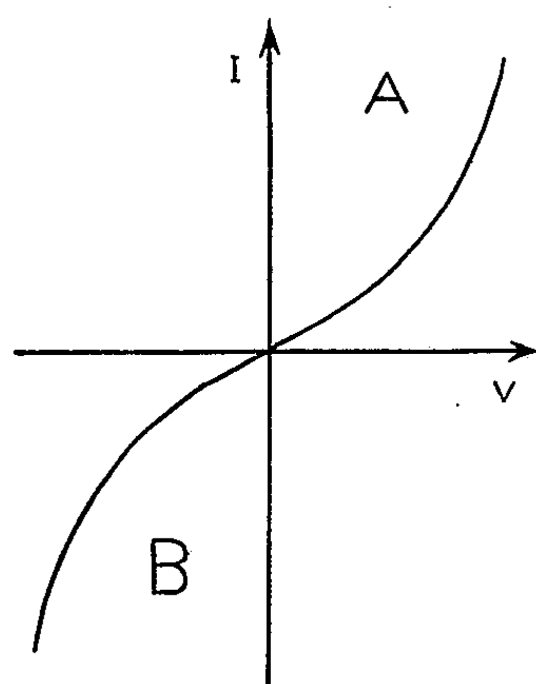


Fig. 2.

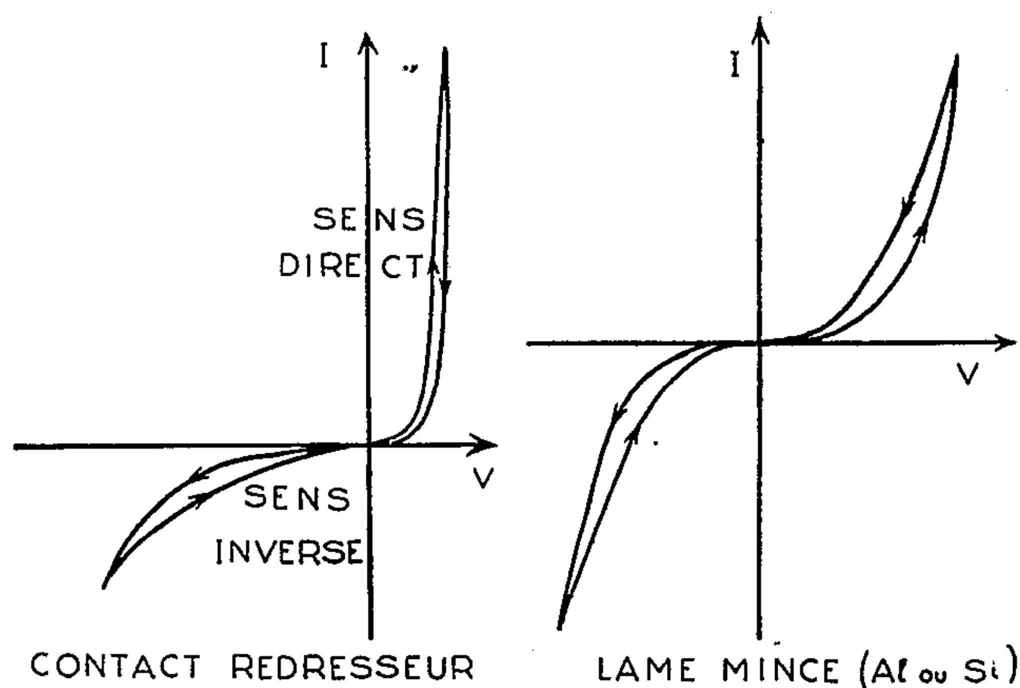


Fig. 3

2° J'ai signalé ([8]) une hystérésis dans les caractéristiques en continu I = *f*(V) des contacts métal-germanium; A. Blanc-Lapierre, M. Perrot et J. P. David ([9]) ont observé également sur des lames d'Al et de Si et pour les deux sens du courant, une hystérésis analogue à celle d'un contact redresseur pris dans le sens « inverse » (*fig.* 3) (l'hystérésis a été exagérée pour la clarté de la figure). J'étudierai plus en détail ce phénomène dans une prochaine publication.

3° Des expériences en cours montrent que les lames minces ont un effet de scintillation ([10]) analogue à celui des contacts redresseurs ([8]).

4° L'augmentation de R durant l'évolution résulte de l'appauvrissement du tapis en atomes métalliques (augmentation de φ) par diffusion vers les grains [éventuellement accélérée par un champ continu ([11])] ou par oxydation lente. Les expériences de N. Mostovetch et B. Vodar ([2]) signalent également que $\theta = \varphi/k$ diminue aussi d'une lame à l'autre quand la conductivité superficielle ou l'épaisseur équivalente augmentent (ce qui signifierait que les tapis les plus épais sont plus riches en atomes métalliques).

N. B. — Il faut noter que ces diverses hypothèses relèvent d'un point de vue peut-être trop macroscopique et doivent être appliquées avec prudence dans le cas de grains très fins.

([8]) N. Nifontoff, *Onde électrique*, 310, 1953, p. 58.
([9]) A. Blanc-Lapierre, M. Perrot et J. P. David, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1133.
([10]) Bernamont, *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 71.
([11]) M. Perrot et J. P. David, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1753.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la variation de la section efficace de fission de l'uranium 235 dans le domaine thermique et épithermique.* Note (*) de MM. **Pierre Hubert**, **Georges Vendryes** et **Jean-Michel Auclair**, présentée par M. Francis Perrin.

L'utilisation d'un spectromètre à neutrons par diffraction a permis de comparer en fonction de l'énergie, la section efficace de fission de l'uranium à celle de la réaction $^{10}B(n, \alpha)\,^{7}Li$. La courbe obtenue révèle que, dans le domaine étudié (10^{-2} à 3 eV), l'uranium 235 présente des résonances de fission dont l'espacement moyen est de l'ordre de 1 eV.

Principe des mesures. — Cette étude a été effectuée en janvier 1954 au moyen d'un spectromètre à diffraction cristalline utilisant un faisceau de neutrons issu de la pile de Saclay, fonctionnant à une puissance d'environ 1 000 kW.

Nous avons employé comme monochromateur un cristal de NaCl par transmission sur les plans (200) et (220), puis un cristal de LiF par réflexion sur les plans (111). Le récepteur était constitué par une chambre d'ionisation à électrodes multiples comportant 166 couches d'oxyde d'uranium naturel (surface 2×8 cm ; masse superficielle 1,5 mg/cm²) et quatre couches d'anhydride borique empilées sur une longueur de 50 cm.

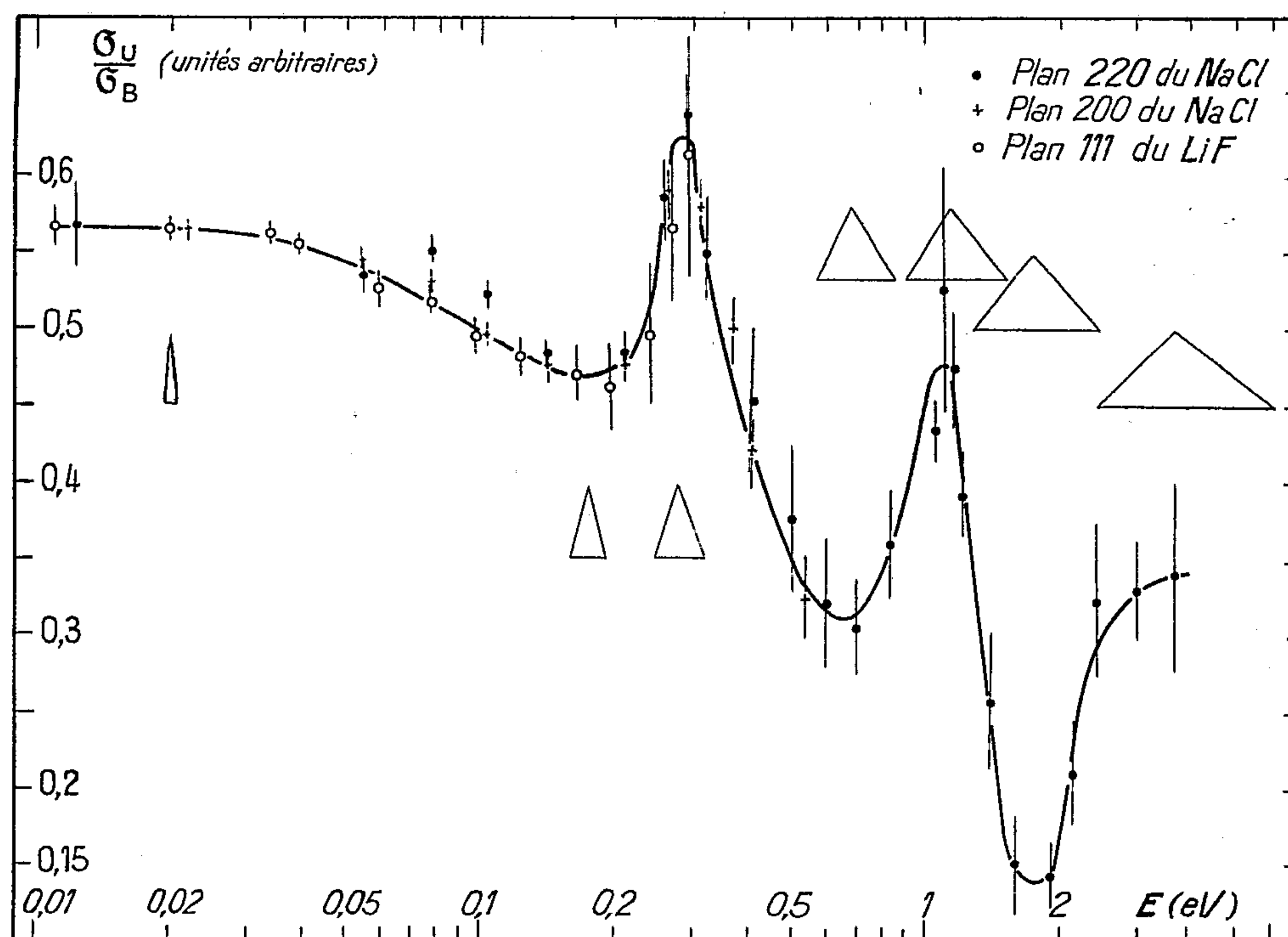
Les 166 couches d'uranium sont divisées en trois groupes successifs qui constituent chacun une chambre indépendante avec sa propre chaîne d'amplification et de numération. Les couches de bore, connectées à une quatrième chaîne, sont disposées au centre de l'empilement afin de minimiser les effets dus à la divergence du faisceau et à son absorption dans les couches successives. Le principe des mesures consiste à comparer en fonction de l'énergie le nombre des fragments de fission comptés par les chambres à uranium au nombre des particules α comptées par la chambre à bore. Le rapport N_U/N_B des taux de comptage obtenus après déduction du bruit de fond et correction des effets dus à la légère dérive de l'appareillage de comptage, est proportionnel au rapport σ_U/σ_B des sections efficaces. La variation de σ_U s'en déduit immédiatement puisque l'on sait que σ_B varie comme l'inverse de la vitesse.

Résultats. — Les résultats obtenus sont portés sur la courbe de la figure 1. La précision statistique est représentée par les barres de l'erreur à 85 %. Le pouvoir de résolution est figuré en différents points par des triangles dont la base représente la dispersion en énergie.

L'examen de cette courbe montre que la section efficace de fission de l'uranium 235 ne suit pas la loi en $1/v$ dans le domaine d'énergies explorées (10^{-2} à 3 eV), mais qu'elle représente des résonances dont l'espacement moyen est de l'ordre de 1 eV. On remarque notamment les points suivants :

(*) Séance du 3 mai 1954.

1° La chute de la courbe entre 0 et 0,2 eV implique l'existence d'une résonance négative. En ce qui concerne la forme exacte de la courbe, on constate un certain désaccord entre les mesures utilisant différents plans cristallins. Ce désaccord est dû probablement à la présence dans le faisceau diffracté de neutrons ayant subi des réflexions de Bragg d'ordre supérieur, en particulier pour les mesures faites avec NaCl (220). Les points obtenus avec LiF (111) échappent à cette critique et méritent donc une confiance particulière.



2° On constate l'existence d'une résonance de fission située à 0,29 ± 0,01 eV. Le fait de l'avoir observée avec LiF (111) exclut l'hypothèse d'un phénomène dû aux réflexions d'ordre supérieur. Ce point a été confirmé par des mesures d'absorption par le cadmium à des énergies voisines de la résonance. La largeur apparente de la raie est à peine supérieure à celle qui est définie par le pouvoir séparateur de l'appareil. Il semble toutefois que la largeur vraie n'est pas beaucoup plus faible puisque nous avons obtenu des résultats sensiblement identiques avec les plans (200) et (220) du NaCl entre lesquels le pouvoir séparateur varie dans le rapport $\sqrt{2}$.

3° Les points obtenus avec NaCl (220) montrent l'existence d'une résonance située à 1,13 ± 0,03 eV et dont la largeur apparente de 0,4 eV peut être attribuée au seul effet du pouvoir séparateur.

4° On constate au-dessus de 2 eV une remontée de la courbe qui ne peut

s'expliquer que par l'existence dans cette région d'une ou plusieurs résonances que l'appareil ne permet pas de séparer.

Nous avons ultérieurement mesuré la section efficace totale de l'uranium naturel par une méthode de transmission. La courbe obtenue présente au voisinage de 0,3 eV et de 1,1 eV deux petites bosses dont la largeur et la hauteur sont compatibles avec les résonances de la figure.

Des mesures analogues à celles faites sur l'uranium 235 ont été faites sur le plutonium 239.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *L'énergie totale de désintégration des nuclides* ^{28}Al et ^{29}Al *et le nombre magique* 14. Note de M. **Maurice E. Nahmias**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Si l'on porte sur un graphique, en ordonnées l'énergie totale de désintégration Q, des nuclides, et en abscisses le nombre de masse, en groupant, d'une part les nuclides de spin isotopique $T_z = 0$ (^{16}N, ^{20}F, ^{24}Na, ^{28}Al, ^{32}P, ^{36}Cl et ^{40}K) et d'autre part ceux de $T_z = 3/2$ (^{17}N, ^{19}O, ^{23}Ne, ^{25}Na, ^{27}Mg, ^{29}Al, ^{31}Si et ^{35}S, on observe deux courbes assez régulières avec toutefois deux points expérimentaux nettement au-dessus de celles-ci ([1]). Le premier point anormal est celui de ^{28}Al avec une énergie totale observée de $Q_1 = 4,6 \pm 0,1$ MeV, présentant ainsi une anomalie de l'ordre de $+1,4$ MeV, et le second point est celui de ^{29}Al avec $Q_2 = 3,9 \pm 0,1$ MeV, dépassant la courbe de 1,7 MeV.

Dans les deux cas le noyau final de silicium a ou deux nombres magiques : $^{28}\mathrm{Si}^{14}_{14}$, ou un seul : $^{29}\mathrm{Si}^{14}_{15}$. Si ces deux valeurs élevées des énergies disponibles sont conformes à la théorie des couches nucléaires ([2]) qui prévoit une saturation de la couche $d(5/2)$ pour 14 particules, neutrons ou protons, il resterait à expliquer pourquoi d'autres nuclides contenant 14 neutrons, comme $^{25}\mathrm{Na}^{11}_{14} \rightarrow {}^{25}\mathrm{Mg}^{12}_{13}$ et $^{27}\mathrm{Mg}^{12}_{15} \rightarrow {}^{27}\mathrm{Al}^{13}_{14}$ ne présentent pas d'anomalies.

On pouvait d'abord se demander si les valeurs Q_1 et Q_2 citées plus haut, étaient bien exactes. Ceci nous a conduit à analyser les désintégrations des nuclides ^{29}Al et ^{28}Al.

La réaction $^{27}\mathrm{Al}(n, \gamma)^{28}\mathrm{Al}$ a été obtenue avec les neutrons lents à la pile de Châtillon. Le rayonnement γ de ^{28}Al (période de 2,4 mn) a été analysé au spectromètre à scintillations [NaI(Tl) couplé à un EMI 5311]. Je trouve pour le sommet photoélectrique une énergie de $1,83 \pm 0,05$ MeV. La courbe d'absorption des particules β de ^{28}Al donne par ailleurs un parcours de 1,35 g/cm^2, ce qui correspond, avec la relation semi-empirique de Feather-Glendenin, à une énergie maximum du spectre β de $2,75 \pm 0,1$ MeV. On a

([1]) Seidlitz, Bleuler et Tendam, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 861.

([2]) M. Mayer, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 16.

donc pour $Q_1 = (1,83 \pm 0,05) + (2,75 \pm 0,1) = 4,58 \pm 0,15$ MeV. Le rapport des coïncidences $\beta - \gamma$ au nombre de particules β, à travers divers absorbants, étant constant, montre qu'il y a un γ émis par β. On a par conséquent une transition β permise : $\log ft = 4,87$ (1, non) de (3, +) à (2, +) suivie d'une émission γ (E_2) de (2, +) à (0, +).

Le nuclide ^{29}Al, de période 6,7 mn, a été obtenu en irradiant du Mg avec les particules d'hélium de 56 MeV du synchro-cyclotron Philips d'Amsterdam. On dissout le Mg irradié et l'on précipite l'aluminium par l'oxine à pH5. Le précipité est placé devant un cristal de NaI(Tl) et les scintillations sont recueillies par un photomultiplicateur Dumont. On trouve deux raies photoélectriques à $1,31 + 0,05$ et $2,42 \pm 0,05$ MeV. En fixant la discrimination sur la bande inférieure à 1,60 MeV, on mesure les coïncidences entre les β et les γ supérieurs à 1,6 MeV, en fonction de divers absorbants des β. On arrive ainsi à établir la courbe d'absorption des β associés à la raie de 2,42 MeV. Par comparaison avec la courbe d'absorption obtenue dans des conditions géométriques identiques avec ^{32}P, on déduit une énergie maximum des β de ^{29}Al, associés à la raie de 2,42 MeV, de $1,55 \pm 0,1$ MeV. On a ainsi pour cette transition : $Q_2 = (2,42 \pm 0,05) + (1,55 \pm 0,1) = 3.97 \pm 0,15$ MeV. La transition est permise, $\log ft = 4,7$ (1, non) de (5/2, +) à (3/2, +), suivie de l'émission γ (M_1) de (3/2, +) à (1/2, +). L'autre transition (75 %) est également permise : $\log ft = 5,3$ (1, non) de (5/2, +) à (3/2, +) suivie de la raie γ(M_1) de (3/2, +) à (1/2, +).

Ces deux valeurs de Q_1 et de Q_2 sont en accord avec celles citées plus haut (1). Les masses trouvées au spectrographe par Duckworth et ses collaborateurs (3) et qui sont : $^{28}\text{Si} = 27,9858.0 \pm 9$; $^{29}\text{Si} = 28,985.80 \pm 10$, donnent avec Q_1 et Q_2 : $^{28}\text{Al} = 27,990.74 \pm 20$ et $^{29}\text{Al} = 28,990.10 \pm 20$. On peut encore en déduire pour la masse de ^{29}P, qui aboutit par émission β^+ de 3,9 MeV + 2 mc^2 (4) à ^{29}Si, une masse de $28,991.17 \pm 20$.

Ce travail, dont une partie à été effectuée en collaboration avec A. H. Wapstra à Amsterdam, fera l'objet d'un article plus détaillé dans le *Journal de Physique et le Radium*.

RÉSONANCE QUADRUPOLAIRE. — *L'élargissement quadrupolaire des raies de résonance magnétique nucléaire dans les liquides.*

Note (*) de M. **Yves Ayant**, transmise par M. Jean Cabannes.

1. Un noyau faisant partie d'une molécule d'un liquide est soumis à un

(3) Duckworth et coll., *Phys. Rev.*, 79. 1950, p. 188 et 402.

(4) M. Nahmias et T. Yuasa, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2399.

(*) Séance du 12 avril 1954.

gradient Φ_{ij}, d'où le couplage

(1) $$\mathcal{H} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sum_{ij} \Phi_{ij} I_i I_j$$

$\mathcal{H}$ doit être considéré comme un opérateur fonction aléatoire stationnaire du temps. Comme $\overline{\mathcal{H}} = 0$, on ne peut pas observer de résonance quadrupolaire, mais si l'on étudie la résonance magnétique du noyau, (1) sera une cause d'élargissement. Pour la suite, on écrira plutôt

(2) $$\frac{\mathcal{H}}{\hbar} = x_0[3I_z^2 - I(I+1)] + x_{-1}(I_z I_+ + I_+ I_z) + x_{-2} I_+^2 + \text{Q. C.}$$

avec

$$x_0 = A\Phi_{33}, \qquad x_{\pm 1} = A(\Phi_{13} \pm i\Phi_{23})$$

$$x_{\pm 2} = \frac{A(\Phi_{11} - \Phi_{22} \pm 2i\Phi_{12})}{2}, \qquad A = \frac{eQ}{4I(2I-1)\hbar}$$

L'isotropie du liquide entraîne que les x_μ n'ont pas de densité spectrale mixte (D. S.), et leurs densités spectrales $X_\mu(\omega)$ sont liées par

(3) $$X_{\pm 1}(\omega) = X_{\pm 2}(\omega) = \frac{3}{2} X_0(\omega).$$

2. On se placera toujours dans ce qui suit dans le cas usuel où la « fréquence de corrélation » $1/\tau_c$ des x_μ est très grande devant les largeurs de raie. On peut alors appliquer le formalisme suivant pour prévoir la forme de la raie : si le spin nucléaire est I, il y a 2I transitions $(m \to m+1)$ associées à la fréquence de résonance magnétique ω_0; dans un espace à 2I dimensions, dont les axes seront caractérisés par m prenant les valeurs $m = -I, \ldots, I-1$, on formera :

a. un vecteur $\vec{\xi}$ de composantes : $\xi_m = (m+1 \mid I_+ \mid m)$;

b. une matrice d'élargissement Λ ainsi définie :

(4) $$\Lambda = \Lambda' - \Lambda''$$

(5) $$\Lambda'_{m,m} = \pi \sum_{m'} (J_{m',m}(\omega_{m',m}) + J_{m'+1,m+1}(\omega_{m',m}))$$

où $J_{m',m}$ est la densité spectrale de $(m' \mid \mathcal{H} \mid m)/\hbar$.

$(\hbar^2/2\pi)\Lambda''_{m',m}$ = densité spectrale mixte de $(m' \mid \mathcal{H} \mid m)$ et $(m'+1 \mid \mathcal{H} \mid m+1)$, prise pour la fréquence $\omega_{m',m}$ (6).

La raie apparaît alors comme la transformée de Fourier de la fonction

(7) $$h(\tau) = \vec{\xi}\, e^{-\Lambda\tau} \vec{\xi}.$$

Ce résultat peut se démontrer simplement à l'aide de la fonction de corrélation d'une variable quantique [1].

---

[1] Y. AYANT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 990.

Sur (7), on voit que $h(\tau)$ apparaît comme une somme d'exponentielles. Donc la raie est une superposition de courbes de Lorentz.

3. Nous avons fait le calcul pour $I = 1, 3/2, 5/2$, dans l'hypothèse

$$\frac{1}{\tau_c} \gg \omega_0. \tag{8}$$

Nous trouvons alors que la raie est constituée d'une seule courbe de Lorentz, avec le temps caractéristique T_2

$$\left\{\begin{array}{lll} \dfrac{1}{T_2} = & 30\pi X_0 & (I=1) \\ = & 72\pi X_0 & \left(I=\dfrac{3}{2}\right) \\ = & 928\pi X_0 & \left(I=\dfrac{5}{2}\right). \end{array}\right. \tag{9}$$

Des considérations de groupe permettent de montrer que ce résultat est général. Quel que soit I, la condition (8) (jointe à la condition d'isotropie) entraîne que

(10) $\Lambda' =$ matrice sphérique

(11) $\Lambda'' =$ matrice admettant $\vec{\xi}$ comme vecteur propre.

En vertu de ces propriétés, $h(\tau)$ ne contient qu'une seule exponentielle, et la raie une seule courbe de Lorentz.

Quand (9) est valable, les densités spectrales apparaissant dans Λ peuvent être prises pour $\omega = 0$, et sont proportionnelles aux fonctions de corrélations correspondantes. Pour établir (10), on se ramène ainsi à

$$\sum_{m'} \overline{(m' \mid \mathcal{H}(t) \mid m)^*(m' \mid \mathcal{H}(t+\tau) \mid m)} = \overline{(m \mid \mathcal{H}(t)\, \mathcal{H}(t+\tau) \mid m)}.$$

L'isotropie entraîne que l'opérateur $\overline{\mathcal{H}(t)\,\mathcal{H}(t+\tau)}$ est scalaire (au sens de la théorie des groupes), sa matrice est donc sphérique.

Il en est de même visiblement pour Λ'. Pour établir (11), on remarque que $\sum_m \Lambda''_{m',m}(m+1 \mid L_+ \mid m)$ est transformé de Fourier de

$$\overline{(m'+1 \mid \mathcal{H}(t+\tau)\, L_+ \mathcal{H}(t) \mid m)}.$$

L'isotropie exige que :

$$\overline{\mathcal{H}(t+\tau)\, L_+ \mathcal{H}(t)} = f(\tau)\, L_+ \tag{12}$$

$f(\tau)$ étant une fonction ordinaire; (12) entraîne la validité de (11).

4. Quand (8) n'est pas satisfait, la simplification précédente n'a plus lieu, parce que les densités spectrales apparaissant dans Λ dépendent effectivement des diverses fréquences $\omega_{m',m}$; on trouvera, en général, 1, 2 ou 3 courbes de Lorentz, pour $I = 1, 3/2, 5/2$, respectivement, dont les relations (4 — 7) permettent de déterminer les largeurs, ainsi que les intensités relatives.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des chaleurs spécifiques vraies. Cas des liquides à forte tension de vapeur.* Note (*) de MM. **Jacques Brouty** et **Edouard Calvet**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les appareils microcalorimétriques différentiels à compensation par effets Peltier et Joule, que nous utilisons, nous ont permis la détermination des chaleurs spécifiques, notamment celles de gaz liquéfiés pour lesquelles il devient nécessaire d'utiliser de très faibles différences de température afin d'éviter les corrections dues aux chaleurs latentes de vaporisation.

Mode opératoire. — Pour effectuer les mesures de chaleurs spécifiques, nous n'employons pas l'effet Peltier et nous utilisons l'échauffement produit par deux résistances électriques identiques placées dans les deux éléments microcalorimétriques montés en différentiel.

a. Considérons d'abord un seul élément microcalorimétrique, réduit à une cellule (enceinte interne) entouré de thermocouples reliés à un galvanomètre; ces derniers sont destinés à l'évaluation des différences de température entre la paroi de la cellule et une enceinte externe à température constante. Produisons une puissance calorifique W_1 dans la cellule; on enregistre une déviation Δ_1 du galvanomètre proportionnelle à l'écart de température θ_1 entre les enceintes internes et externes ($\Delta = g\theta$). Cette puissance W_1 est d'une part perdue (soit $p_1\theta_1$, p_1 étant la perte calorifique par degré d'écart entre les deux enceintes) et d'autre part sert à élever de $d\theta_1$ la température de la cellule pendant le temps dt.

On a donc (μ étant la capacité calorifique de la cellule et de son contenu) :

$$W_1 = p_1\frac{\Delta_1}{g} + \mu_1\frac{d\Delta_1}{dt}. \qquad (1)$$

b. Considérons ensuite deux éléments microcalorimétriques identiques et montés en différentiel, contenant chacun dans sa cellule une résistance électrique de chauffage; les deux résistances sont identiques et montées en série. Si les puissances calorifiques ainsi développées dans ces deux éléments calorimétriques sont les mêmes, on n'observera aucune déviation du galvanomètre relié aux couples détecteurs. Si les résistances électriques sont seulement très voisines, on enregistre la courbe 1 en trait plein.

Dans le cas général où les deux calorimètres en différentiel ne sont pas identiques (mais très voisins), on a pour les deux éléments 1 et 2, pris séparément des équations de la forme (1). On déduit

$$\int_{t_1}^{t_2}(W_1 - W_2)\,dt = \frac{p_1}{g}\int_{t_1}^{t_2}\Delta_1\,dt - \frac{p_2}{g}\int_{t_1}^{t_2}\Delta_2\,dt + \frac{\mu_1}{g}\int_{t_1}^{t_2}\frac{d\Delta_1}{dt}\,dt - \frac{\mu_2}{g}\int_{t_1}^{t_2}\frac{d\Delta_2}{dt}\,dt. \qquad (2)$$

(*) Séance du 3 mai 1954.

c. Plaçons dans chaque élément microcalorimétrique, deux tubes identiques et étanches contenant une même masse d'eau m; à partir de l'instant où l'on supprime simultanément les puissances calorifiques développées dans les cellules, on a $W_1 = W_2 = 0$, soit

$$(3) \qquad 0 = \frac{p_1}{g} A_1 - \frac{p_2}{g} A_2 + \frac{\mu_1}{g} \Delta_1 - \frac{\mu_2}{g} \Delta_2,$$

A_1 et A_2 étant les aires comprises entre les courbes enregistrées et l'axe des temps.

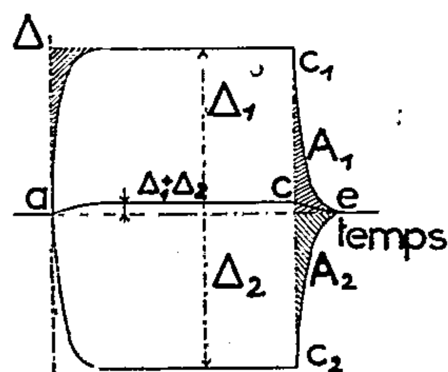


fig. 1

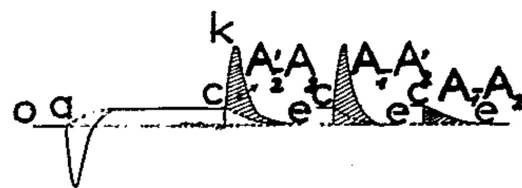


fig. 2

d. Remplaçons la masse d'eau contenue dans l'une des cellules par une même masse de liquide à étudier; la courbe enregistrée prend la forme de la figure 2, portion *cke*. On obtient une équation (4) qui se déduit de (3) en remplaçant A_2 par A'_2 et μ_2 par μ'_2 et par soustraction membre à membre,

$$(4) \qquad 0 = \frac{p_2}{g}(A'_2 - A_2) + \frac{\Delta_2}{g}(\mu'_2 - \mu_2).$$

L'aire hachurée *cke* représente $A'_2 - A_2$ et $\mu'_2 - \mu_2$ représente la différence des capacités calorifiques d'une même masse d'eau et de produit étudié.

e. On peut se dispenser de mesurer le coefficient p_2/Δ_2 en reproduisant l'expérience précédente, avec m grammes d'eau dans une cellule et une autre quantité d'eau dans l'autre cellule. La différence $\mu'_2 - \mu_2$ représente alors la différence des quantités d'eau contenues dans les cellules et la mesure de l'aire $(A'_2 - A_2)$ fournit le coefficient p_2/Δ_2.

La méthode précédente donne directement la différence entre la chaleur spécifique vraie de l'eau et celle du liquide étudié. Après l'avoir contrôlée sur des liquides dont la chaleur spécifique est connue, nous l'avons appliquée à la détermination de la chaleur spécifique du chlorure de vinyle monomère pur à 10°C. On a tenu compte de la chaleur dégagée par la condensation de la vapeur dans l'espace non occupé par le liquide dans le tube étanche qui le contient, au cours de l'abaissement de température Δt. Cette correction devient faible si cet espace est petit ainsi que Δt.

Remarque. — La capacité calorifique *apparente* est la somme de la capacité réelle et d'un terme qui provient de la non-uniformité de la température à

l'intérieur de la cellule (déséquilibre thermique). La modification du déséquilibre thermique est inappréciable lorsqu'on substitue l'eau au liquide à étudier dans un tube métallique de faible diamètre placé dans l'axe de la cellule parce que la conductibilité horizontale des liquides est relativement grande. Il n'en serait plus de même si l'on remplaçait l'eau par un solide mauvais conducteur de la chaleur. Il serait alors nécessaire d'effectuer une correction due au changement du déséquilibre thermique, dont l'évaluation fera l'objet d'une prochaine publication.

ÉLECTROCHIMIE. — *Application des traceurs radioactifs à la connaissance des intensités partielles en électrolyse.* Note (*) de M. **René Audubert**, M[lles] **Jeanne Pérano** et **Thérèse Mallet**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'intensité de décharge propre d'un ion peut être mesurée au moyen de traceurs radioactifs. Les courbes de surtension ionique représentent toujours les variations de l'intensité du courant d'électrolyse mesurée en fonction du potentiel de l'électrode. Une telle représentation n'a de sens que si le rendement de la décharge de l'ion considéré est de 100%.

Dans de nombreux cas, l'électrolyse correspond à des décharges ioniques simultanées. Pour certains cations, par exemple Ni^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, l'ion H^+ participe, le plus souvent, à la décharge. L'emploi d'éléments marqués permet, en principe, d'atteindre l'intensité partielle correspondant à la décharge d'un ion donné.

Soit un électrolyte contenant un ion M^+ à l'état normal et à l'état d'isotope. L'électrolyse donnera sur la cathode un dépôt dont on pourra suivre la variation d'activité radioactive par des mesures au compteur de Geiger.

En tenant compte de la période de désintégration de l'élément choisi, il sera, par suite, possible d'exprimer les données du compteur en intensités de courant, à condition que le rapport du nombre d'ions radioactifs déchargés au nombre d'ions normaux qui se déposent soit constant.

La justification d'une telle méthode ne peut être faite que pour les valeurs de la surtension où les intensités partielles réelles peuvent être mesurées directement par pesée ou volumétrie ; ces intensités ensuite comparées aux réponses du compteur permettent d'obtenir une courbe d'étalonnage.

Cette étude a porté sur la surtension de l'ion Ni^{++}. L'électrolyte était une solution à 240 g/l de SO_4Ni, $7H_2O$ dans laquelle on ajoutait des quantités connues soit de SO_4Ni, soit du Cl_2Ni radioactifs.

On appliquait des potentiels variables pendant des temps donnés et l'on déterminait les poids de Ni déposé à partir desquels on déterminait l'intensité

(*) Séance du 12 avril 1954.

partielle $i_{Ni^{++}}$ donnée par la relation :

$$i_{Ni^{++}} = \frac{p\mathcal{F}}{\frac{A}{\nu}t}$$

où p représente le poids de Ni déposé pendant le temps t, $\mathcal{F}$ le Faraday, A le poids atomique de l'ion, ν sa valence.

D'autre part, en enregistrant les réponses au compteur des différents dépôts.

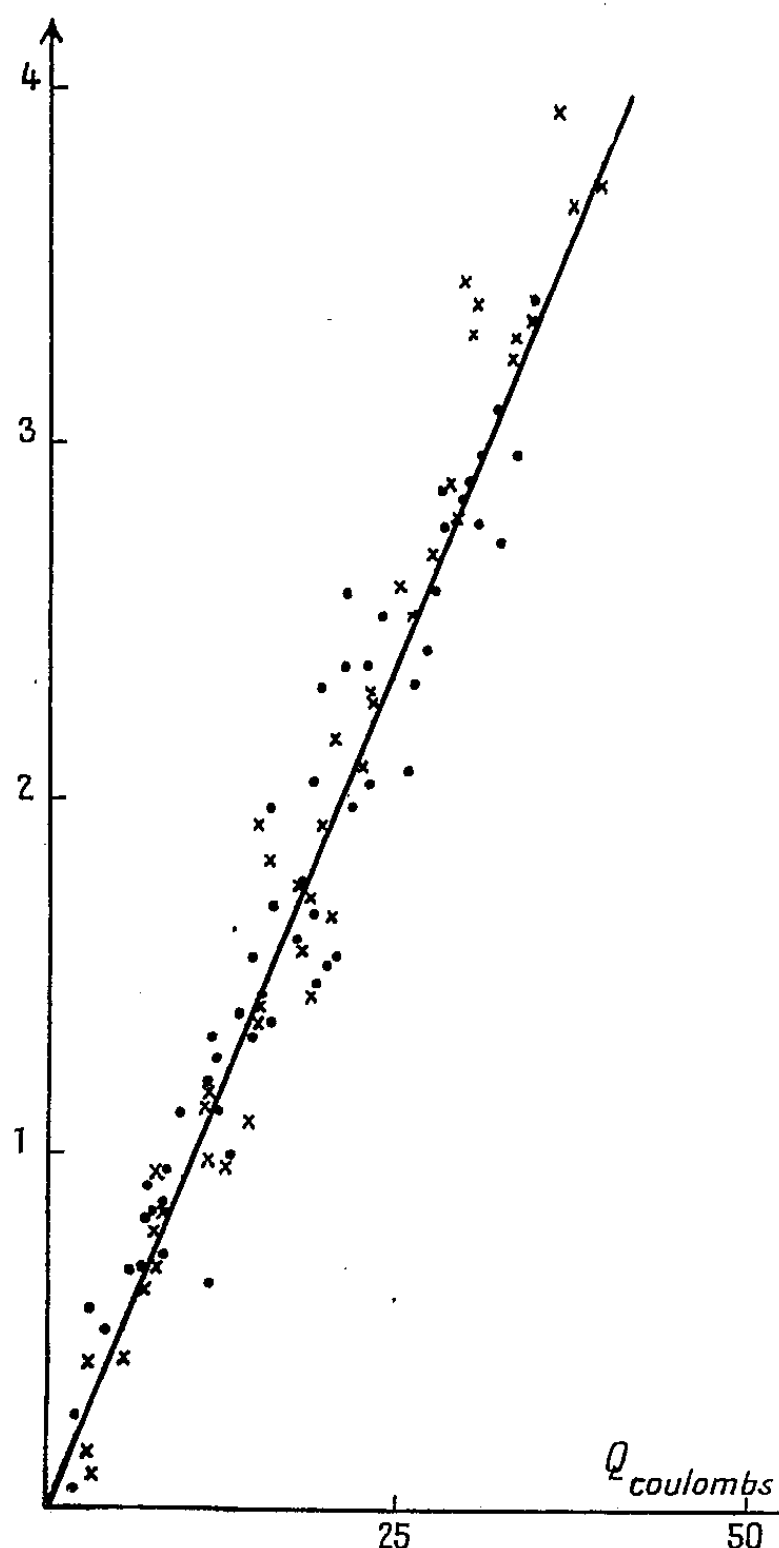


Fig. 1.

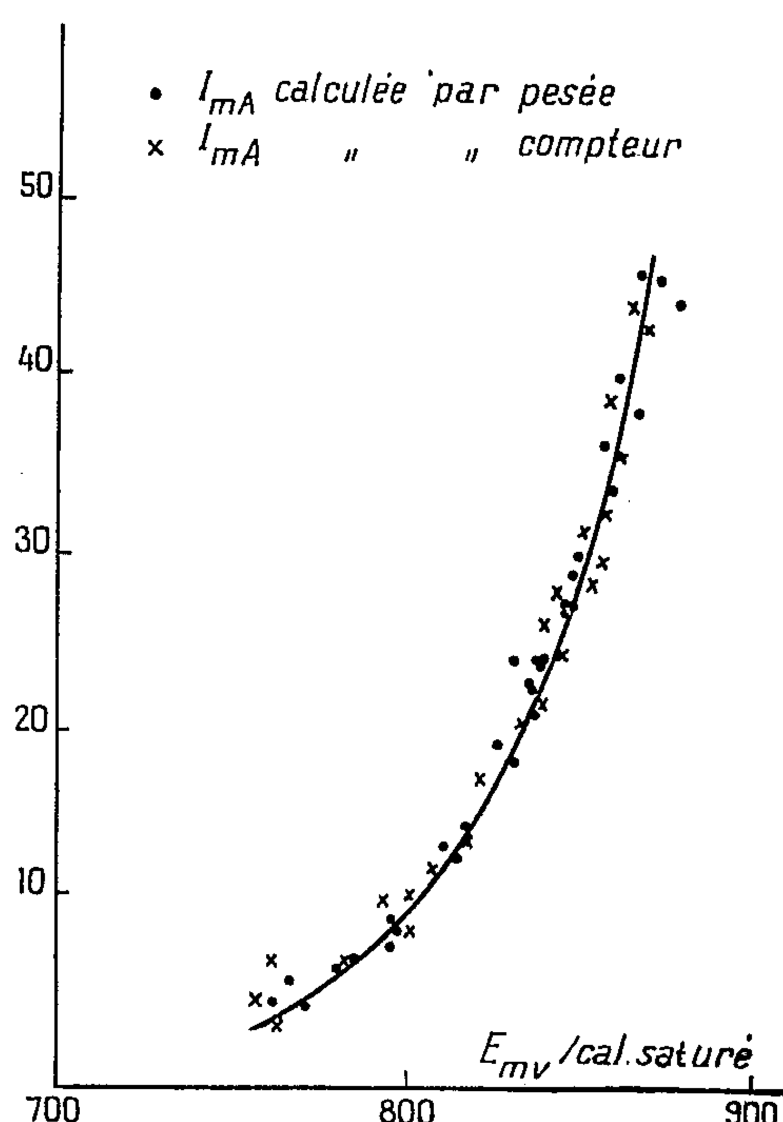


Fig. 2.

Fig. 1. — N = nombre de coups/minute donné par les différents dépôts de nickel; N_0 = nombre de coups/minute donné par un dépôt donné par un dépôt de Ni après passage 10 coulombs; × Cl_2Ni^*, . SO_4Ni^*.

Fig. 2. — Bains contenant 240 g/l. SO_4Ni, 7 H_2O dans lesquels on ajoute chaque jour : 10 g SO_4Ni radio + 1 g $ClNH_4$ dans 41 cm³ d'eau.

La figure 1 représente les résultats obtenus; en abscisses sont indiquées les quantités d'électricité en coulombs pour un temps donné pour chaque expérience et en ordonnées le rapport N/N_0 où N désigne les réponses du compteur

pour les différents dépôts et N_0 les indications du système de référence. Dans tous les cas, ce dernier était constitué par la plaque de nickel elle-même après son premier dépôt.

Les . correspondent aux résultats obtenus avec une solution dans laquelle on ajoutait du SO_4Ni^*, les $\times$, aux résultats obtenus avec cette même solution mais contenant Cl_2Ni^*.

On obtient la même droite dans les deux cas.

Grâce à la courbe d'étalonnage ainsi obtenue on a tracé les courbes de surtension vraies de l'ion nickel.

Sur la courbe 2 sont indiqués à titre d'indication quelques-uns des résultats obtenus.

Ces résultats établissent donc que la détermination de l'intensité partielle d'un ion peut être faite au moyen de traceurs radioactifs.

La justification de la méthode dans le domaine des densités de courant où la vérification est possible permet de penser que cette méthode peut être étendue à de très faibles densités de courant où aucune autre ne convient.

ÉLECTROCHIMIE. — *Différences entre la pulvérisation cathodique des électrolytes et celle des métaux.* Note de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une récente Note ([1]), Mme G. Darmois avait suggéré de dénommer « pulvérisation cathodique » le phénomène que nous avions décrit sous le titre de « pulvérisation par l'étincelle anodique des solutions électrolytiques » ([2]), et de l'assimiler à la pulvérisation cathodique des métaux.

En fait, cette nouvelle dénomination convient très bien puisque cette pulvérisation ne se produit que lorsque l'électrolyte constitue le pôle négatif de l'étincelle, toutefois, elle ne doit pas masquer un certain nombre de différences qui ne sont peut-être que d'aspect, entre les deux phénomènes, mais que nous croyons cependant devoir souligner :

Dans ce but, nous avons réalisé une expérience permettant de comparer dans des conditions aussi voisines que possible la pulvérisation cathodique d'un électrolyte fondu, comme $AgNO_3$ ou $NaOH$ et d'un métal fondu. Il est, bien entendu, commode de faire des essais sur du mercure, mais sa densité s'écarte trop de la densité des sels fondus considérés. Le sodium paraissait donc plus indiqué à cause de sa faible densité (0,97) et du fait que, pour ce métal, le travail d'arrachement des électrons est faible.

La difficulté est d'obtenir une surface parfaitement nette, exempte d'hydroxyde. On doit évidemment opérer dans une atmosphère rigou-

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 89.

([2]) *Publ. Sc. Techn. Minist. Air*, N. T., 48.

reusement exempte de traces d'oxygène et de vapeur d'eau (azote, argon). Le fond du tube à décharge A, en pyrex, est réuni par un capillaire à un second tube B dans lequel sont placés les fragments de sodium. Ces tubes sont chauffés dans un four électrique tubulaire vertical, après avoir été purgés d'air. On établit un courant lent d'argon traversant successivement, pour le débarrasser des traces d'oxygène et de vapeur d'eau : un tube de cuivre réduit porté à 600°, un flacon laveur d'acide sulfurique concentré, des tubes de $CaCl_2$ et de P_2O_5, un barboteur contenant du sodium fondu à 300°, les tubes B et A, puis, après un nouveau passage sur P_2O_5 et $CaCl_2$, un compte-bulles à huile.

Lorsque le sodium est fondu dans le tube B, on établit au moyen d'un jeu de robinets, une légère surpression dans ce tube, ce qui a pour effet de faire arriver à travers le tube capillaire, par le fond du tube à décharge A, du sodium fondu parfaitement propre et exempt de traces d'oxyde et d'hydroxyde. Une électrode plongeante en ferronickel réunit le sodium au pôle négatif de la source haute tension et l'étincelle éclate entre la surface du métal fondu et une sphère de platine de 1 mm de diamètre, distante de 4 mm.

La tension utilisée est de 10 000 V. On a poussé l'intensité jusqu'à 40 mA. Les essais ont été faits à diverses températures : 120, 220, 300, 350° C.

Dans tous les cas, on observe, à la pression atmosphérique, une décharge très stable, pratiquement immobile, d'aspect globulaire et non en trait de feu, comme celle que l'on obtient avec les sels fondus dans le régime I décrit dans une Note précédente ([3]) lorsqu'il n'y a pas encore de pulvérisation, pour des intensités inférieures à 20 mA. Mais, alors que, pour les sels fondus, passé ce seuil, l'étincelle s'établit en trait de feu en même temps que la pulvérisation apparaît (régime II), la décharge, dans le cas du sodium, conserve l'aspect du régime I lorsque l'on augmente l'intensité. La décharge émet un spectre intense du sodium. Même après 15 mn de fonctionnement à 40 mA, on n'observe pas, au niveau de l'anode, la moindre trace de gouttelettes sur les parois du tube à décharge. L'électrode de platine ne se recouvre d'aucun dépôt important. On ne voit pas s'élever de brouillard. Il se produit seulement un léger ternissement des parois, surtout à la partie supérieure du tube, la plus froide, dû à la condensation de la vapeur de sodium, car ce ternissement paraît aussi important dans le tube B où n'éclate pas d'étincelle.

On opère dans des conditions semblables avec $AgNO_3$ fondu à 225° C et avec NaOH fondue à 330°.

Pour les intensités supérieures à 20 mA (régime II), on observe un trait de feu très mobile, soufflé et déformé par le jet des particules pulvérisées.

([3]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1125.

Comme cela se passe également avec les électrolytes dissous, on voit s'élever dans le tube un fin brouillard, accompagné de plus grosses gouttes qui viennent se coller sur les parois de verre, au niveau et à quelques centimètres au-dessus de l'anode qui est elle-même bientôt recouverte d'une épaisse couche de sel.

Ainsi, l'observation directe permet de constater une différence d'aspect essentiel entre la décharge électrique entretenue sur la surface d'un électrolyte fondu et la décharge entretenue dans les mêmes conditions d'atmosphère, de tension, d'intensité et de température sur la surface d'un métal léger fondu comme le sodium. Alors que dans ces conditions, la pulvérisation cathodique du sodium est inapparente, les sels fondus sont fortement pulvérisés avec d'importantes projections de matière sur les parois du tube à décharge. Mais nous disposons d'un critère permettant une comparaison et une discrimination plus fine : la modulation par les particules projetées de la courbe d'intensité dans l'étincelle. Nous donnerons dans une prochaine publication, l'analyse des enregistrements de tension et d'intensité obtenus dans le cas du sodium et dans celui des sels fondus. L'interprétation de ces oscillogrammes permettra de confirmer les résultats décrits dans cette Note.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Aspects particuliers de l'étude des métaux en coupes minces*. Note de MM. **Raymond Castaing** et **Paul Laborie**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'interprétation des résultats d'une étude métallographique sur couche mince doit être menée différemment suivant que le métal a été traité avant ou après l'amincissement; les champs d'applications très différents de ces deux modes opératoires sont discutés, ainsi que certaines conclusions relatives à l'évolution d'un alliage Al-Cu 4 %.

L'étude sur coupe mince, par microscopie ou diffraction électronique, de l'évolution structurale d'un alliage lors d'un traitement thermique peut être conduite de deux manières différentes :

a. L'alliage, préparé en couche mince par un procédé quelconque, est soumis au traitement thermique. Ce procédé permet de suivre l'évolution de sa structure de façon continue; il peut être appliqué à des échantillons obtenus directement en couche mince par vaporisation sous vide des constituants, ou de préférence à des coupes obtenues par amincissement à partir d'échantillons massifs ([1]) et présentant toutes les garanties nécessaires de composition chimique et d'homogénéité. Nous allons voir cependant que même dans ce dernier cas et dans l'hypothèse optimiste où le réseau n'aurait pas été modifié

([1]) R. Castaing et P. Laborie, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1330.

par suppression de tensions internes, la méthode risque de conduire à des conclusions erronées sur le comportement du métal massif lors du traitement considéré.

b. L'alliage est préalablement soumis au traitement thermique à l'état massif, puis aminci ([1]); il est clair que l'aspect de la coupe mince traduit alors exactement l'évolution de l'échantillon macroscopique.

Nous prendrons comme exemple l'étude de la précipitation $Al_2Cu\ \theta'$ dans un alliage Al-Cu 4 % [plaquettes parallèles aux plans (100) de la matrice d'épaisseur voisine de 0,005 μ et de dimensions latérales moyennes $d = 1\ \mu$]. Nous supposerons pour fixer les idées que l'alliage est observé sur une coupe d'épaisseur $\varepsilon = 0,02\ \mu$ effectuée parallèlement à l'un des systèmes de plans (100), par le procédé de bombardement ionique ([1]).

1° *Revenu à* 200°. — Si l'échantillon a été aminci avant le revenu (cas *a*), aucun précipité n'apparaît sur la micrographie électronique; dans le cas *b*, par contre (amincissement après le revenu), la micrographie révèle une précipitation abondante suivant les deux directions de plans (100) perpendiculaires au plan de coupe ([1]). L'interprétation est très simple. Dans le cas *a*, il est nécessaire pour qu'un précipité apparaisse sur la micrographie que son germe ait trouvé naissance dans la couche elle-même, soit, si S est la surface du champ observé, dans le très petit volume $S\varepsilon$; il est clair que si ε est assez petit la probabilité pour qu'un germe apparaisse lors du traitement à 200° est quasi-nulle. Dans le cas *b* par contre, il suffit pour que la trace d'un précipité de l'un des deux groupes perpendiculaires au plan de coupe apparaisse dans le champ que son germe ait trouvé naissance à une distance de la couche inférieure au demi-diamètre du précipité, soit dans le volume relativement important Sd. Pour l'alliage considéré, nous verrons en moyenne dans le cas *b* 50 fois plus de précipités de ces deux groupes que dans le cas *a*, et la même quantité dans les deux cas de précipités du troisième groupe. Dans le cas général de précipités de forme quelconque et de diamètre moyen δ très supérieur à l'épaisseur de la couche, la méthode *b* fera apparaître un nombre de précipités δ/ε fois plus important que la méthode *a*.

2° *Revenu à* 300°. — Le nombre de précipités qui apparaissent sur la micrographie est sensiblement le même, que l'on utilise la méthode *a* (*fig*. 1) ou la méthode *b* (*fig*. 2). Nous devons en conclure qu'à cette température l'agitation thermique et la vitesse de diffusion des atomes de cuivre sont suffisantes pour qu'un grand nombre de germes puissent apparaître dans un très petit volume de métal; seuls quelques-uns de ces germes pourront se développer en absorbant le cuivre qui aurait permis la croissance des autres; les deux méthodes conduisent alors au même résultat, à ceci près que seule la méthode *a* fait apparaître les trois directions de précipités, ce qui s'interprète immédiatement.

En conclusion, la méthode qui consiste à amincir un échantillon préalablement traité fournit seule sur l'état du métal après le traitement des

renseignements traduisant le comportement de l'échantillon massif. La méthode consistant à traiter un échantillon préalablement aminci (ou obtenu par vaporisation sous vide) peut fournir, en microscopie et en diffraction électroniques, des résultats erronés, la coupe constituant, *du seul fait de sa*



Fig. 1. — Gr. : 16 000.

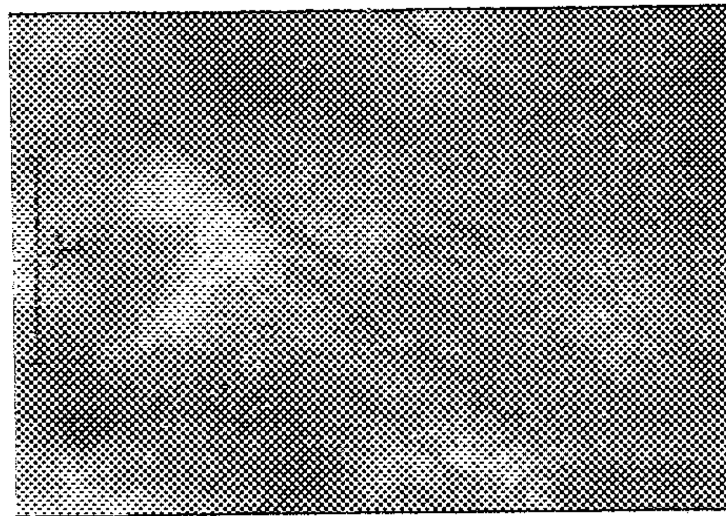


Fig. 2. — Gr. : 16 000.

faible épaisseur, un métal à modifications entravées. Mais cette dernière méthode permet d'obtenir des renseignements sur le mode d'apparition des germes et leur distance moyenne lors d'un traitement donné, que l'on ne pourrait obtenir de la même façon sur le métal massif où de nombreux germes peuvent être inutilisés. Il suffira de réduire l'épaisseur de la couche à traiter jusqu'à ce qu'un seul précipité apparaisse sur une surface importante pour en déduire la distance moyenne des germes créés lors de ce traitement dans un échantillon massif présentant le même réseau cristallin. Il est bien évident que les remarques ci-dessus ne s'appliquent pas à la seule précipitation, mais à toute transformation débutant en des points isolés du réseau.

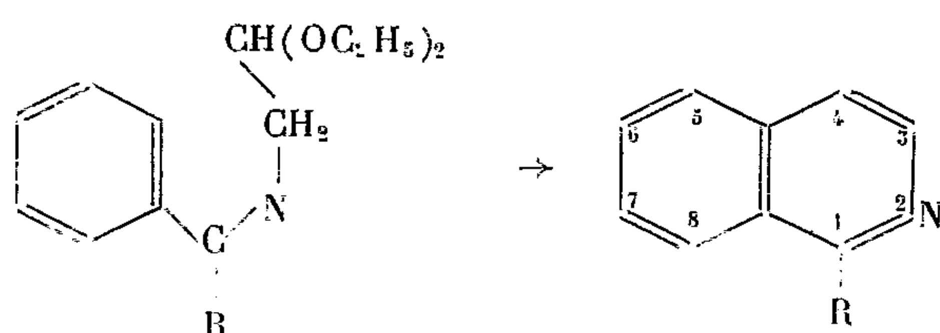
Remarquons enfin, au sujet de l'alliage Al-Cu 4 %, que l'absence de précipitation à 200° dans le cas *a* nous permet de conclure que les zones de Guinier-Preston, qui existaient certainement en très grand nombre dans la couche avant le revenu, *ne peuvent être considérées* comme germes éventuels pour la croissance d'un précipité $Al_2Cu\theta'$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à la synthèse des isoquinoléines*. Note de MM. **Raymond Quelet** et **Joseph Hoch**, présentée par M. Marcel Delépine.

La mise au point d'un procédé avantageux de préparation des iminoacétals diéthyliques dérivant des phénylcétones permet, en utilisant la méthode de cyclisation de Pommeranz, de préparer, avec de bons rendements, un certain nombre d'isoquinoléines 1-substituées.

On sait que le noyau de l'isoquinoléine peut être édifié en cyclisant, sous l'action de l'acide sulfurique, les iminoacétals résultant de l'action de l'amino-

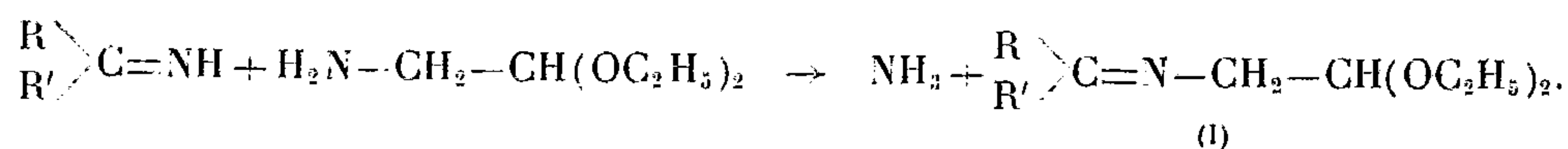
acétal diéthylique sur les aldéhydes benzoïques ou les arylcétones nucléaires



Cette méthode, due à Pommeranz ([1]) et Fritsch ([2]), utilisant, comme produits de départ, des aldéhydes ou des cétones, en général facilement accessibles apparaît, *a priori*, plus intéressante que celle de Bischler et Napieralski ([3]) (cyclisation des acyl β-phényl éthylamines) dont la mise en œuvre nécessite la préparation, souvent fort laborieuse, des β-phényl éthylamines. Cependant, tandis que la seconde a fait l'objet d'un très grand nombre d'applications, la première de ces méthodes a été abandonnée. C'est qu'en effet, après avoir donné quelques bons résultats avec les benzaliminoacétals, elle n'avait fourni à ses auteurs que des rendements médiocres ou nuls lorsqu'ils avaient essayé de l'utiliser pour la synthèse des isoquinoléines 1-substituées (Rdt. 10 % en partant de la benzophénone).

On pouvait penser que cet échec était imputable au fait que, dans les conditions de la réaction de Pommeranz, la cétimine susceptible de se cycliser ne prenait naissance qu'en faible proportion; aussi, comme l'aminoacétal est, aujourd'hui, un produit commercial, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de cette méthode, en recherchant, tout d'abord, un moyen pratique de préparation des cétiminoacétals utilisés comme produits intermédiaires.

Nous avons pu réaliser cette préparation dans de bonnes conditions en faisant réagir, à chaud, l'aminoacétal diéthylique sur les imines brutes, obtenues elles-mêmes avec de bons rendements, par action des organomagnésiens sur les benzonitriles :



$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C{=}NH + H_2N{-}CH_2{-}CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow NH_3 + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C{=}N{-}CH_2{-}CH(OC_2H_5)_2. \quad (I)$$

Le mode opératoire est simple : on chauffe le mélange d'une molécule de cétimine avec 1,1 molécule d'aminoacétal; vers 80°, un violent dégagement d'ammoniac se produit; on élève doucement la température jusqu'à 110° et on la maintient jusqu'à cessation du dégagement. On fractionne, ensuite, sous pression réduite sans aucun traitement préalable.

([1]) *Monatsh*, 14, 1893, p. 116; 15, 1894, p. 299; 18, 1897, p. 1.
([2]) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 26, 1893, p. 419.
([3]) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 26, 1893, p. 1903.

Nous avons ainsi obtenu les cétiminoacétals suivants répondant à la formule (1) :

R.	R'.	Constantes physiques (°C).	Rdts %.
$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	E_{10} 210-212	92
$-C_6H_4-CH_3(o)$	$-C_6H_4-CH_3(o)$	E_{10} 220-222	77
$-C_6H_4-CH_3(p)$	$-C_6H_4-CCH_3(o)$	E_{11} 223-225	84
$-C_6H_4-OCH_3(o)$	$-C_6H_4-CCH_3(o)$	E_{18} 235-242, F 78	82
$-C_6H_5$	$-C(CH_3)_3$	E_{10} 155-156	75
$-C_6H_4-OCH_3(p)$	$-C(CH_3)_3$	E_{15} 168-172	73
$-C_6H_4-OCH_3(p)$	$-C(CH_3)_3$	E_{25} 200-205	(faible)

Pour cycliser ces iminoacétals en isoquinoléines nous avons dû, après divers essais négatifs effectués avec P_2O_5, $POCl_3$, BF_3, revenir au procédé utilisé par Pommeranz qui nous a donné, dans la plupart des cas, d'excellents rendements.

Voici le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs résultats : on fait tomber goutte à goutte, en agitant mécaniquement 10 g de cétiminoacétal dans 20 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi à 0°. Lorsque l'addition est terminée, on verse dans le mélange visqueux 30 cm³ du même acide chauffé à 160°. Au bout de 3 mn de contact, on verse le produit, devenu homogène, sur un excès de glace, puis on traite à la façon habituelle.

Les cétimines décrites nous ont donné les isoquinoléines suivantes :

Isoquinoléines.	Constantes physiques (°C).		F des picrates (°C).	Rdts %
phényl-1	E_{20} 205-210	F 93	–	80
o-tolyl-1 méthyl-8	E_{14} 208-209	F 61-62	168-170	76
p-tolyl-1 méthyl-6	–	F 115-116	–	61
tert. butyl-1	E_{10} 150-151	–	173-175	80
tert. butyl-1 méthyl-6	E_{18} 165-167	F 37	174-176	87
tert. butyl-1 méthoxy-6	E_{20} 185-190	F 79	185-190	50

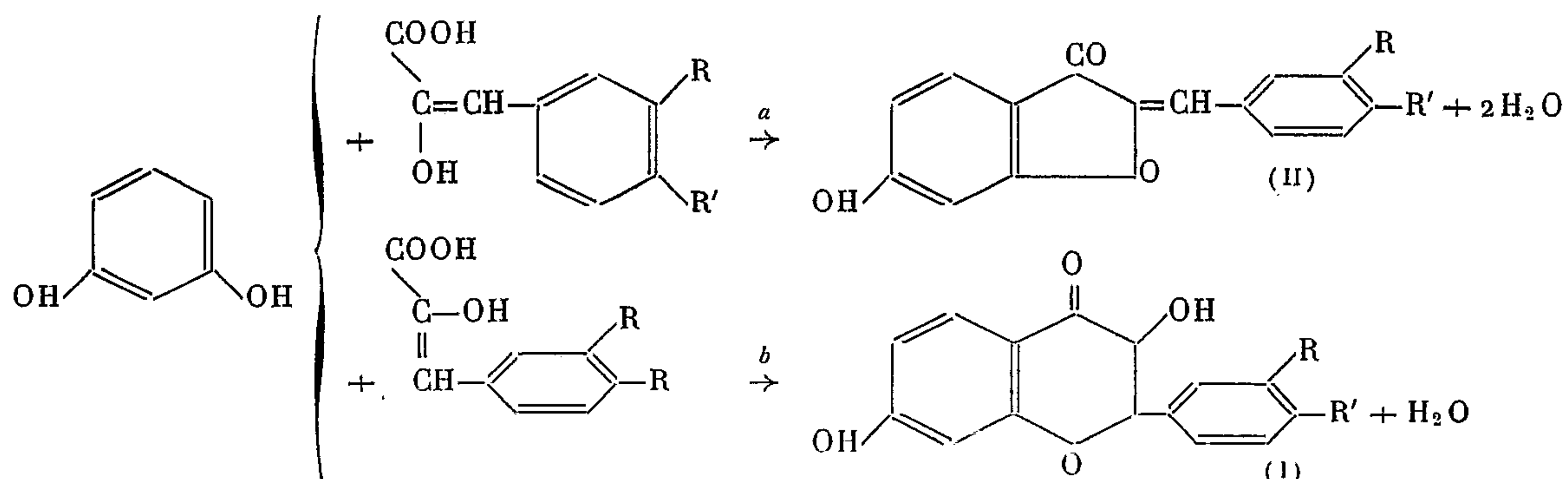
Les essais de cyclisation de l'iminoacétal dérivant de la diméthoxy-2.2' benzophénone ont été négatifs.

La méthode décrite n'est pratique que dans le cas où la cétimine constitue un stade obligatoire dans la préparation de la cétone et lorsqu'elle est assez stable pour pouvoir être isolée dans de bonnes conditions. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons recherché un mode opératoire permettant d'obtenir les iminoacétals par condensation directe des cétones avec l'aminoacétal. Nous avons réussi, dans le cas de la benzophénone, à réaliser cette condensation avec un rendement de 82 %. Des recherches sont poursuivies dans ce sens et feront l'objet d'une publication ultérieure.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouveau mode de condensation des acides α-cétoniques avec les phénols.* Note de MM. **Jean Coillard, Henri Pacheco, Darius Molho** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Marcel Delépine.

En présence de chlorure d'aluminium, la combinaison de l'acide phénylpyruvique avec la résorcine aboutit à l'hydroxy-6 benzylidène-3 coumaranone-1.2, avec élimination de deux molécules d'eau.

En vue d'interpréter la biogenèse des pigments végétaux du type des flavanonols (I) et des benzylidène-2 coumaranones-1.3 (II), nous admettons à l'heure actuelle que les plantes partent d'un même groupe de précurseurs, à savoir les acides phénylpyruviques (R et R' = H ou OH) qui sont eux-mêmes des produits du métabolisme des acides aminés aromatiques (phénylalanine, tyrosine, etc.) ([1]). Ces acides α-cétoniques se combineraient avec un polyphénol (par exemple la résorcine) et les deux modes de condensation suivants (*a* et *b*) seraient dès lors à envisager :



Plusieurs séries de recherches en cours ont pour but de vérifier une telle hypothèse. Dans la présente Note, nous allons exposer les premiers résultats obtenus au cours d'une étude sur le comportement *in vitro* des acides α-cétoniques vis-à-vis des polyphénols.

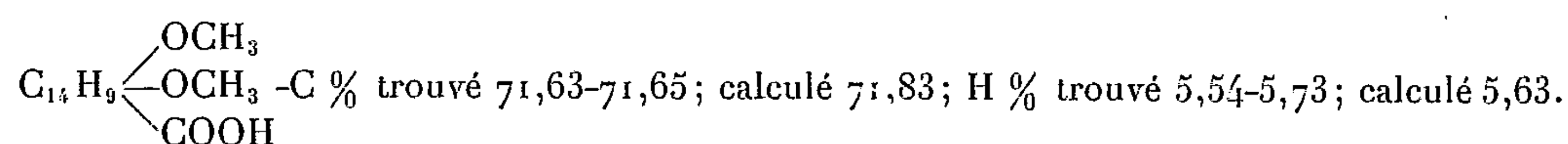
Technique. — Dans un ballon d'un litre muni d'un agitateur mécanique, introduire 20 g d'acide phénylpyruvique (1 mol), 16 g de résorcine (1,2 mol) et 500 cm^3 de dichloréthane. Le chlorure d'aluminium, 24 g (1,2 mol) est alors ajouté en plusieurs portions à froid et avec agitation. Puis le mélange est chauffé progressivement jusqu'à ébullition et la moitié du dichloréthane est éliminée par distillation.

Cette opération dure environ une heure. Le mélange refroidi est versé dans de la glace additionnée d'acide chlorhydrique; la couche de dichloréthane est entraînée à la vapeur. Le solide jaune restant dans l'eau est recristallisé trois fois dans l'alcool à 50 %; on obtient de beaux cristaux jaune clair, de point de fusion 172°.

Analyse : C % trouvé 74,99, calculé 75,62; H % trouvé 4,28, calculé 4,23.

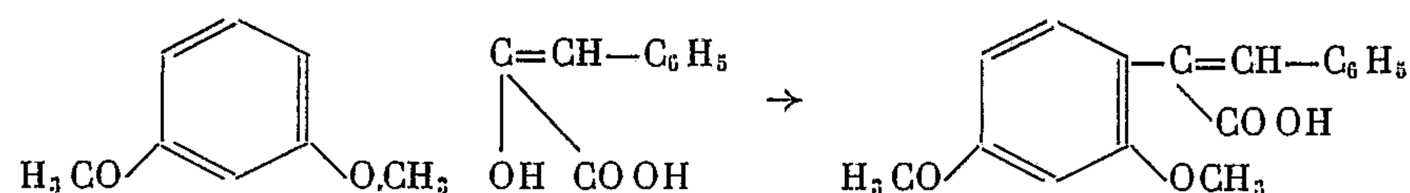
([1]) C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (en préparation).

La formule brute du corps obtenu ($C_{15}H_{10}O_3$) prouve que la condensation s'est effectuée avec perte de deux molécules d'eau, mais ce corps est différent à la fois de l'hydroxy-6 benzylidène coumaranone (II : R et R' = H) et de l'hydroxy-7 flavone provenant de la déshydratation de I (R et R' = H). En effet, par méthylation, il fixe trois restes « méthyle »; l'un de ces restes peut être éliminé par hydrolyse alcaline. Le produit d'une telle saponification est un mono-acide de formule



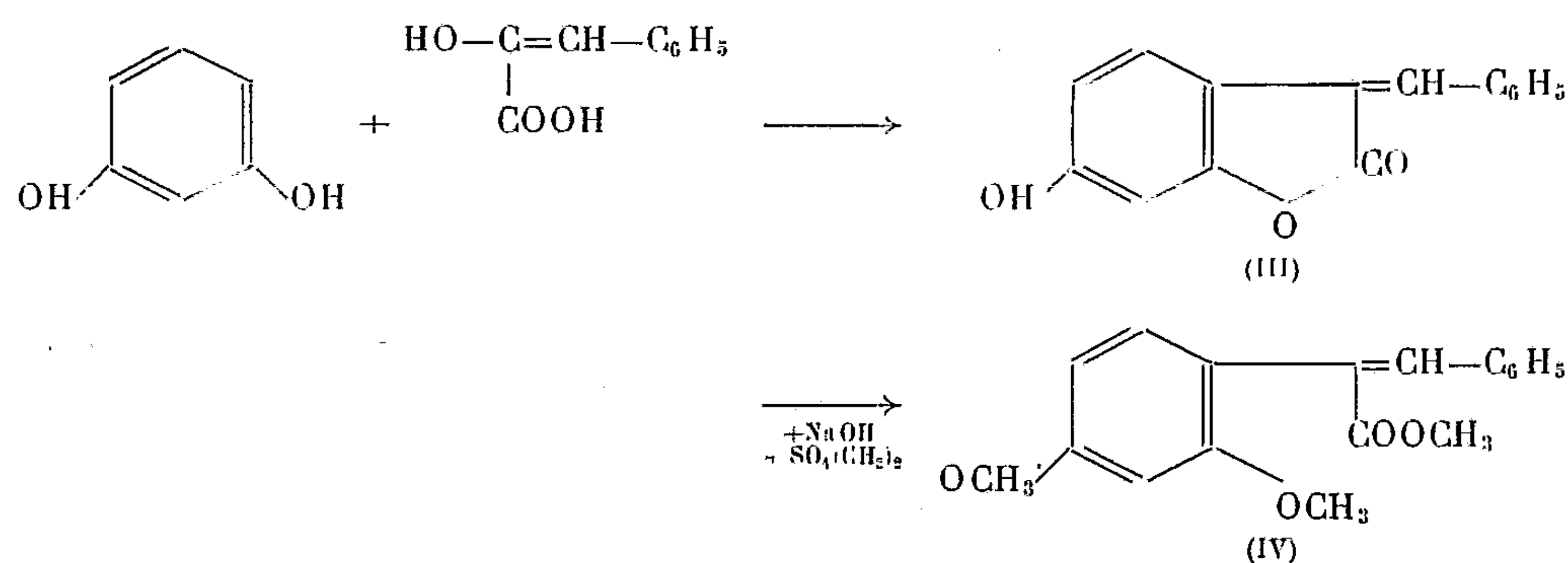
Dosage des OCH_3 : trouvé 20,7 % ; calculé 21 %. Poids moléculaire (par titrage à la soude N/50) : trouvé 280; calculé 284.

Nous avons pu établir que ce monoacide est de l'acide α (diméthoxy-2,4 phényl)-cinnamique $C_{17}H_{16}O_4$ en raison de son identité avec un composé obtenu par combinaison de l'acide phénylpyruvique avec l'éther diméthylé de la résorcine, selon la méthode générale de condensation des cétones énolisables avec les éthers phénoliques, décrite par deux d'entre nous en collaboration avec Dat Xuong (²)



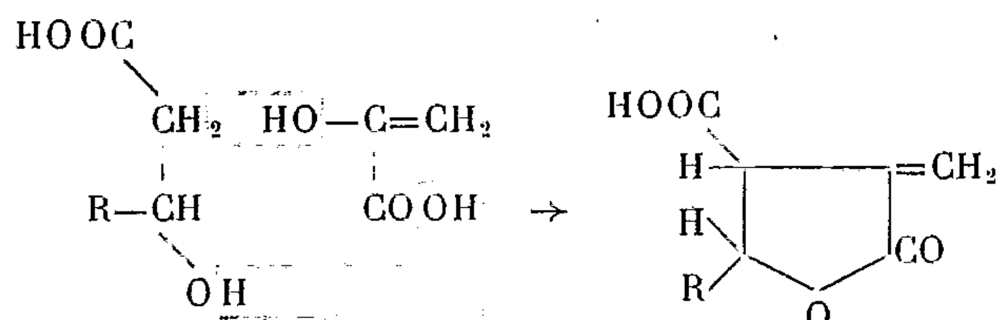
Le corps de formule $C_{15}H_{10}O_3$ est donc l'hydroxy-6 benzylidène-3 coumaranone-1,2, de structure III.

Par méthylation en milieu alcalin, il y a rupture de la fonction lactone et formation du dérivé triméthylé (IV) (P. F. 108°). Le mécanisme suivant rend compte de l'ensemble de ces faits.



(²) C. Mentzer, D. Molho et Dat Xuong, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1948, p. 5.

A notre connaissance, un tel mode de condensation dont la possibilité théorique peut paraître évidente *a priori*, n'avait pas encore été jusqu'ici signalé, tout au moins dans la série aromatique. Par contre, en chimie aliphatique, la biogénèse des acides néphrostérique ($R = C_{11}H_{23}$) et protolichestérique ($R = C_{13}H_{27}$) pourrait obéir à un mécanisme analogue ([3]).



Les dérivés hydroxylés, dans ce cas, seraient non pas des phénols, mais des alcools et l'acide α-cétonique serait tout simplement la forme élonique de l'acide pyruvique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres d'absorption de quelques N-alcoylarylamines ramifiées.* Note de M. **Paul Rumpf** et Mme **Gisèle Girault** (**Vexlearschi**), présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude des spectres ultraviolets de ces amines et de leurs chlorhydrates confirme l'hypothèse formulée pour expliquer leurs basicités relativement fortes : les ramifications sur le carbone α inhibent partiellement la conjugaison entre l'atome d'azote et le cycle.

Dans le cadre d'un travail sur les rapports entre la structure et la basicité des amines, nous avons été conduits à étudier l'absorption dans l'ultraviolet d'une série d'amines aromatiques.

Dans les monoalcoylanilines, les ramifications sur le carbone α directement lié à l'atome d'azote entraînent une augmentation très nette de basicité par rapport à celle de la méthylaniline; il en est de même pour les amines tertiaires correspondantes plus ou moins ramifiées ([1]), ([2]). Nous avions attribué ce fait à l'empêchement stérique de conjugaison et il était intéressant de chercher à vérifier cette hypothèse par une étude spectrophotométrique. A titre de comparaison, nous avons examiné également quelques amines simples. Les résultats sont résumés dans le tableau.

Tous les produits simples ont deux bandes, l'une vers 230-260, l'autre vers 280-300 mμ, appelées respectivement C et D par H. B. Klevens et J. R. Platt ([3]).

([3]) A. Birch et F. W. Donovan, *Australian Journ. of Chemistry*, 6, 1953, p. 360-368.

([1]) G. Vexlearschi et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1152.

([2]) G. Vexlearschi et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1630.

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1714-1720.

La N-alcoylation de l'aniline provoque en général un effet bathochrome ([4]), particulièrement marqué pour les dérivés dialcoylés; elle provoque aussi une petite augmentation d'intensité, surtout pour la bande C.

Spectres d'absorption d'amines aromatiques (dans l'alcool à 96° additionné d'un égal volume de solution aqueuse de soude 0,008N)

		Maximum de la bande C.		Minimum.		Maximum de la bande D.	
N°	Amine.	λ(mμ).	log ε.	λ(mμ).	log ε.	λ(mμ).	log ε.
1.	Aniline (*)	231 231	4,00 3,86	260,9 261	2,77 2,81	279,1 282	3,17 3,20
2.	Méthylaniline	241	3,96	269	3,02	287	3,20
3.	Éthylaniline	241	3,96	270	3,02	287	3,16
4.	*n*-butylaniline	242	4,11	272	3,15	290	3,28
5.	*i*-butylaniline	245	4,02	275	3,07	292	3,20
6.	*néo*-pentylaniline	246	4,02	273	3,02	293	3,20
7.	*n*-hexylaniline	243	4,03	272	3,21	289	3,34
8.	Diméthylaniline (**)	254	4,20	274	3,03	296	3,25
9.	Di-*n*-butylaniline	260	4,11	284	3,11	305	3,28
10.	Di-*i*-butylaniline	260	4,16	285	3,15	305	3,32
11.	*i*-propylaniline	243	3,91	272	2,93	288	3,06
12.	*tert*-butylaniline	235	3,88	Changements de pente vers 268 (3,00) et 289 (2,84)			
13.	Di-*i*-propylaniline	243	3,83	Changements de pente vers 278 (3,15) et 299 (2,90)			
14.	Méthyl *tert*-butylaniline	240	3,45	Fond continu			
15.	*p*-toluidine (*)	238 234	3,94 3,91	268 266	2,82 2,82	292 288	3,18 3,15
16.	*tert*-butyl *p*-toluidine	235	4,18	273	3,19	280	3,20
17.	*p*-bromaniline	240	4,12	274	2,98	294	3,15
18.	*tert*-butyl *p*-bromaniline	246	4,12	Changements de pente vers 278 (3,25) et (300) (3,03)			
19.	*tert*-amylaniline	240	3,85	Palier de 276 à 284 (2,90)			
20.	*tert*-hexylaniline	247	3,95	276	2,99	290 Aplati de 287 à 292	3,04
21.	*m*-xylidine *vic*	232	3,86	258	2,79	281	3,23
22.	Méthyl *m*-xylidine *vic*	236	3,66	268	2,81	275	2,83
23.	Diméthyl *m*-xylidine *vic*	Minimum à 250-(3,25); Maximum à 262-(3,27)					

(*) Respectivement dans l'alcool et dans l'eau; *cf.* Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques, 39, Hermann et C[ie], 1943, p. 121 pour l'aniline et p. 123 pour la *p*-toluidine. (**) Dans l'alcool, Id., p. 126.

La substitution sur le carbone α par trois méthyles (*tert*-butyl-aniline) exerce au contraire un effet hypsochrome sur cette bande. La bande D ne se manifeste

([4]) P. Grammaticakis, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 220-226.

que par un changement de pente de la courbe. Les N-*tert*-butyl *p*-toluidine et -*p*-bromaniline ont une absorption tout à fait analogue.

On sait que l'empêchement de conjugaison entraîne en général un déplacement de l'absorption vers les courtes longueurs d'onde et une diminution d'intensité qui, comme l'a montré W. R. Remington ([5]) sur des dérivés ortho-substitués de la diméthylaniline, affectent surtout la bande D. C'est précisément ce que nous observons dans le cas des amines *tert*-butylées, et ce résultat confirme bien nos conclusions antérieures. Notons cependant que, pour les dérivés moins substitués en α, l'encombrement n'agit pas aussi nettement sur les spectres que sur les propriétés électrochimiques. Au contraire, l'effet est particulièrement net dans le cas des arylamines tertiaires très ramifiées (n°s 13 et 14). Il paraît décroître lorsqu'on passe du dérivé *tert*-butylé aux *tert*-amylé et *tert*-hexylé; ce fait est plus difficilement explicable que la diminution de pK_{II} dans le même ordre, observée antérieurement.

La basicité relativement faible de la diméthyl *m*-xylidine *vic* avait conduit Thomson à mettre en doute, dans ce cas, l'influence exercée par l'empêchement stérique de conjugaison sur les propriétés électrochimiques. L'étude spectrophotométrique indique bien une inhibition de conjugaison croissant dans l'ordre : amine primaire $<$ secondaire $<$ tertiaire. Mais nous sommes d'autant moins d'accord avec Thomson ([1]), ([2]), que l'amine secondaire est particulièrement basique : $pK_{II}=6,12$ à 25°, au lieu de 4,20 à 25° pour la *m*-xylidine *vic* ([6]).

Comme on pouvait s'y attendre, la ramification en β n'agit guère sur l'état de conjugaison de ces amines (n°s 5, 6 et 10).

L'influence du groupement azoté ne se manifeste pas lorsqu'il est entièrement à l'état de chlorhydrate, et le fait qu'aucune des amines étudiées n'ait le même spectre que son sel montre qu'en aucun cas, l'inhibition de conjugaison mise en évidence n'est cependant totale.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure cristalline de l'indigo.* Note (*) de Mme **Hélène von Eller**, présentée par M. Paul Pascal.

La comparaison systématique des résultats déjà obtenus ([1]) avec de nouvelles données concernant la série des indigoïdes nous a fait adopter les constantes suivantes, pour la maille cristalline de l'indigo :

$$a = 9{,}24\ \text{Å} \pm 0{,}03\ \text{Å},\quad b = 5{,}77\ \text{Å} \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad c = 12{,}22\ \text{Å} \pm 0{,}03\ \text{Å},\quad \beta = 116°59'.$$

Les cristaux ayant servi de base à l'analyse structurale appartiennent au système monoclinique, groupe de symétrie $P2_1/c$, C^5_{2h}.

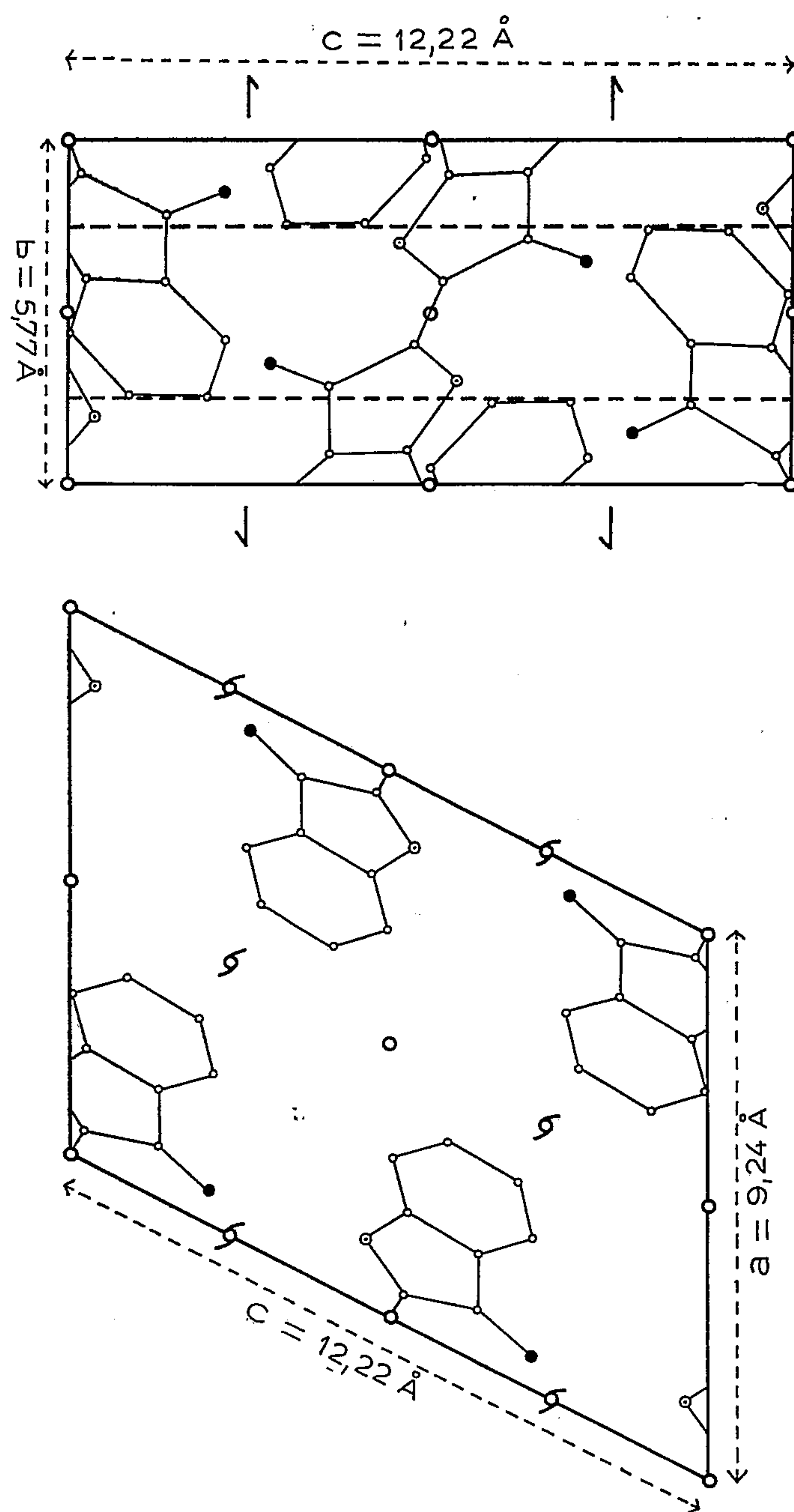
([5]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1838-1842.

([6]) M. Gillois et P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 112-118.

(*) Séance du 3 mai 1954.

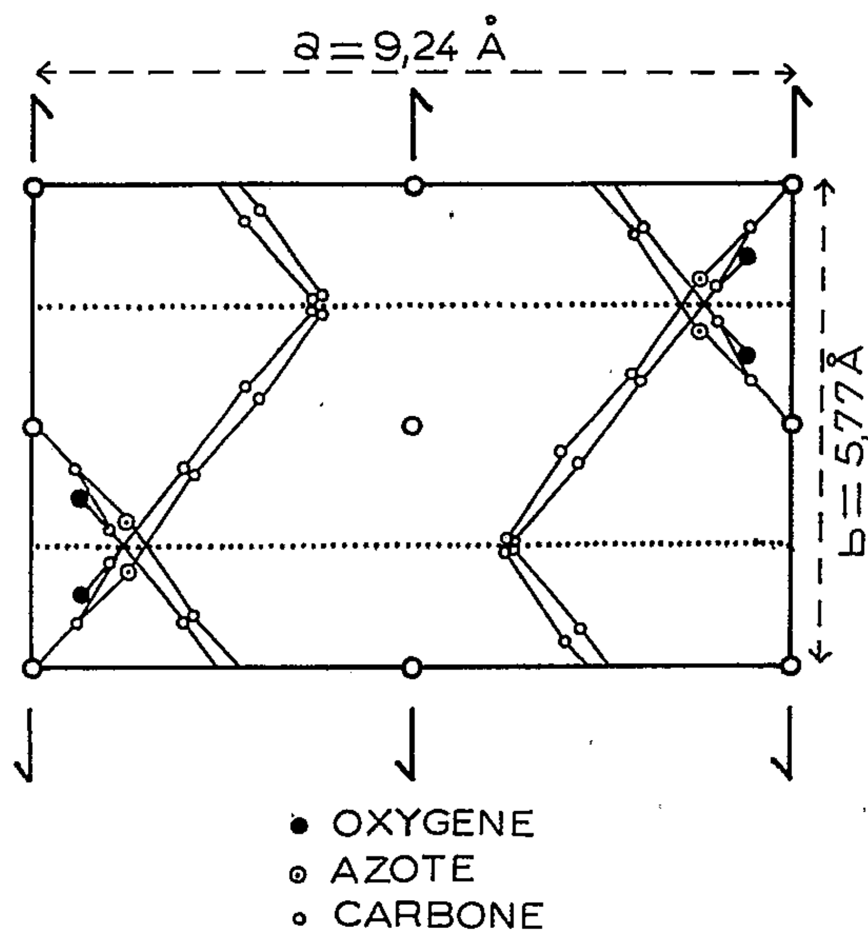
([1]) H. von Eller, *Acta Crystall.*, 5, 1952, p. 142.

Les calculs de densité électronique des trois projections xOy, yOz et zOx, ainsi que la détermination des signes des facteurs de structure, ont été effectués optiquement à l'aide du photosommateur harmonique ([2]), ([3]).



([2]) G. von Eller, *Comptes rendus*, 232, 1948, p. 1122.
([3]) G. von Eller, *Comptes rendus*, 232, 1948, p. 2333.

Le calcul, également optique, de séries différences ([4]) a permis d'obtenir la



précision moyenne de $\Delta r = 0{,}03$ Å sur les positions atomiques ([5]). Les coordonnées définitives sont :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C_1	0,053	0,908	0,020
C_2	0,097	0,785	0,138
C_3	0,196	0,590	0,138
C_4	0,276	0,421	0,223
C_5	0,366	0,258	0,199
C_6	0,373	0,259	0,088
C_7	0,295	0,446	0,004
C_8	0,208	0,599	0,028
N	0,120	0,802	0,960
O	0,058	0,851	0,220

La figure donne les trois projections de la maille, avec les éléments de symétrie et les atomes à leur emplacement définitif.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Sur les monocristaux de* $TiO_2 . Al_2O_3$.
Note (*) de Mlle **Michelle Hamelin**, présentée par M. Paul Pascal.

Le composé $TiO_2 . Al_2O_3$ cristallisé fut mis en évidence et identifié aux rayons X par Bunting en 1933, lors de l'établissement du diagramme de

([4]) W. Cochran, *Acta Crystall.*, 4, 1951, p. 81.
([5]) Cruickshank, *Acta Crystall.*, 2, 1949, p. 65.

(*) Séance du 3 mai 1954.

fusion $TiO_2 — Al_2O_3$ [1]. Nous l'avons également retrouvé à différentes températures au-dessous de la fusion, dans des mélanges appartenant au même système. Mais jusqu'ici l'obtention de monocristaux convenables n'avait pas été signalée.

Nous avons pu en préparer à partir d'un mélange correspondant au rapport moléculaire $1\ TiO_2$, $1\ Al_2O_3$, en opérant :

1° dans un four à résistance en graphite avec tube d'alumine protecteur et courant d'air, après traitement de 6 heures à 1600°;

2° par fusion au four solaire, la fusion étant suivie d'un refroidissement lent [2].

Dans les deux cas, les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles allongées atteignant de 3 à 4 mm de long sur 0,5 à 2 mm de large. Cependant, la fusion solaire a fourni des monocristaux particulièrement convenables pour une étude complète aux rayons X.

Examinés au microscope en lumière naturelle, ils présentent un léger polychroïsme mais les cristaux de la fusion solaire sont bleus, les autres verts. En lumière polarisée, ils sont faiblement biréfringents, d'extinction droite ou presque droite suivant la direction d'allongement b.

Aux rayons X, avec la radiation du cuivre CuK_α, la méthode du cristal tournant conduit aux périodicités de translation suivantes :

$$a = 9,40\ \text{Å} \pm 0,03,$$
$$b = 3,36\ \text{Å} \pm 0,02,$$
$$c = 9,59\ \text{Å} \pm 0,05.$$

Les diagrammes de Weissenberg autour de b ($h0l$) et autour de a ($0kl$) révèlent trois axes binaires ou trois plans de symétrie et fournissent la loi d'extinction suivante :

hkl	présent	pour	$h+k=2n$,
$0kl$	»	»	$k=2n$,
$h0l$	»	»	$h=2n$,
$hk0$	»	»	$h+k=2n$,
$00l$	»	»	$l=2n$.

Les cristaux appartiennent donc au système orthorhombique et sont caractérisés par le groupe spatial :

$$C222_1 = D_2(5)$$

(ou un sous-groupe), à 8 mol par maille.

La comparaison de la densité calculée à partir des paramètres radiocristallographiques et de la densité mesurée par la méthode de la flottaison ($3,77 \pm 0,01$),

(1) BUNTING, *Bur. Stand. J. Res.*, 11, 1933, p. 724-725.

(2) La fusion solaire est due à MM. Trombe et Foëx.

témoigne de la présence de 4 mol seulement par maille cristalline. Ce résultat serait en faveur d'une position spéciale de la molécule sur un axe binaire.

Nous publierons ultérieurement les résultats de l'étude structurale de cette espèce cristalline.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Effet de la distorsion du réseau sur la diffusion des rayons X par une solution solide.* Note (*) de M. **André Guinier**, présentée par M. Charles Mauguin.

On expose les résultats du calcul de la diffusion produite par un alliage linéaire équiatomique d'atomes de diamètres différents.

En première approximation, les ions des constituants d'une solution solide sont rangés avec un degré d'ordre variable aux nœuds d'un réseau régulier unique. Dans cette hypothèse, on a calculé la diffusion produite par le *désordre de substitution.* Cependant quand les ions ont des diamètres différents, il est probable que ceux-ci sont plus ou moins irrégulièrement déplacés : il existe donc une seconde cause de diffusion, le *désordre de déplacement,* d'ailleurs en étroite corrélation avec le premier, car la position des atomes dépend de leur nature et de celle de leurs voisins. L'effet de la distorsion du réseau est important à connaître pour juger de la validité des mesures du degré d'ordre par les rayons X et pour prévoir les possibilités de détermination de la position réelle des atomes par les rayons X.

Le calcul a été fait pour une solution solide réelle avec des hypothèses extrêmement simplifiées (¹). Nous avons fait un calcul rigoureux sur un modèle schématique : un alliage linéaire équiatomique dans lequel les atomes A et B sont disposés non aux nœuds d'un réseau régulier moyen, mais au contact les uns des autres sur une droite (*fig.* 1). Nous avons pris pour rayons et pouvoirs diffusants des atomes ceux de l'or et du cuivre et nous avons fait varier le degré d'ordre de l'alliage. La figure 2 donne la répartition de l'intensité diffractée dans l'espace réciproque (ici linéaire); l'unité pour les abscisses est l'inverse de la période du réseau moyen $1/(r_A + r_B)$.

Les raies de diffraction ont une largeur proportionnelle au carré de la différence relative des rayons atomiques $(r_A - r_B)/(r_A + r_B)$ et au carré de l'indice de la raie. Elles sont dissymétriques, le maximum étant déplacé vers les petits angles si les gros atomes sont les plus diffusants et en sens inverse dans le cas contraire. La largeur des raies décroît avec le degré d'ordre croissant. La modification de la diffusion entre les raies due à la

(*) Séance du 29 mars 1954.

(¹) B. E. Warren, B. L. Averbach et B. W. Roberts, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 1493.

distorsion est d'autant plus sensible que le degré d'ordre est moins élevé et que l'on est plus éloigné du centre de l'espace réciproque. Quand le degré d'ordre est suffisant pour que les raies de surstructure soient assez nettes, celles-ci ont un profil très sensiblement indépendant des distorsions.

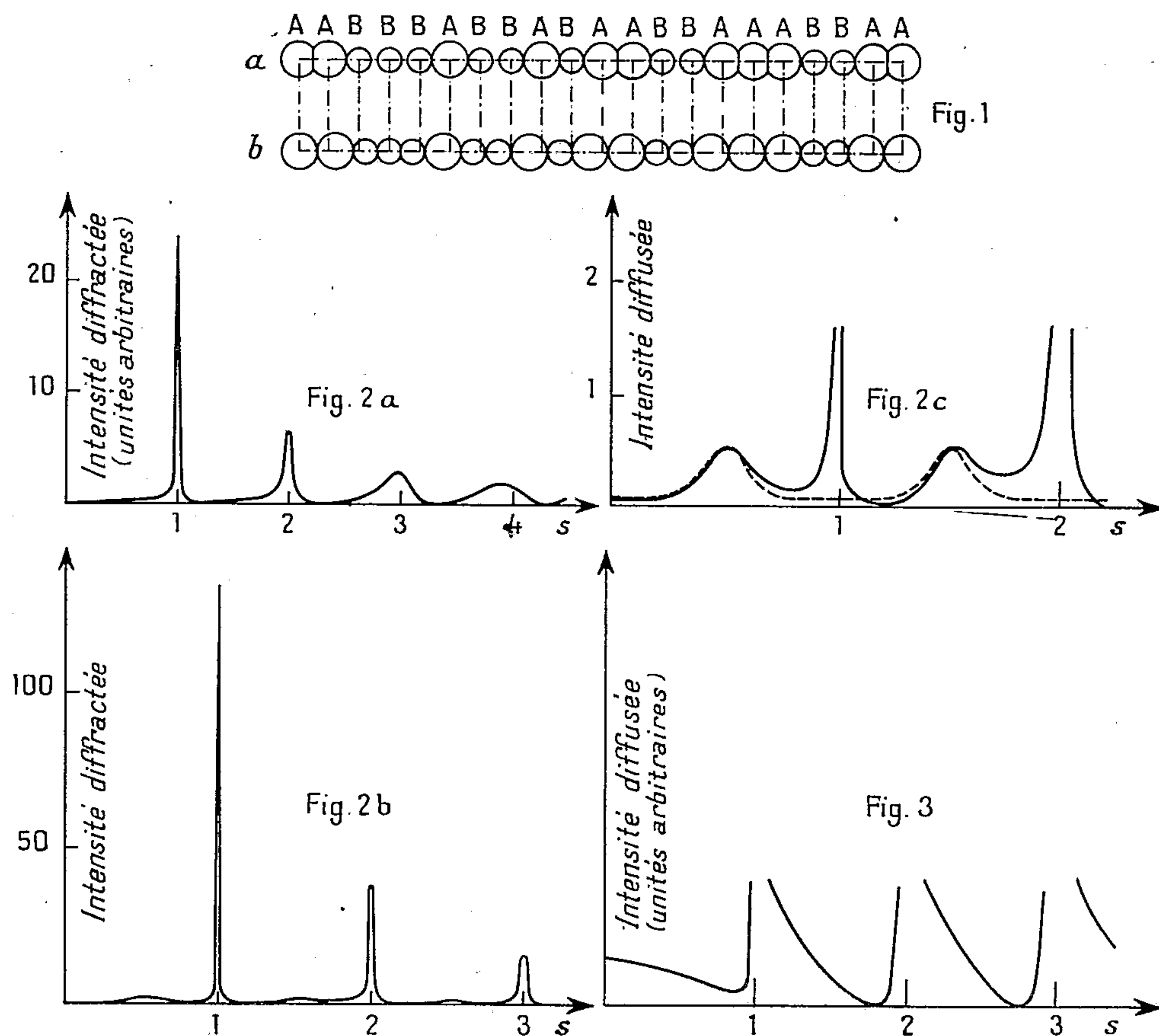


Fig. 1. — Alliage linéaire AB.
a, avec disposition régulière des centres des atomes; *b*, avec désordre de déplacement.
Fig. 2. — Courbes de diffraction de l'alliage linéaire avec l'arrangement du schéma 1 *b*.
a, désordre parfait; *b*, degré d'ordre 1/2; *c*, courbe *b* dessinée à plus grande échelle. La courbe pointillée représente la diffusion calculée sans désordre de déplacement (schéma 1 *a*).
Fig. 3. — Diffusion de l'alliage linéaire Al—Cu équiatomique et désordonné.

De ces résultats découlent les applications suivantes à des problèmes réels :

1° On sait que les solutions solides donnent des raies assez fines, même pour des indices élevés. Il est donc certain que le désordre de déplacement y est bien moins considérable que dans notre modèle linéaire. En effet la position d'un atome dans un réseau spatial dépend de la nature de nombreux proches voisins dont les effets de taille se compensent partiellement. On peut donc conclure avec certitude de notre exemple que pour

les solutions solides réelles, partiellement ordonnées, la diffusion dans les premières mailles du réseau réciproque n'est pratiquement pas influencée par les distorsions et que les méthodes usuelles ([2]) de détermination du degré d'ordre sont correctes pour toutes les solutions solides.

2° C'est l'étude du profil des raies normales de diffraction qui est le mieux susceptible de mettre en évidence des distorsions, surtout dans les solutions désordonnées ou peu ordonnées.

3° Un alliage équiatomique désordonné Al-Cu (contrairement à Au-Cu dans ce cas, le plus petit atome a le plus grand pouvoir diffusant) donne une courbe de diffusion (*fig.* 3) qui rappelle de façon frappante la répartition de l'intensité diffusée sur les axes [100] d'un cristal d'alliage Al-4 % Cu contenant des zones [zones G. P. 1 ([3])]. Un modèle de structure fondé sur l'empilement d'un petit nombre de plans de cuivre et d'aluminium ayant leur épaisseur propre semble préférable à ceux qui ont été proposés antérieurement ([4]).

GÉOLOGIE. — *Le Précambrien supérieur et l'histoire d'ensemble du Précambrien guyanais.* Note (*) de M. **Boris Choubert**, présentée par M. Paul Fallot.

Le Précambrien supérieur de la Guyane française est constitué par le système de l'Orapu, qui se décompose comme suit :

a. Série de Bonidoro (ancienne série de Ga-Kaba). — Elle est essentiellement détritique et schisteuse, faite de matériaux arrachés par l'érosion aux montagnes préexistantes. Elle contient des conglomérats sporadiques, des quartzites feldspathiques et des schistes micacés de différentes couleurs, ainsi que des coulées de rhyolites accompagnées de tufs rhyolitiques. On observe aussi des horizons de « cherts », tectonisés et silicifiés, ayant souvent une structure bréchoïde, ainsi que des niveaux ferrugineux.

Ces différents terrains sont plissés et contiennent des granites à tendance sodique. Du point de vue chimique, leur composition est identique à celle des rhyolites, et nous pensons qu'une relation génétique étroite existe entre ces roches. Les auréoles peu étendues ne montrent qu'un métamorphisme assez faible. Près du contact, les horizons détritiques contiennent une biotite de néoformation, accompagnée d'une recristallisation partielle avec apparition d'épidote.

b. Série de l'Orapu. — Elle débute par de puissants conglomérats d'aspect et de composition variables. Puis la sédimentation devient argileuse : ce sont les

([2]) J. M. Cowley, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 24.

([3]) J. M. Silcock, T. J. Heal et H. K. Hardy, *J. Inst. Met.*, 82, 1954, p. 239.

([4]) A. Guinier, *Acta Cryst.* 5, 1952, p. 121.

(*) Séance du 21 avril 1954.

schistes de l'Orapu. Nous croyons actuellement qu'une période d'érosion assez longue s'intercale entre le dépôt des conglomérats et celui des schistes. Dans les limites de la feuille de Cayenne, la série de l'Orapu forme un vaste synclinal Ouest Nord Ouest-Est Sud Est, avec au Nord et au Sud, des affleurements de conglomérats. Ceux-ci sont accompagnés de quartzites à mucovite et contiennent par endroits du disthène.

Au Nord, les galets sont bien calibrés et essentiellement quartzeux. Au Sud, les conglomérats sont discontinus et séparés des schistes par une bande de terrains rapportés au Bonidoro. Dans le moyen Orapu, ces mêmes conglomérats ont les caractères d'une tillite. On y trouve des galets grossièrement tétraédriques (diorites, rhyolites, etc.), avec des stries assez apparentes; ils sont disposés irrégulièrement dans une pâte argilo-sableuse composée d'éléments schisteux de faible dimension. A la partie inférieure des schistes de l'Orapu susjacents on observe des horizons gréso-arkosiques avec, parfois, des galets de quartz roulés. Le passage aux schistes est progressif. Au Nord du synclinal, les formations n'offrent pas de discontinuité. Au Sud, elles sont cependant distinctes : l'une est formée de conglomérats localement glaciaires, l'autre est essentiellement constituée par des schistes, avec des horizons gréso-conglomératiques à la base.

Conglomérats et schistes de l'Orapu sont plissés, schisteux et traversés par une puissante venue granitique accompagnée de nombreux filons et placages de pegmatites à muscovite. Les granites ont souvent une composition de granodiorites, et même de diorites quartziques. Ils ont donné naissance à un métamorphisme très accusé : les schistes de Bonidoro et de l'Orapu se transforment en micaschistes à staurotide et grenat, les quartzites s'enrichissent en disthène, muscovite, cordiérites et grenat.

Les trois systèmes paramétamorphiques : Ile de Cayenne, Paramaca et Orapu, représentent des phases de sédimentation successives, accompagnées souvent d'une grande activité volcanique et suivies de venues granitiques et de plissements. Chaque subdivision correspond ainsi à un *cycle orogénique*, séparé du suivant par une période d'érosion.

Nous avons appelé précédemment « caraïbe » et « guyanais » les paroxysmes principaux, qui ont plissé les systèmes de l'Orapu et de Paramaca. Nous pouvons y ajouter désormais l' « orogénèse hyléenne », qui a affecté le système de l'Ile de Cayenne.

Les discordances locales et les conglomérats permettent de diviser ces grands ensembles en un certain nombre de séries. Celles-ci sont encadrées par des phases orogéniques secondaires, ou simplement par des périodes d'érosion. La stratigraphie détaillée de chaque série est difficile à établir. Le tableau ci-après donne un aperçu schématique de la chronologie des différents phénomènes ayant affecté le Précambrien guyanais.

Venues rhyolitiques ?

		Roches para.	Roches ortho.
Plissement *caraïbe* Nord-Ouest à Ouest-Nord-Ouest. Venues granitiques			
Système de l'Orapu	*Série de l'Orapu*	schistes de l'Orapu	
		Disc. ? — — — — — —	
		conglom., quartzites, tillites	
		Disc. — — — — — — — — — — — —	
	Série de Bonidoro	schistes, congl. quartzites, arkoses, etc., itabirites ?	granites, rhyolites, tufs rhyolitiques.
Disc. majeure. — — — — — — — — — — — — — —			
Plissement *guyanais* Nord-Nord Ouest Sud-Sud Est à Nord-Nord Est Sud-Sud Ouest, granites, migmatites.			
Système de Paramaca		chl.-schistes, talc-schistes, quartzites, itabir., dolomies, r. détritiques, schist. métam.	diorites, gabbros, serpent., andésites, basaltes, rhyolites, brèches.
Disc. majeure. — — — — — — — — — — — — — —			
Plissement *hyléen* Nord-Est Sud-Ouest à Est-Ouest, granites, migmatites.			
Système de l'Ile de Cayenne		amphibol., pyroxénites, quartz., calc. cristal. ?, paragneiss	diorites, gabbros, anorthosites, laves ?
Disc. majeure. — — — — — — — — — — — — — —			
Orthogneiss ?			

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les rapports de l'oxalate de chaux et de l'amidon.* Note de M. **André Assailly**, présentée par M. Raoul Combes.

Les macles d'oxalate de Ca qui se désagrègent et disparaissent dans la moelle de la tige du fusain à l'époque de l'épanouissement des bourgeons, sont remplacées par des grains d'amidon.

Des coupes de tiges d'*Evonymus japonicus* L. pratiquées sur les quatre ou cinq entre-nœuds terminaux au début du développement des bourgeons (fin février-début mars), montrent une accumulation considérable de grains d'amidon et de nombreuses macles oxaliques dans la moelle, en outre quelques rares cristaux isolés rhomboédriques.

La moelle, très développée dans cette région supérieure du rameau, présente comme l'écorce une coloration verte et est entièrement parenchymateuse. Toutes les parois sont cellulosiques et pourvues de nombreuses ponctuations. Les espaces intercellulaires sont larges. La région est donc apte à des courants de diffusion liquides et gazeux intenses.

Pour ce qui est de leurs inclusions, les cellules médullaires contiennent

les unes exclusivement de l'amidon, les autres exclusivement des macles, d'autres à la fois de l'amidon et des cristaux.

Les éléments *exclusivement amylifères* sont la majorité. L'amidon s'y trouve en granulations plus ou moins serrées, arrondies ou ovalaires dont les plus grosses atteignent 5 μ.

Les cellules *exclusivement oxalifères*, nombreuses, sont de plusieurs types : les unes, représentant les éléments les plus petits du parenchyme, souvent disposées en séries longitudinales plus ou moins longues, sont occupées chacune par une macle (15-20 μ) qui obture de façon quasi totale la lumière de la cellule ou par deux ou trois petites macles (10-12 μ) qui la remplissent également. Ces cristaux sont du type de Rosanoff, c'est-à-dire fixés aux parois par des prolongements de leur gaine, et l'on ne distingue pas dans les cellules qui les contiennent, de trace apparente de cytoplasme. D'autres cellules au contraire, que leurs dimensions ne différencient pas sensiblement de la moyenne des autres cellules parenchymateuses, présentent une ou deux macles plus ou moins grandes ou petites (pouvant atteindre 30 μ) libres dans leur cavité au sein d'une masse cytoplasmique granuleuse. Enfin une cellule exclusivement amylifère peut présenter une cloison de refend qui isole dans un coin une macle du type Rosanoff.

Les éléments *à la fois amylifères et oxalifères* montrent une, parfois deux macles au sein d'une masse cytoplasmique plus ou moins garnie de grains d'amidon. Ces grains peuvent être très petits, mais le plus souvent ils ne diffèrent en rien de ceux des cellules exclusivement amylifères.

Toutes les macles dont il est question sont constituées d'oxalate de Ca monohydraté, monoclinique, et très lumineuses entre nicols croisés. Or un examen attentif montre que celles qui sont entourées d'un cytoplasme, amylifère ou non, ne sont pas toutes intactes. Un certain nombre présentent des altérations, des phénomènes de désagrégation et de fonte progressive qui se traduisent par une diminution de l'éclat cristallin (peut-être y a-t-il d'abord transformation en trihydrate ?) une réduction de volume avec effacement des pointes dont le nombre diminue et qui se transforment en petites nodosités, et une certaine colorabilité de la pellicule d'enveloppe (par l'iode et le vert de méthyle en particulier). Finalement on n'a plus que des débris réfringents, corrodés, devenus colorables et inactifs sur la lumière polarisée. D'autres aspects rappellent ce qu'il reste des macles après action de HCl étendu : ce sont de petites couronnes de granulations réfringentes ou de petits amas dont l'ensemble paraît maintenu cohérent par une fine pellicule plus ou moins plissée et colorable, et dont le contour général évoque celui de la masse cristalline originelle mais est dépourvu de biréfringence.

Le cytoplasme est particulièrement dense au contact de ces résidus et les grains d'amidon sont nombreux autour d'eux soit dans la même cellule,

soit dans les cellules immédiatement voisines. Les macles de Rosanoff ne nous ont pas paru sujettes à ce processus. Cependant il arrive que la partie d'une cellule amylifère isolée par une cloison de refend et qui est le siège habituel d'une macle, soit rencontrée dépourvue de cristal, celui-ci remplacé par des grains d'amidon.

Les phénomènes constatés sur les cristaux se distinguent facilement des lésions dues à l'action du rasoir. Nos coupes toujours assez épaisses pour laisser intacte au moins une épaisseur de cellules, ont toutes porté sur des échantillons frais, les unes montées dans l'eau distillée sans aucun traitement, les autres dans la glycérine après coloration par la solution de Lugol ou le mélange vert de méthyle-fuchsine acide, d'autres par le vert d'iode-carmin aluné après passage dans l'hypochlorite de soude.

Venant après les constatations de F. M. Scott (1), Alexandrow et Timofeev (2), G. Nadson et E. Rochline (3), ces observations montrent que non seulement les cristaux oxaliques ne sont pas des formations immuables, mais qu'il existe des rapports étroits entre leur évolution et celle de l'amidon.

CRYPTOGAMIE. — *Importance des cultures de Trichomycètes pour l'étude du cycle et de la classification de ces organismes.* Note de M[lles] **Odette Tuzet** et **Jehanne-Françoise Manier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les cultures se sont révélées comme un moyen d'accélérer le cycle des Trichomycètes et d'obtenir ainsi les spores durables, nécessaires à une bonne classification de ces organismes. Ces spores durables n'étaient jusqu'à présent connues que dans un petit nombre de formes.

Un envoi de M. R. Paulian nous a permis d'étudier des Trichomycètes de grande taille, hébergés par de gros Iules de Madagascar, appartenant probablement à la famille des *Spirostreptidæ*. Des filaments de Trichomycètes, encore attachés à un fragment de cuticule intestinale, sont ensemencés dans une goutte de milieu de culture, placée à l'aide d'une pipette recourbée à la face inférieure d'une lamelle. Cette lamelle sert à obturer une cuve de Ranvier. Le milieu utilisé est un milieu naturel aux grains d'orge (10 grains d'orge dans 15 cm^3 d'eau de source, stérilisation à l'autoclave à 120°, par deux fois pendant 20 mn, à 24 h d'intervalle, auquel on ajoute 1,5 γ de vitamine B_{12} par litre de milieu).

---

(1) *The Bot. Gazette*, **103**, 1941-1942.

(2) *Bot. Arch. v. Mez.*, 1926.

(3) *Ann. de Roentgenologie et Radiologie de Leningrad*. Édit. russe, 1928.

Nous n'avons pratiquement ensemencé que des filaments non cloisonnés ayant 20 à 25 μ de diamètre. Les cultures ont été faites en février et mars. Elles ont été laissées à l'abri de la lumière, à une température de 17 à 20°. Dans la nuit qui suit l'ensemencement, une cloison distale apparaît dans tous les filaments, elle différencie un long macroarthrocyste ayant 170 à 200 μ de long. Pendant deux jours, les filaments montrent cet aspect. Puis, durant les deux ou trois jours qui suivent, le cloisonnement s'intensifie et les filaments montrent de deux à huit macroarthrocystes distaux.

Au bout de six à sept jours, tandis que de nouveaux macroarthrocystes plus proximaux se différencient, la masse cytoplasmique de l'arthrocyste distal devient moniliforme et se scinde pour donner des microarthrocystes. Ceux-ci peuvent s'échapper du filament par de larges boutonnières latérales.

Une dizaine de jours après l'ensemencement, tous les macroarthrocystes tendent à se transformer en microarthrocystes. Outre la formation des macro et microarthrocystes, nous avons observé, un cloisonnement régulier, limitant des cellules isodiamétriques. Dans certain cas, il nous a paru que ces éléments résultaient de l'association de deux cellules aplaties.

Quand nos cultures ont été vieilles d'une quinzaine de jours, un petit nombre de spores durables se sont différenciées dans les filaments. Elles sont ovoïdes, protégées par une épaisse membrane et ont un unique noyau central.

Des Trichomycètes de notre région, cultivés avec les mêmes procédés, nous ont donné, en culture, des éléments de reproduction tout à fait identiques à ceux qui avaient été décrits à une époque où l'on n'avait pas encore tenté de faire vivre ces organismes en dehors de l'intestin de leur hôte. Des filaments végétatifs d'*Eccrina* ont, par exemple, donné des spores durables biloculaires à deux germes quadrinucléés, tout à fait conformes à celles que O. Duboscq, L. Léger et O. Tuzet (1948) (1) ont décrites dans les *Eccrina* de l'intestin de *Glomeris*.

L'intérêt de ces cultures de Trichomycètes, encore imparfaitement réussies, puisque nous n'obtenons pas un florissant développement végétatif, est de nous permettre en une quinzaine de jours, d'obtenir les différents stades de la reproduction du Trichomycète. Stades qu'il nous faudrait de longs mois et des conditions favorables, par exemple la mue de l'hôte, pour avoir dans le milieu naturel.

Les cycles que nous avons obtenus dans nos cultures ne sont pas aberrants, ils sont conformes à ceux des Trichomycètes dont le cycle complet est déjà connu.

Les cultures sont donc un moyen pour nommer et classer des Trichomycètes, même quand, au départ, on n'a que quelques filaments végétatifs à sa disposition.

---

(1) *Arch. Zool. Exp.*, 86, 1948.

XYLOLOGIE. — *Variation de la forme, des dimensions et de la structure des parois des trachéides de l'Épicéa* (Picea excelsa *Link*), *en fonction de l'accroissement annuel.* Note de M. **Arthur Kh. Iablokoff**, présentée par M. Philibert Guinier.

La largeur de l'accroissement annuel influe non seulement sur la forme des cellules, mais aussi sur la structure submicroscopique de la paroi cellulaire. Le rapport du poids des bourgeons à celui du bois produit pendant la période végétative annuelle, intervient directement dans l'organisation de cette même paroi.

L'étude micrographique que nous avons effectuée sur les coupes transversales du bois d'Epicéa (*Picea excelsa* Link) de futaie, montre que les variations des dimensions radiales et tangentielles des trachéides sont d'autant plus grandes que e (largeur de l'accroissement annuel) est plus grand et que de rectangulaire, la forme de la section transversale tend vers l'hexagone.

En désignant par t le rapport des dimensions tangentielles maxima et minima des cellules du bois initial, et par r ce même rapport pour les dimensions radiales, on obtient deux courbes, $t = f(e)$ et $r = f(e)$, qui sont ascendantes à partir de $e = 1$ mm et tendent vers un palier avec point d'inflexion et changement d'orientation de la concavité vers $e = 2,5$ mm (*fig.* 1).

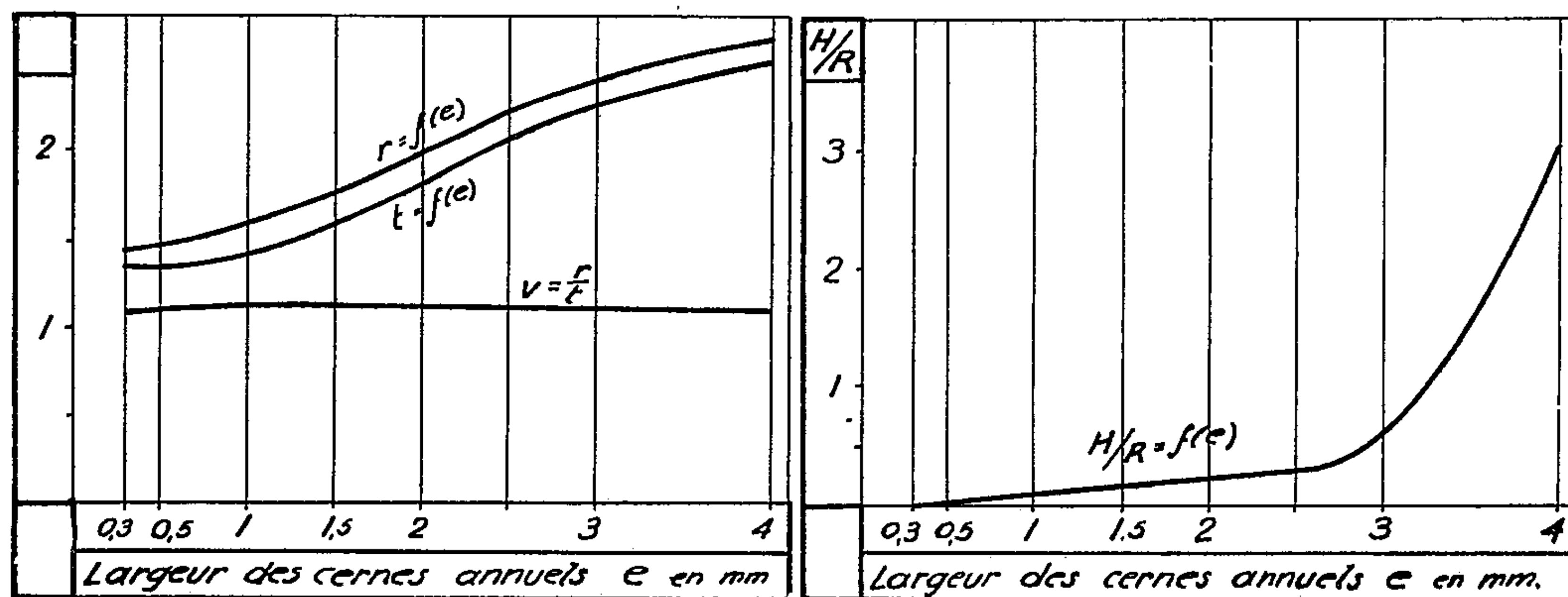


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Variation des rapports des valeurs maxima et minima des dimensions tangentielles et radiales des cellules et du rapport r/t en fonction de e.

Fig. 2. — Variation du rapport H/R du nombre des cellules à section hexagonale H au nombre de cellules à section rectangulaire R en fonction de e.

La courbe $V = r/t$ est approximativement une droite horizontale, la courbe des r étant toujours supérieure à celle des t.

La courbe $H/R = f(e)$, rapport du nombre des cellules à section hexagonale à celles à section rectangulaire du bois initial, en fonction de e, est une droite inclinée entre $e = 0,3$ mm, valeur pour laquelle $H = 0$, et $e = 2,5$ mm ; à partir

de cette valeur la droite est remplacée par une exponentielle à montée rapide (*fig.* 2).

Ces modifications morphologiques s'accompagnent d'une désorganisation de la structure cellulosique de la paroi cellulaire. Le coefficient $\lambda = n/\alpha$, caractérisant le degré d'organisation de cette structure en fonction inverse de l'étalement (α) des demi-taches A_1 (002) des diagrammes RX, décroît lorsque e croît. Cette décroissance est plus rapide et plus prononcée dans le bois initial que dans le bois final, correspondant ainsi à la diminution des propriétés mécaniques consécutives à l'augmentation de e (*fig.* 3).

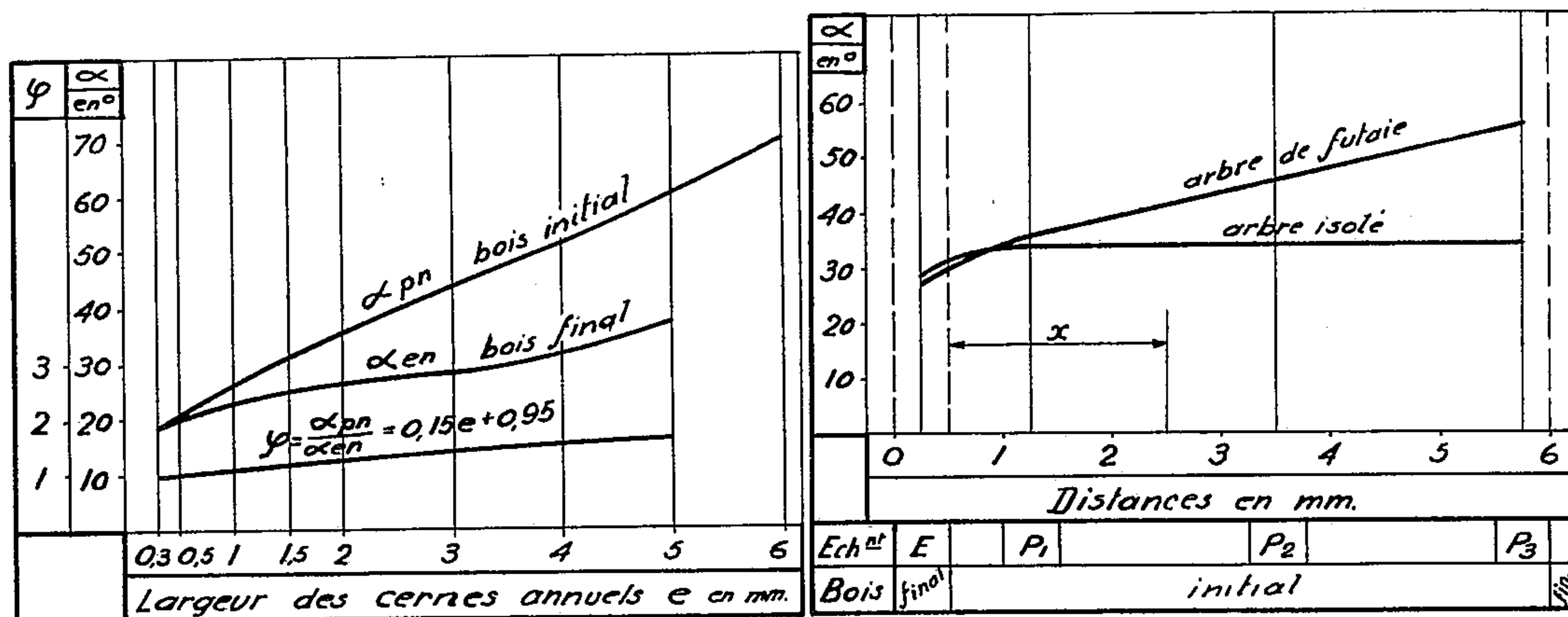


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Variation du degré d'organisation du matériau constitutif de la paroi cellulaire en fonction de largeur e.

Fig. 4. — Variation du degré d'organisation du matériau constitutif de la paroi cellulaire dans l'épaisseur d'un cerne annuel pour $e = 6$ mm.

La désorganisation de la structure du bois final des forts accroissements annuels des arbres de futaie est toutefois moins sensible que ne le laissent supposer les radiogrammes. Les échantillons, après traitement à la soude jusqu'à perte de 18 %, donnent des radiogrammes plus nets, indiquant un excédent d'hémicelluloses dans le bois final de croissance rapide.

Quant à la désorganisation de la structure du bois initial, elle est surtout sensible pour les forts accroissements. Pour $e = 6$ mm l'étude rœntgenographique montre que cette désorganisation varie dans l'épaisseur du bois initial et qu'elle s'accroît au fur et à mesure qu'on avance dans la période végétative. L'angle d'ouverture α des demi-taches A_4 des radiogrammes passe de 35°, au contact du bois final de l'année précédente, à 55° au contact du bois final de l'année. Cette variation s'exprime à peu près par une droite (*fig.* 4).

Par contre, dans l'Épicéa ayant crû à l'état isolé, la droite inclinée, représentant les variations de l'angle d'ouverture des demi-taches A_4 des radiogrammes dans l'épaisseur du bois initial des arbres de futaie, est remplacée par une droite horizontale, correspondant à une ordonnée de 33°.

Entre l'arbre de futaie et l'arbre isolé, il y a une différence dans le développement du feuillage et la masse des bourgeons. Cette circonstance paraît intervenir non seulement pour la quantité de bois formé, mais aussi pour l'organisation de la paroi cellulaire.

Ces résultats sont peut-être à rapprocher de ceux obtenus dans les cultures *in-vitro* de lamelles de méristème cambial et faisant apparaître le rôle des hormones de croissance sécrétées par les bourgeons (¹).

CHIMIE AGRICOLE. — *Extension, par dessiccation, de l'autodiffusion des ions phosphoriques dans le sol.* Note de M. **Georges Barbier** et Mlle **Edwige Tyszkiewicz**, présentée par M. Albert Demolon.

La méthode décrite dans une Note récente (¹) pour le dosage, par échange isotopique, de PO_4 autodiffusible du sol — c'est-à-dire des ions PO_4 qui passent continuellement de la phase solide à la phase aqueuse et vice versa, sans modification de leur distribution statistique une fois l'équilibre (cinétique) établi — a été appliquée à divers sols, et les résultats ont été comparés à la somme des quantités extractibles par les acides dilués et les alcalis dilués :

Sols du champ d'expériences de Versailles.	mg P_2O_5 par kilogramme de terre.			
	P_2O_5 extractible par SO_4H_2 0,002 N.	P_2O_5 extractible par KOH 0,005 N.	Somme.	P_2O_5 autodiffusible, après 5 jours.
Parcelle témoin	59	117	176	88
» scories	481	197	678	267
» superphosphate	236	471	707	350

Il apparaît ainsi que les ions PO_4 retenus ont été, pour une part importante (au moins 50 %), réellement fixés, c'est-à-dire sont devenus immobiles. Or ce résultat semble en contradiction d'une part avec des recherches chimiques de l'un de nous (²) ayant montré que la quasi totalité de PO_4 retenu sous forme acidosoluble ou sous forme alcalosoluble est susceptible de passer de l'une à l'autre par voie d'équilibres, en milieu neutre; d'autre part avec une expérience décrite dans une Note antérieure (³), d'après laquelle le mélange des ions PO_4 des deux formes, suivi par échange isotopique, était pratiquement homogène avec 5-6 jours (pour le même sol). En cherchant les raisons de ce désaccord, nous avons constaté qu'il suffit de soumettre le sol à des alternances

(¹) C. Jacquiot, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1080; **232**, 1951, p. 2350; **234**, 1952, p. 1468; **236**, 1953, p. 960.

(¹) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1733.
(²) *Ann. Agron.*, 1949, p. 343.
(³) *Comptes rendus*, **232**, 1952, p. 1372.

de dessiccation et d'humectation — l'ébullition d'une suspension aqueuse agit d'ailleurs dans le même sens — pour augmenter considérablement le volume des échanges isotopiques : dans tous les cas ces causes ont provoqué à la fois la pénétration d'une quantité supplémentaire d'ions PO_4 (marqués) de la solution dans la phase solide, et simultanément le passage en solution d'une quantité supplémentaire d'ions PO_4 préexistants dans la phase solide; en d'autres termes des ions PO_4 antérieurement fixés se sont échangés, au cours de ces processus, contre des ions PO_4 libres, ce qui se traduit par un accroissement de la quantité de PO_4 dosée comme autodiffusible :

Trois dessiccations de 2 g de terre à 40° pendant 4 h alternant avec agitations dans 100 cm³ d'eau; ou 10 mn d'ébullition; avec $^{32}PO_4$ sans entraîneur :

		Parcelle superphosphate			Parcelle scories		
		sans dessic. ni ébull.	dessic.	ébull.	sans dessic. ni ébull.	dessic.	ébull.
mg P_2O_5 par kg de terre	PO_4 autodiffusible.	350	520	571	267	432	538
	PO_4 en solution...	48,5	52	104	89	58	71

Cependant, si $^{32}PO_4$ est ajouté après les alternances de dessiccation et d'humectation, celles-ci n'augmentent pratiquement pas les échanges isotopiques.

Ces faits suggèrent une hypothèse analogue à celle qui a été imaginée pour expliquer le passage de K échangeable à l'état non échangeable et vice-versa : une partie des surfaces internes retenant des ions PO_4 serait en communication permanente avec la solution libre; pour les autres, la communication ne s'établirait que par intermittence, à la faveur des circonstances envisagées (l'ébullition pourrait aussi favoriser le mouillage de culs de sac par évacuation d'air, ou agir en augmentant l'énergie cinétique des ions). Par ailleurs, selon que ce sont les ions PO_4 libres qui présentent un excès d'activité sur les ions PO_4 emprisonnés, ou l'inverse, l'ouverture temporaire des portes de communication doit provoquer tantôt une fixation supplémentaire d'ions PO_4, tantôt une libération supplémentaire (ou ne pas modifier la distribution des masses si l'activité est uniforme). La possibilité de libération de PO_4 par dessiccation est connue (4). Mais le tableau précédent (parcelle scories) montre que les alternances de dessiccation et d'humectation, comme l'ébullition, ont diminué la quantité de PO_4 en solution, bien qu'elles aient augmenté considérablement la quantité de PO_4 préexistant dans le sol ayant participé aux échanges avec PO_4 en solution. Voici un autre exemple où des dessiccations ont favorisé la rétention de PO_4 :

(4) LEBEDANTZEFF et SCHLOESING fils et D. LEROUX, d'après A. DEMOLON, *Dynamique du sol*, 5e édit., p. 382.

25 g de sous-sol de limon + 1 litre d'eau + 15 mg P_2O_5.

		1.	3.	6.	8.	10.	13.	15.
Temps d'agitation (jours)								
mg P_2O_5 restés en solution par litre	sans dessiccations.	6,4	4,15	4,36	3,26	3,08	2,66	2,4
	avec dessiccations.	6,0	3,1	2,3	2,1	1,8	1,7	1,7

Au bout de 6 jours, il reste environ deux fois moins de P_2O_5 en solution en présence de la terre qui a subi 3 dessiccations, ce qui peut correspondre en gros à une augmentation du simple au double des surfaces ayant contribué à la rétention.

Pour une autre terre additionnée d'une solution de phosphate, l'ébullition a augmenté de 231 à 610 mg/kg la quantité de P_2O_5 retenue par la phase solide, et à peu près dans le même rapport, de 276 à 730, la masse des ions PO_4 préexistants dans le sol ayant participé à des échanges avec PO_4 (marqué) ajouté.

Conclusion. — L'emploi des isotopes permet de préciser le mécanisme de la fixation et de la mobilisation de P_2O_5 dans le sol. Une fixation supplémentaire d'ions PO_4 ajoutés, notamment sous l'influence de dessiccations, a toujours été accompagnée d'une libération supplémentaire d'ions PO_4 préexistants dans le sol, et inversement. Ces phénomènes consistent en une extension temporaire des échanges d'ions.

PHYSIOLOGIE. — *Action de divers substituants du plasma sur la structure histologique de l'intestin de Rat.* Note de M. **Yves Cohen**, présentée par M. Christian Champy.

La structure histologique de l'intestin de Rat perfusé par divers substituants du plasma est profondément altérée par certains d'entre eux.

Au cours de recherches que nous poursuivons sur les modalités de l'inactivation de l'histamine *in vivo*, nous avons été amené à effectuer des perfusions vasculaires d'intestin de Rat (1). La discordance que nous avons observée, entre les résultats ainsi obtenus sur des anses intestinales perfusées et des anses dont l'irrigation normale avait été respectée, nous a incité à étudier comparativement les effets, sur la structure histologique de l'intestin, des liquides suivants : solution de Tyrode, solutés de gélatine à 1 %, de polyvinylpyrrolidone à 3,5 %, de dextran à 6 %, ces trois derniers étant en outre équilibrés ioniquement.

Dans une seconde série d'expériences, ces solutions ont été additionnées de sang de Rat hépariné dans la proportion d'une partie de sang pour deux parties de liquide substituant.

(1) Y. Cohen, *J. Physiol.*, 45, 1953, p. 86.

Suivant la technique décrite précédemment ([2]), nous avons perfusé avec ces divers milieux l'appareil vasculaire d'une portion de jéjunum, de 5 à 6 cm de longueur, durant trente minutes.

Au bout de ce temps l'anse est prélevée, immédiatement portée dans un fixateur (Bouin-Hollande) et fendue longitudinalement. Après coloration au muci-carmin de Mayer ou suivant la technique de Prenant nous avons constaté que, selon la nature du liquide de perfusion, l'aspect des coupes est très variable.

1° La solution de Tyrode produit une forte distension des villosités avec œdème diffus, l'épithélium à plateau strié gardant son intégrité. L'addition de sang évite cet œdème, les villosités apparaissant sensiblement normales.

2° Le soluté de gélatine à 1 % provoque un œdème s'étendant dans la proondeur de la muqueuse, avec décollement et destruction partielle de l'épithélium. L'axe mésenchymateux de la villosité présente une distension de sa trame. Le mélange avec du sang atténue légèrement ces modifications.

3° La solution de polyvinylpyrrolidone à 3,5 % détermine une désagrégation généralisée de l'épithélium, dont on peut suivre l'évolution en fonction de la durée de la perfusion. Tout d'abord, l'épithélium se décolle puis se fragmente, les cellules se séparant à partir de leur base en restant soudées par le plateau strié. Au bout d'une perfusion de 30 mn, la trame conjonctive de la villosité reste seule visible, alors que les glandes de Lieberkühn et les couches musculaires conservent leur aspect normal. L'addition de sang atténue, également, la destruction de la muqueuse intestinale.

4° La perfusion par le soluté de dextran à 6 % n'altère que dans une faible mesure la structure histologique de l'intestin : on observe un décollement partiel de l'épithélium et cet aspect se retrouve lorsque la solution du dextran a été additionnée de sang.

La question des modifications provoquées par les divers substituants du plasma sur la structure histologique des organes, a déjà retenu l'attention de certains auteurs ([3]), ([4]). A la suite d'expériences réalisées dans des conditions se rapprochant des modalités d'emploi thérapeutique, il n'a pas été sigalé d'altération morphologique de l'intestin.

Il est évident que les observations que nous rapportons résultent de l'irrigation de l'intestin par des quantités massives de ces liquides.

Mais la présence, dans ces derniers, d'une forte proportion de substances colloïdales étrangères à l'organisme paraît particulièrement préjudiciable à l'intégrité de la muqueuse intestinale.

([2]) Y. Cohen, *J. Physiol.*, 45, 1953, p. 244.

([3]) A.-A. Nelson et L.-M. Lusky, *Proceed. Soc. Exp. Biol. u. Med.*, 76, 1951, p. 765.

([4]) F. Barfuss et D. Eichler, *Arch. exptl. Path. u. Pharmakol.*, 206, 1949, p. 346.

Il semble donc que les propriétés physico-chimiques habituellement exigées des substituants du plasma : pression osmotique et onkotique, équilibre ionique, ne constituent pas des critères suffisants pour l'appréciation des qualités d'un liquide destiné à assurer la survie d'un organe.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'extinction des réflexes conditionnés électrocorticaux chez l'Homme. Rôle du stéréotype dynamique et de la cyclochronie dans la genèse des névroses.* Note (*) de M. **Nicolas A. Popov** et Mme **Catherine Popov**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le phénomène d'extinction du réflexe conditionné électrocortical a été étudié par N. Popov chez 4 sujets en prenant comme facteur absolu la lumière provoquant l'arrêt des ondes α (1). Il a obtenu sept fois l'extinction du réflexe conditionné électrocortical et celle-ci se produisait après deux ou trois répétitions. Les réflexes conditionnés électrocorticaux chez l'Homme se caractérisent donc par leur labilité extrême, non comparable avec la stabilité du réflexe électrocortical de défense chez le Lapin (2) et du réflexe salivaire chez le Chien. D'où vient cette labilité ? Peut-être la réaction d'arrêt α provoquée par la lumière n'est-elle pas suffisamment dominante pour jouer le rôle de facteur absolu ?

Quand nous avons démontré le conditionnement des images consécutives en réponse au son, nous avons pensé que le facteur composé de deux analysateurs (acoustique et visuel), serait peut-être plus fort. Nous avons réalisé une expérience d'extinction du réflexe conditionné des images consécutives, chez un sujet bien conditionné depuis un certain temps, et en voici les résultats : on examina l'action du son ordinaire seul qui d'habitude était accompagné de lumière :

Neuf répétitions du son sans lumière n'ont pas provoqué l'extinction de la réaction. Nous avons obtenu les mêmes résultats chez un autre sujet (M. L.), pour les mêmes expériences d'extinction des réflexes électrocorticaux sur les images consécutives. Voir les résultats de l'expérience n° 334 (sujet M. L.) à la page suivante.

Deux jours après, l'expérience fut répétée. Au début de l'expérience, le son seul était donné deux fois. La réaction d'arrêt α était conservée et en outre, après chaque son, on enregistra l'apparition des images consécutives conditionnées. C'est-à-dire que l'extinction du réflexe conditionné électro-cortical selon la forme classique n'avait pas eu lieu.

(*) Séance du 3 mai 1954.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 232.

(2) *L'Année psychologique*, 1946-1947, p. 7-127.

Temps.	Stimulation effectuée.	Résultats obtenus.
4 h 34 mn..........	Combinaison son-lumière	Arrêt α, pendant (p. r.) 3 images consécutives
4 h 38 mn..........	» »	Arrêt α pendant (p. r), 3 images consécutives
4 h 48 mn..........	Son seul	Arrêt α
4 h 49 mn..........	»	Arrêt α, 2 images conditionnées
4 h 55 mn..........	»	» 2 » »
4 h 55 mn 30 s......	»	» 3 » »
5 h 0 mn..........	»	» 2 » »
5 h 4 mn..........	»	» 4 » »

(p. r.), la période de retard = intervalle de temps entre les excitations sonore et lumineuse.

Tout cela nous permet de penser que, dans le cas des images consécutives, il s'agit d'une action plus forte que dans le cas de la simple réaction d'arrêt α. Nous rappelons que l'apparition des images consécutives conditionnées se forment dans les conditions de la phase paradoxale du sommeil. C'est pourquoi nous interprétons le conditionnement des images consécutives, comme des excitateurs faibles dans le sens physiologique.

Il faut remarquer que la sensation ressentie parfois au cours de nos expériences était proche de celle des névroses.

Expérience N°.	Stimulation effectuée.	Sensation provoquée.
228 (29-12-1952)...	Intervalle entre la fin du son et début de la lumière	Très désagréable
246 (9-2-1953).....	Son très court, non suivi de la lumière	Extrêmement désagréable, comparable à un déséquilibre nerveux
302 (8-5-1953).....	Intervalle entre son et lumière	Désagréable
252 (18-2-1953)....	Son bas renforcé par la lumière (par erreur)	Extrèmement désagréable, se rapprochant de la névrose
262 (9-3-1953(.....	Son ordinaire donné immédiatement après son bas	Presque douleur physique
299 (1-5-1953).....	Son très aigu au lieu du son ordinaire	Très désagréable
277 (1-4-1953).....	Son bas après alcool	On n'a pas constaté repos et tranquillité habituels
283 (10-2-1954)....	Son bas après café	Au lieu de repos, sensation désagréable

Dans tous ces cas, il s'agit d'une violation du stéréotype et de la cyclochronie. Le système nerveux central possède donc une inertie et résiste contre une violation. Dans ce sens le retour *ad integrum* est sans doute l'explication la plus probable de l'extinction. Le cas n° 262 peut être considéré comme une collision entre l'excitation et l'inhibition selon Pavlov.

Étant donné les difficultés qui se sont toujours présentées pour expliquer le phénomène d'extinction du réflexe conditionné par l'inhibition interne du centre acoustique, nous proposons de prendre en considération la liaison de l'extinction du réflexe conditionné électrocortical chez le Lapin avec le déplacement de phase ([2]). De même également la différence entre l'action excitatrice du calcium et l'action inhibitrice du magnésium sur le centre salivaire n'est autre qu'un phénomène de déplacement de phases ([3]). Ceci sera examiné plus nettement dans les prochains travaux.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Monstruosités doubles et polyembryologie obtenues expérimentalement chez un Sélacien,* Scylliorhinus canicula *C.* Note de M. **Jean Vivien** et Mlle **Denyse Hay**, présentée par M. Maurice Caullery.

Kopsch ([1]), puis Eismond ([2]) ont expérimenté sur l'œuf de Sélacien sans pouvoir obtenir une survie supérieure à quelques jours. Wintrebert ([3]) a attiré l'attention sur l'intérêt que présente ce matériel pour les études d'embryologie.

L'un de nous a mis au point des techniques simples dont le détail a été ou sera développé par ailleurs et qui permettent d'intervenir chirurgicalement au cours du développement embryonnaire, même sur les stades très précoces, avec une survie de plusieurs mois pouvant s'étendre jusqu'à l'âge de l'éclosion normale des témoins ([4]), et, contrairement à ce que pensaient plusieurs auteurs, l'œuf de Sélacien semble devoir se prêter à une analyse aussi fouillée des régulations que l'œuf des Amphibiens ou celui des Oiseaux.

On sait que l'orientation du germe des Sélaciens ovipares n'est définitivement réalisée, après la ponte, que lorsque la cavité de segmentation s'est localisée excentriquement sous une partie du blastoderme, à la fin du stade morula. On peut déterminer la position de cette cavité, par conséquent fixer à volonté la polarité du germe, par des manœuvres appropriées de la coque ([5]). Cette polarité une fois établie est immuable; aucune règle comparable à la règle de von Baer, établie pour les Oiseaux, ne lie la position et l'orientation de l'axe embryonnaire aux axes fondamentaux de la coque et des annexes. Sur l'œuf au

([3]) *Étude de psychophysiologie*, 3, 1950, p. 53-80.

([1]) *Verh. Anat. Ges.*, 1898, p. 49.

([2]) *Abh. Zoot. Lab. Univ. Warschau*, 28, 1903, p. 513; *Roux Arch. Entw. Mec.*, 30, 1910, p. 411.

([3]) *Bull. Soc. Zool. France*, 45, 1910, p. 331.

([4]) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 1941; *C. R. Soc. Biol.*, 1953 (sous presse); *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 1954 (sous presse).

([5]) *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 411.

repos, l'examen de l'évolution du fossé germinal, permet de repérer, avant le début de la gastrulation, la position et la polarité du futur axe embryonnaire et d'opérer des fissurations ou des destructions de zones parfaitement repérées dans le disque germinal.

Nous ne rapportons ici que les résultats : 1° de fissurations faites dans un plan perpendiculaire au plan des blastodisques et passant par l'axe embryonnaire ou une ligne extrêmement voisine de celui-ci; 2° de destructions d'hémidisques correspondant à la moitié droite ou gauche du germe avant la gastrulation.



Fig. 1.

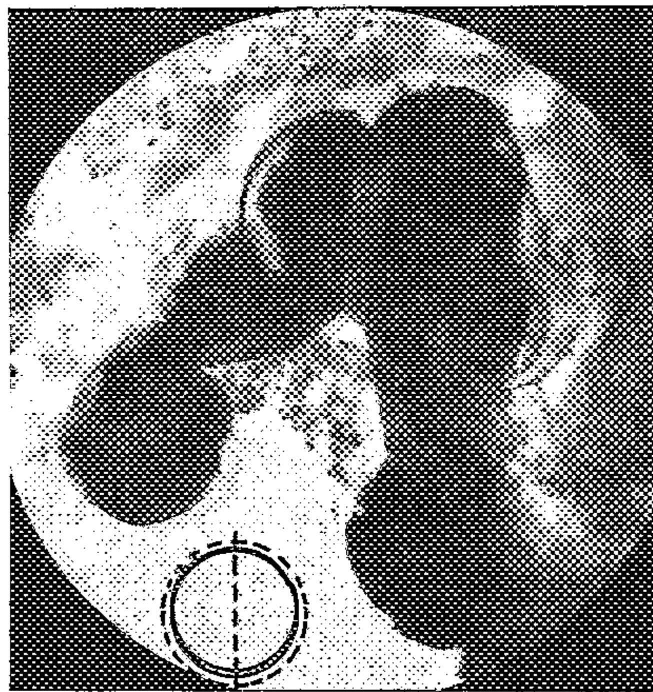


Fig. 2.

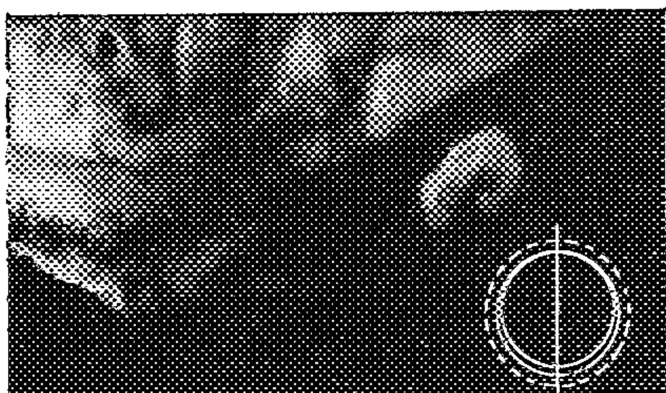
A. *Interventions faites avant la gastrulation.* — Les fissurations ont permis d'obtenir des embryons jumeaux à axes parallèles et identiquement orientés (*fig.* 1); la destruction d'un hémidisque a conduit à la formation d'un embryon comparable à l'un des deux jumeaux obtenus par fissuration.

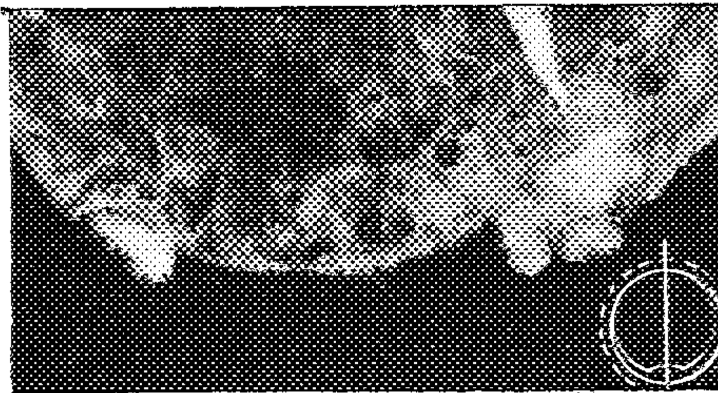
Certains embryons présentent des malformations caudales du type spirale comparables à celles provoquées par les Stérols.

B. *Interventions pratiquées au début de la gastrulation et au moment où se soulève le bord postérieur du disque.* — La fissuration conduit à la formation de jumeaux à axes parallèles, dont l'un présente un développement ralenti (*fig.* 3), ou avorte et donne un massif résiduel décelable, après soudure imparfaite du bord d'enveloppement, en arrière du pédoncule ombilical de l'embryon privilégié; un certain nombre de disques fissurés ont donné lieu à soudure secondaire des deux moitiés et ont formé des embryons uniques normaux sans toutefois que la soudure complète du bord d'enveloppement puisse s'effectuer au cours de l'évolution tardive de l'œuf.

C. *Interventions pratiquées pendant la gastrulation, lors de l'épaississement du bourrelet postérieur et au début de l'exhaussement du bouton embryonnaire.* — Les fissurations ont provoqué la formation d'embryons monstrueux en λ dont

les parties troncale et caudale spiralées sont manifestement hémi-embryonnaires (*fig.* 2), ou d'hémi-embryons nettement séparés et symétriques possédant chacun un tube cardiaque indépendant (*fig.* 4).


Fig. 3.


Fig. 4.

Parmi les monstres doubles, nous avons observé un cas de différenciation en position nucale d'une formation cardiaque en croissant, à cheval sur l'ébauche mésencéphalique, qui ne semble pas devoir être rapportée au type d'omphalocéphalie décrite par Ét. Wolff (6) chez le Poulet.

Ces expériences préliminaires soulignent l'existence de pouvoirs de régulation étendus chez les Sélaciens et précisent les conditions dans lesquelles doivent s'effectuer les interventions susceptibles de permettre l'analyse des processus de régularisation d'une part et des modalités de la Paragénèse d'autre part, études dans lesquelles nous sommes actuellement engagés.

ANTHROPOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Les variations saisonnières dans la fréquence d'apparition des premières règles en milieu tropical.* Note de MM. **François Bourlière, Tran Vy** et **Nguyen Thi Vinh**, présentée par M. Léon Binet.

En climat tropical comme en climat tempéré, on observe des variations saisonnières dans la fréquence d'apparition des premières règles. Une enquête faite dans la région de Saïgon montre un maximum de fréquence de l'apparition des premières règles en juin et juillet et un certain parallélisme avec les variations annuelles de l'humidité atmosphérique, plutôt qu'avec celles de la température ou de la photopériode.

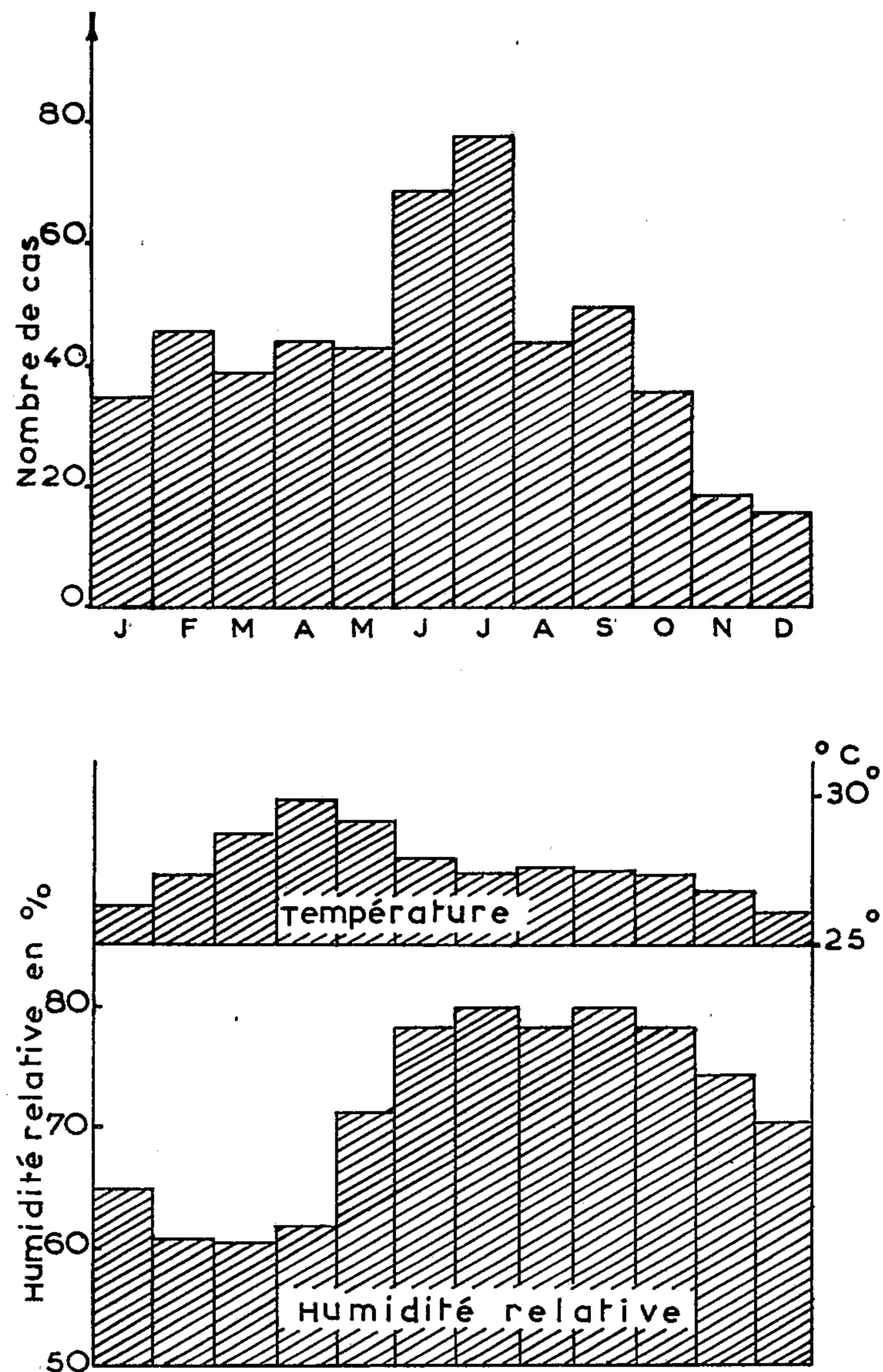
Dans la plupart des enquêtes entreprises jusqu'ici sur les facteurs, génétiques et écologiques, qui conditionnent l'apparition des premières règles, une influence des saisons est généralement manifeste. Chez les Européens, Bolk (1) note, par exemple, une fréquence maximum de mai à août en Hollande, et Leschi (2) observe le même phénomène de mars à août à Paris. Par contre,

(6) *Arch. Anat. Hist. Emb.*, 16, 1953, p. 131.

(1) *Kon. Akad. van Wetens. Amsterdam*, 26, 1923, p 650-663.

(2) *Anthropologie*, 57, 1953, p. 46-60.

pour Peller et Zimmerman [3], le maximum se situe de décembre à février à Vienne. Chez les Chinois de la basse vallée du Yangtse, à climat tempéré, Yang et Gear [4] constatent également un maximum au printemps et en été.



Mais si l'influence des saisons paraît hors de doute, la nature des facteurs météorologiques ou biotiques en cause reste beaucoup moins évidente. Nous avons pensé qu'une étude comparative de ce phénomène, effectuée sous les

(3) *Z. f. Konstitutions Lehre*, 14, 1929, p. 258-278.
(4) *China Med. J.*, 48, 1934, p. 642-650.

tropiques et dans des races différentes, pourrait jeter quelque clarté sur ce problème complexe. Nous rapportons ici les résultats des observations faites sur 519 jeunes filles vietnamiennes de la région de Saïgon, élèves de l'enseignement secondaire et appartenant à un milieu urbain aisé.

Notons tout d'abord que dans cette population, l'âge moyen d'apparition des premières règles est de 14 ans et 4 mois, donc nettement supérieur à celui des parisiennes des jeunes générations et ceci malgré la pigmentation beaucoup plus foncée des cheveux et des yeux des jeunes vietnamiennes.

La répartition saisonnière de l'apparition des premières règles dans la population étudiée est figurée dans le graphique ci-dessus. On constate que le minimum se situe en novembre et décembre et le maximum en juin et juillet, c'est-à-dire au début de la saison des pluies et après la période de chaleur maximum. Notons qu'à la latitude de Saïgon (11° N) les variations annuelles de durée des jours sont extrêmement faibles.

La répartition par nous constatée ne peut être l'effet du hasard. Nous avons testé nos résultats par la méthode du χ^2 en postulant que nous aurions 1/12e des cas par mois si le hasard seul était en jeu. Nos résultats sont hautement significatifs.

Les variations annuelles de l'humidité atmosphérique semblent donc, dans le cas présent, jouer un rôle plus important que celles de la température et de la photopériode. Seule une comparaison de nos résultats avec ceux d'autres enquêtes actuellement en cours en d'autres points de la zone intertropicale nous permettra de dire s'il s'agit d'un phénomène général.

ZOOLOGIE. — *Présence du Crabe chinois* (Eriocheir sinensis *H. M Edw.*) *dans l'estuaire de la Gironde.* Note de M. **Marc André**, présentée par M. Louis Fage.

Nous avons déjà appelé l'attention sur l'invasion progressive de nos cours d'eau par l'*Eriocheir sinensis* H. M. Edw. (1). Nous faisions connaître sa répartition dans les régions Nord et Nord-Ouest de la France sur tout le littoral depuis la mer du Nord (Dunkerque) jusqu'à l'estuaire de la Seine et, dans notre réseau fluvial jusqu'en amont de Péronne (à Saint-Christ), soit à 150 km environ de la mer. Il a été capturé également près de Valenciennes (2).

Cet envahissement progressif permettait de présumer une invasion qui se généraliserait d'ici peu de temps puisque quatre larges voies d'accès étaient amorcées; à l'Ouest, l'*Eriocheir* est répandu sur les côtes de la Manche; au Nord-Ouest il pénètre par les rivières, canaux et fossés reliant la Flandre fran-

(1) *C. R. Acad. Agric. France*, 25, 1939, p. 70.
(2) *La Rev. Scient.*, 85, 1947, p. 33.

çaise à la Belgique; au Nord, la région de Valenciennes sera vraisemblablement d'ici peu le siège d'une invasion massive et, à l'Est, les Crabes remontent actuellement le cours du Rhin et celui de la Meuse.

L'extension sur les côtes semblait jusqu'ici plus particulièrement rapide vers le Nord-Est que vers le Sud-Ouest puisque, dès 1933, on en capturait à Viborg dans le golfe de Finlande, marquant ainsi une progression de 2 000 km environ depuis son point de départ supposé (estuaire de l'Elbe).

On aurait pu en conclure que la progression du Crabe chinois devait normalement s'étendre plus loin vers le Nord-Est que vers le Sud-Ouest ou bien qu'elle se montrait beaucoup plus lente à descendre vers le Sud.

Or, tout récemment, la présence d'*Eriocheir* a été signalée sur la côte atlantique française et un certain nombre d'exemplaires furent pêchés, la nuit du 30 avril au 1er mai dans les eaux de l'estuaire de la Gironde, en rade de Meschers (à 10 km environ de Royan) donc en eau saumâtre. Les Crabes chinois semblent particulièrement nombreux en cet endroit et se trouvent parmi les *Carcinus* remontés par la drague; on compte environ 40 *Eriocheir* par tonne de *Carcinus*.

Nous avons pu examiner plusieurs de ces captures. Chez l'un des mâles la carapace atteint 68 mm de long et 66 mm de large, une femelle ovigère mesure 60 × 53 mm. Le fait que ces échantillons sont parfaitement adultes démontre que leur présence dans l'estuaire de la Gironde doit remonter déjà à plusieurs années puisque l'*Eriocheir* ne devient adulte que vers l'âge de 3 à 5 ans; il atteint alors une taille de 40 à 60 mm et est apte à la reproduction.

Si ces représentants atlantiques descendent de la première souche importée en Allemagne, la progression vers le Sud-Ouest aurait atteint un parcours de plus de 1 800 km. Sinon il faudrait envisager la possibilité d'un nouveau foyer introduit accidentellement par des paquebots venant d'Orient et ayant fait escale à Bordeaux, La Rochelle ou Rochefort.

Nous n'avons encore aucune documentation à ce sujet sur les estuaires situés entre la Seine et la Gironde mais il est intéressant et utile de signaler dès maintenant la présence, sur notre côte Sud-Ouest, de ce Crustacé.

Les progrès de cette invasion sont inquiétants car ces animaux remontent loin le cours des fleuves, rivières et canaux et, éminemment fouisseurs, ils creusent, dans les parois verticales des berges, des galeries profondes de 20 à 80 cm et larges de 2 à 12 cm suivant la dimension des crabes qui y logent. Ces galeries sont parfois en nombre considérable, jusqu'à une trentaine au mètre carré. D'autre part, indépendamment du préjudice porté aux poissons en raréfiant considérablement leur nourriture, les crabes chinois rendent la pêche difficile car ils endommagent sérieusement les filets, et les amorces des lignes de fond sont détruites.

ENTOMOLOGIE. — *Sur les relations entre la ponte d'*Acanthoscelides obsoletus *Say dans la nature et les stades phénologiques de* Phaseolus vulgaris *Linné.* Note de MM. **Vincent Labeyrie** et **Pierre Maison**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans la nature, *Acanthocelides obsoletus* pond dans les gousses de haricots. Sa ponte est précédée de la perforation de la gousse par les mandibules de l'Insecte; puis les œufs sont introduits dans la cavité carpellaire ([1]). Rappelons à ce sujet qu'après la chute des pétales, l'évolution des gousses du haricot passe par trois stades principaux que l'on peut dénommer : Grossissement (G), Flétrissement (F), Maturité (M).

Or la répartition de 111 perforations examinées au cours du mois d'août 1952, dans des gousses de haricots récoltées à Pont-de-la-Maye (Gironde), en fonction de ces stades phénologiques, était la suivante :

Stades phénologiques des gousses.	Nombre de perforations.	Pourcentages.
G	27	24,4
F	14	12,6
M	70	63

63 % des orifices sont donc pratiqués dans des gousses sèches ne présentant plus aucune qualité nutritive, 13 % dans des gousses en voie de dessiccation, c'est-à-dire dans des tissus déjà en grande partie morts. Quant aux perforations effectuées dans les gousses turgescentes (24 %), elles sont localisées dans une zone très riche en fibres. Ces forages ne paraissent donc nullement liés à une recherche alimentaire et font effectivement partie de l'acte de ponte.

La perforation de la gousse étant pratiquée, la femelle y introduit sa pseudotarière. Toutefois cette introduction n'étant pas toujours suivie d'une émission d'œufs, il était intéressant d'examiner la fréquence de cette dernière en fonction des stades phénologiques des gousses. Les résultats ont été les suivants :

Stades.	Pourcentage de pontes par rapport aux perforations effectuées (%).	Pourcentage par rapport au nombre total de pontes (%).
G	0	0
F	14	3,2
M	87	96,8

([1]) L. Vasiliev, *A. obsoletus* Say dans la Nature en Abkhasie (Plant Pr. 1935 Leningrad).
([2]) M. Hafez, *Parasitology G. B.*, 40, nos 3-4, 1950.

Ainsi l'introduction de la pseudo-tarière dans les gousses turgescentes n'est jamais suivie d'émission d'œufs, alors que dans les gousses sèches cette pénétration est presque toujours accompagnée de ponte. Plus encore que pour la perforation des gousses, l'émission d'œufs paraît donc étroitement liée au stade phénologique du Haricot.

Or l'achèvement de l'orifice est toujours suivi de l'introduction de l'abdomen. Le réflexe qui provoque la pénétration de la pseudo-tarière ne déclenche donc pas obligatoirement l'émission d'œufs.

Le processus de ponte comprend ainsi deux actes physiologiques distincts : perforation de la gousse et pénétration de l'abdomen, d'une part; émission des œufs, d'autre part.

Lorsque la gousse est turgescente (stade G), la cavité carpellaire est saturée de vapeur d'eau. A maturité (stade M), l'hygrométrie de la cavité carpellaire est fonction de l'air ambiant.

L'évolution de la teneur en eau de la gousse et des grains indiquée ci-dessous peut d'ailleurs nous donner une idée de celle de la cavité carpellaire.

Grains.		Gousses.	
Stade.	teneur en eau (%).	Stade.	teneur en eau (%).
G	61,8	G	83,6
F	50,1	F	70,7
M	28,1	M	4,3

Ainsi la déshydratation est-elle pratiquement terminée à la fin du stade F. La teneur en eau des grains évolue peu par la suite, leurs échanges gazeux devenant très faibles, et dès ce moment, les gousses proprement dites ne contiennent plus d'eau. La tension en vapeur d'eau de la cavité carpellaire n'est donc plus fonction que de celle de l'air ambiant. Or la ponte n'a lieu que par temps ensoleillé, lorsque la température sous abri est supérieure à 20° C, c'est-à-dire lorsque l'humidité relative de l'air est de 50 % environ. La presque totalité des œufs (97 %) étant déposée à ce stade phénologique, nous pouvons donc envisager, dans ces conditions, une relation entre l'émission des œufs et la tension en vapeur d'eau de la cavité carpellaire.

Cette liaison implique la présence de terminaisons sensorielles sensibles à ce facteur, localisées sur les derniers segments de l'abdomen, et provoquant l'inhibition de la ponte lorsque la teneur en vapeur d'eau de la cavité carpellaire dépasse un certain seuil. La localisation de tels hygro-récepteurs a déjà été mise en évidence sur la paroi abdominale d'autres Insectes ([2]), mais chez *Acanthoscelides obsoletus* leur importance serait comparable à celle des chimio-récepteurs de la tarière des Hyménoptères parasites ([3]).

([3]) V. G. Dethier, *Journal of Exp. Zool.*, 105, n° 2, 1947.

Cette sélection du lieu de la ponte au moment même de l'émission des œufs grâce à la pseudo-tarière des Bruches, ne se produit pas dans les greniers où les pontes les plus abondantes sont observées à 90 % d'humidité relative ([4]). L'émission des œufs n'y est d'ailleurs précédée d'aucune perforation préalable, leur position, en relation avec un thigmotactisme particulier, impliquant seulement la présence de certaines terminaisons tactiles sur l'abdomen.

Il est remarquable de constater que malgré la perte de ce processus de ponte précis lors de leur séjour dans les greniers, les femelles d'*A. obsoletus* reprennent à nouveau ce comportement dès qu'elles sont dans la Nature, c'est-à-dire environ toutes les 3 ou 4 générations sous nos climats.

CÉCIDOLOGIE. — *Les étapes cécidogènes de* Neuroterus Quercus-baccarum L. ♀ ♂ *et les relations entre le parasite et l'hôte dans les tout premiers stades.* Note (*) de M. **Jean Meyer**, présentée par M. Louis Blaringhem.

La création de la cavité larvaire de *N. Quercus-baccarum* ♀ ♂ s'opère par le mode lysigène comme celle de *N. numismalis* ♀ ♂. Mais le stade de *N. numismalis* est dépassé par l'hyperplasie causant la baie. La lyse débute sous l'action de la séreuse embryonnaire appliquée sur la surface de l'épiderme affecté, alors que l'appareil buccal reste à distance de ce dernier.

Les observations de Beyerinck ([1]) concernant la cécidogenèse de la galle printanière bacciforme causée par *Neuroterus Quercus-baccarum* L. ♀ ♂ sur la feuille de chêne, ont été l'objet des critiques de Weidel ([2]). Contrairement à Beyerinck, qui croyait que la cavité larvaire se créait par simple inhibition de croissance sous l'œuf et poussée de lèvres enveloppantes, Weidel admettait la formation préliminaire, par mode lysigène, d'une cavité dans laquelle s'enfonçait ultérieurement la larve. Weidel, cependant, n'avait pas travaillé sur le même matériel que Beyerinck, mais sur *Neuroterus numismalis* Fourc. ♀ ♂; dont la galle en pustule est morphologiquement très différente de celle de *N. Quercus-baccarum* L. ♀ ♂. Aucune vérification n'était encore venue confirmer le raisonnement par analogie de Weidel, dont la conclusion était généralement admise sans discussion. Mes recherches sur *Neuroterus Quercus-baccarum* L. ♀ ♂ combleront cette lacune et confirment en gros l'hypothèse de Weidel;

1. *Les phases cécidogènes.* — Les étapes de la cécidogenèse, qui ont pu être suivies par la méthode d'élevage, peuvent se résumer ainsi :

---

(4) H. Menusan, *J. Econ. Ent.*, 28, n° 2, 1935.

(*) Séance du 3 mai 1954.

(1) *Natuurk. Verh. der Koninkl. Akademie*, Dell, 22, 1882, p. 1-198.

(2) *Flora*, N. F., 1911, p. 279-334.

1° les premiers symptômes de lyse peuvent être constatés sous l'œuf vers le huitième jour qui suit la ponte. L'œuf est encore, à ce stade, appliqué par une de ses faces sur une certaine étendue de l'épiderme végétal.

2° Une cavité lysigène se creuse sous le parasite. Pendant tout ce phénomène de creusement qui dure jusque vers le quatorzième jour, le parasite, appuyé sur les rebords de la cavité, reste à l'extérieur de cette dernière. Les tissus latéraux à la cavité prolifèrent et accentuent ainsi sa profondeur. Cytologiquement, le plastème cécidien présente des caractères d'indifférenciation relative, constatables même au niveau des tissus non encore affectés par l'hyperplasie (hypertrophie nucléolaire, indifférenciation plastidale, fragmentation vacuolaire).

3° Vers le quatorzième jour, la larve s'enfonce dans la cavité.

4° Après l'enfouissement de la larve dans sa cavité, il s'effectue une hyperplasie généralisée donnant lieu à la formation de la baie. En même temps apparaissent les différenciations nourricières de la galle adulte, dont j'ai déjà étudié l'évolution cytologique dans une Note antérieure ([3]).

Jusqu'à l'enfoncement de la larve dans sa cavité, la réaction des tissus végétaux correspond en gros à celle décrite par Weidel pour *N. numismalis*, mais le stade en pustule de ce dernier est dépassé dans le cas de *N. Quercus baccarum* par l'hyperplasie amenant à la formation de la baie.

2. *Observations sur les relations entre le parasite et son hôte dans les tout premiers stades.* — Mes études sur les premiers stades de l'action cécidogène m'ont permis de faire quelques observations importantes sur les relations entre le parasite et le végétal antérieures à la disparition de l'épiderme de ce dernier. Malgré de nombreuses observations, il ne m'est jamais arrivé de trouver les pièces buccales du parasite fixées dans une cellule épidermique, comme l'a observé une unique fois Weidel pour *N. numismalis*. Au contraire, les œufs du parasite sont appliqués sur une surface assez étendue de l'épiderme végétal, auquel ils sont accolés par l'intermédiaire d'une enveloppe correspondant, selon toute vraisemblance, à la séreuse embryonnaire. Dans la seule préparation me permettant de distinguer nettement les pièces buccales, celles-ci étaient latérales et à grande distance au-dessus de la surface foliaire, sur laquelle était appliquée la séreuse. Cette dernière prend à ce niveau l'aspect d'un feuillet pavimenteux fortement épaissi, et qui paraît percé de pores entre ses éléments.

Tout porte à croire que c'est au niveau de cette séreuse que se produisent les échanges entre parasite et végétal. L'observation cytologique de coupes fixées au Regaud apporte en effet les arguments suivants :

1° Accumulation dans la séreuse, entre cette dernière et l'épiderme végétal ainsi que dans certaines cellules de cet épiderme sous le parasite, d'une sub-

([3]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1066.

stance acidophile (rouge à la coloration de Volkonsky). Cette substance s'accumule en particulier entre le parasite et le végétal en certains points où la séreuse paraît soulevée en ventouse.

2° Présence au niveau de la séreuse de nombreuses vacuoles qui s'ouvrent indifféremment vers le végétal ou vers l'intérieur du parasite. Dans un cas j'ai nettement pu observer la présence d'une substance de nature et d'origine difficiles à définir, partiellement incluse dans l'ostiole vacuolaire s'ouvrant vers le végétal.

3° La présence fréquente en face des pores de cônes d'aspiration formés par la membrane épidermique externe.

En dehors même de la présence de cellules remplies de gouttelettes rouges au Volkonsky, le reste de l'épiderme sous-jacent au parasite présente déjà certains symptômes, qu'il me paraît justifié de considérer comme préparatoire à la lyse.

En effet, dans les nombreux cas observés, l'épiderme végétal sous-jacent à la séreuse ne présente aucune des réactions métaplasiantes vers l'activation nourricière si caractéristique de certains jeunes stades cécidogènes. Le nucléole normalement hypertrophié dans les jeunes plastèmes nourriciers ([4]) tend souvent au contraire à diminuer de taille et même à disparaître dans l'épiderme, qui prend un aspect déprimé sous le parasite par rapport aux cellules latérales qui commencent à s'hypertrophier. Ces premiers symptômes préparatoires à la lyse de l'épiderme paraissent émaner de l'activité de la séreuse qui le surplombe, alors que l'appareil buccal, éloigné de la surface foliaire, ne jouerait aucun rôle mécanique, du moins aux stades que j'ai pu observer.

BIOLOGIE. — *Sur le déterminisme des formes minéralogiques du calcaire chez les animaux et chez les végétaux.* Note de Mlle **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Charles Jacob.

La calcite, l'aragonite et le calcaire amorphe existent chez les êtres vivants; l'apparition de l'une ou l'autre forme semble liée aux possibilités de sursaturation du milieu de précipitation; le degré de sursaturation atteint dépend lui-même de la rapidité de diffusion des ions, de la structure organique du milieu et du métabolisme de l'individu.

Le carbonate de calcium existe sous quatre formes, une forme colloïdale et trois formes cristallines anhydres : la vatérite, l'aragonite et la calcite. Chacune de ces variétés a ses caractéristiques cristallographiques propres, bien définies, et l'étude de quantités extrêmement faibles de substance, à l'aide des rayons X ou des rayons infrarouges, permet de les identifier sans aucune ambiguïté. Dans certaines conditions même, il est possible de détecter des quantités très faibles (de l'ordre du pour-cent) de l'une des variétés dans l'autre.

([4]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1333.

Les êtres vivants sont grands producteurs de calcaire, qui constitue parfois la majeure partie de leurs squelettes, internes ou externes, ainsi que des granulations ou spicules intra ou extracellulaires. L'étude d'un grand nombre de ces précipitations m'a montré que l'on y retrouve du calcaire amorphe, de l'aragonite et de la calcite, aussi bien chez les végétaux que chez les animaux. La vatérite, si elle peut théoriquement se former, ne persiste pas, car les rayons X et les rayons infrarouges ne l'ont mise en évidence dans aucun des cas étudiés.

Un fait est caractéristique et connu depuis longtemps : *la variété de calcaire précipitée est spécifique.* Le problème du déterminisme des formes minéralogiques du calcaire a déjà été attaqué par de nombreux auteurs, et en particulier par M. Prenant. Beaucoup de facteurs interviennent, internes ou externes, dépendant du milieu ou de l'organisme lui-même. Des tableaux de répartition des diverses formes de calcaire chez les êtres vivants, ainsi que de nombreuses expériences de diffusion, m'ont montré que tous ces facteurs pouvaient être groupés autour de trois centres et que l'apparition de telle ou telle variété de calcaire à l'exclusion de telle autre était susceptible de s'expliquer par une loi physicochimique simple, à savoir une mise en contact lente, ou plus ou moins rapide ou massive, des ions CO_3 et Ca, aboutissant à des degrés de sursaturation divers [1] : en effet, chaque variété ne peut apparaître que si le milieu est sursaturé en cette variété; la vitesse de diffusion des ions et les rapports de solubilité jouent donc au premier chef. A côté de ce facteur physicochimique se place un facteur de structure biologique : le « milieu » [2] dans lequel précipite le calcaire peut être plus ou moins dense ou compact ou poreux, et il favorise ou inhibe une diffusion rapide des ions CO_3 et Ca (ou bien une dissociation du bicarbonate de calcium ou d'un complexe bicarbonaté). Un troisième facteur, de fonctionnement, intervient également : le métabolisme, normal ou pathologique.

Ce n'est peut-être qu'en modifiant — ou en modulant — l'un quelconque de ces trois facteurs qu'interviennent le pH, la tension en CO_2, les ions étrangers, les enzymes, etc.

Si la variété de calcaire et l'allure de la cristallisation sont spécifiques, c'est parce que la précipitation est conditionnée par une certaine structure, elle-même spécifique, qui, avec l'ensemble des réactions constituant le métabolisme, permet ou inhibe une diffusion rapide des ions, aboutissant à un degré déterminé de sursaturation. Si la diffusion des ions CO_3

---

(1) Les détails concernant la répartition des calcaires, les expériences de diffusion et les caractètres propres de chaque variété paraîtront dans les *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 15, 1954.

(2) Cytoplasme ou liquides intracellulaires, trame cellulosique, matrice protéique, mucilage, ..., eau, ou même air.

et Ca, ou la dissociation du bicarbonate, sont lentes (ou si le milieu de précipitation est renouvelé), les concentrations locales sont faibles, il n'y a jamais sursaturation en calcite et c'est cette dernière qui précipite (cas des plantes supérieures aquatiques et de la plupart des spicules animaux). Si la diffusion est plus rapide et si les concentrations locales permettent d'atteindre tout de suite la sursaturation en aragonite, c'est l'aragonite qui précipite (cas des Algues aragonitiques et des cristaux de la tunique des Didemnidés). Et si la diffusion est très rapide, il y a « prise » en masse et précipitation de calcaire amorphe, l'apparition et la persistance de ce dernier étant favorisées par la présence de phosphates ou de silicates de Ca qui peuvent coprécipiter (cas des cystolithes ou des spicules d'Opisthobranches). D'ailleurs, si le carbonate colloïdal existe en tant que tel dans l'organisme vivant, il cristallise en calcite dès la mort de ce dernier, ou lorsqu'il est rejeté à l'extérieur. Quant à l'aragonite, elle est métastable dans les conditions ordinaires et sa transformation, infiniment lente, n'est pas appréciable à l'échelle du vivant, d'où la coexistence possible des différentes formes de CO_3Ca dans un même organisme.

Ainsi, l'apparition et la conservation des diverses variétés de carbonate de calcium pourraient s'expliquer assez simplement, d'autant plus que l'hypothèse émise cadre avec un grand nombre de faits concrets actuellement bien connus.

RADIOBIOLOGIE. — *Sur la radiosensibilité du Rat adulte en hypothermie.* Note de MM. **François Baclesse** et **Maurice Marois**, présentée par M. Robert Courrier.

L'hypothermie provoquée par l'administration de chlorpromazine associée au refroidissement augmente la résistance aux rayons X du Rat mâle adulte. Cette modification de la radiosensibilité n'est pas due à la molécule chimique de chlorpromazine mais à l'abaissement de la température corporelle.

L'action des rayons X sur les animaux irradiés en hypothermie a fait l'objet de nombreuses recherches. Une étude conduite chez un Poïkilotherme, la Grenouille, n'a pas montré de différence de radiosensibilité chez les sujets dont la température corporelle était de 1, 5, 12, 23, 32° C au moment de l'irradiation (1). Des expériences sur des animaux irradiés en hibernation [marmottes (2) *citellus tridecemlineatus* (3)] ont abouti à des conclusions semblables. Chez les Mammifères homéothermes, les premiers travaux portent sur des animaux nouveau-

(1) H. M. Patt et M. N. Swift, *Amer. J. Physiol.*, 155, 1948, p. 388-393.
(2) F. Smith et M. M. Grenan, *Science*, 113, 1951, p. 686-688.
(3) F. Doull, F. Petersen et K. P. Du Bois, *Federation Proc.*, 2, 1952, p. 340.

nés qui ne règlent pas encore leur température ([4]). Lacassagne a montré, en 1942 ([5]), que des souriceaux refroidis résistent à des doses mortelles de rayons X; cette réaction semble subordonnée aux processus d'oxydation : l'asphyxie par confinement en atmosphère d'azote ou de CO_2 confère aussi aux souriceaux une radiorésistance. J. B. Storer et L. H. Hempelmann [1952 ([6])] ont confirmé chez la Souris nouveau-née les travaux de Lacassagne : l'hypothermie au moment de l'irradiation diminue la radiosensibilité si la température rectale est inférieure à 9° C. Chez l'adulte, Storer et Hempelmann forcent les mécanismes de thermo-régulation en refroidissant des souris anesthésiées : dans ce cas, une hypothermie à 26° (20-29°) ne modifie pas la radiosensibilité.

Nous avons repris l'étude de ces problèmes chez des rats mâles de 100 à 300 g, en hypothermie au moment de l'administration des rayons X. Les conditions d'irradiation sont les suivantes : tension : 180 kV, Intensité : 10 mA — Feu nu ; la distance foyer-peau est de 44 ou de 75 cm ; la quantité de rayons reçue est appréciée à l'aide d'un dosimètre ; elle est de 600, 700 ou 750 r selon les expériences.

1° Vingt animaux sont soumis à un injection sous-cutanée de 1 mg par 100 g de chlorpromazine (Chloro-3-(Diméthylamino 3′ propyl)-10 phénothiazine), 45 minutes avant le refroidissement. Celui-ci est obtenu grâce à la technique de J. Giaja ([7]) : les animaux sont confinés chacun pendant deux heures dans un bocal de trois litres placé dans un réfrigérateur à 0° C. A la sortie, les rats sont en hypothermie (20° en moyenne). Dans la demi-heure qui suit, ils sont irradiés à l'air libre, à la température du laboratoire. La température rectale est mesurée immédiatement avant et après l'irradiation. Chez vingt rats injectés, appartenant à trois séries, la moyenne de ces températures est respectivement au début et à la fin de l'expérience : de 17°,2 (16-19°) et 16° (15-17°,5), de 17°,8 (17-18°,5) et 18°,3 (18-19°) et de 24°,4 (19,5-28°) et 26°,6 (22-30°).

On compte 18 survivants sur 20 le 19e jour, 16 le 30e et 14 le 60e jour. Sur 21 témoins irradiés, non refroidis, 19 sont morts entre le 6e et le 19e jour, les deux autres sont encore vivants le 60e jour. Ainsi, l'hypothermie a augmenté la survie et diminué la mortalité.

2° La chlorpromazine administrée aux mêmes doses chez des animaux laissés à la température du laboratoire au lieu d'être placés au réfrigérateur, provoque

---

([4]) T. C. Evans, W. A. Robbie, J. P. Goodrich et J. C. Slaughter, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 46, 1941, p. 661-664.

([5]) A. Lacassagne, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 231.

([6]) *Amer. J. Physiol.*, 171, 1952, p, 341-348.

([7]) *Biologie Médicale*, 42, 1953, p. 545-580.

une hypothermie modérée (32 à 34°); dans ce cas, la radiosensibilité n'est ni diminuée ni augmentée (étude de 24 rats injectés et de 18 rats témoins).

3° Des animaux refroidis par la seule technique de Giaja sans injection préalable de chlorpromazine subissent un abaissement important de leur température, mais, à la différence des sujets injectés, celle-ci remonte rapidement si les rats ne sont pas placés sur un tapis de glace. 45 rats appartenant à 6 séries expérimentales, irradiés dans ces conditions d'hypothermie, présentent par rapport aux 44 témoins non refroidis, une remarquable radio-résistance. La température rectale moyenne est respectivement au début et à la fin des 6 irradiations : de 23° (21-24°) et 23° (18,5-23°,5), de 23°,7 (16-31°,5) et 24°,4 (17,5-31°,5) de 24°,3 (19-29°) et 25°,4 (13-35°) de 26° (22-29°) et 34°,1 (29,5-38°), de 27°,5 (19-34°) et 24°,9 (18,5-30°) et de 30° (24-36°) et 29°,3 (26-34°,5). On compte 41 survivants le 19e jour sur 45 refroidis, 38 survivants le 30e jour, et 37 le 60e jour. Dès le 19e jour, il ne subsiste plus que 7 animaux sur 44 témoins non refroidis; ces 7 animaux survivent encore le 60e jour. Ainsi, c'est l'hypothermie et non la molécule chimique de chlorpromazine qui a augmenté la radio-résistance.

4° Parmi les mécanismes de cette protection on pourrait invoquer les processus de défense mis en œuvre par l'organisme contre le froid. Des rats de 125 g refroidis à 24° (22,5-27°) par la seule technique de Giaja retrouvent leur température de 37° en 85 mn environ; ils reçoivent alors immédiatement une dose de 700 r; mais ils présentent une radio-sensibilité semblable à celle des témoins qui n'ont pas été soumis à la même épreuve, alors que, dans la même série, les animaux en hypothermie au moment de l'irradiation, sont tous encore vivants le 60e jour.

5° Voici enfin trois remarques :

a. Il existe de légères différences de radiosensibilité d'une expérience à l'autre. C'est pourquoi nous avons étudié les réactions de nos animaux par rapport à des témoins strictement comparables, irradiés le même jour.

b. L'hypothermie ne doit pas augmenter considérablement le seuil des doses léthales de rayons X. En effet, dans une de nos séries nous avons refroidi par injection de chlorpromazine et séjour dans un réfrigérateur, six animaux (poids moyen 133 g) à 17° et sept animaux (poids moyen 131 g) à 27°. La réponse à une irradiation de 600 r n'a pas été modifiée : tous les rats sont morts entre le 16e et le 26e jour ; les sept témoins non refroidis (poids moyen 133 g) sont morts entre le 14e et le 23e jour.

c. Dans cette zone étroite des doses de rayons X qui marque la frontière entre la léthalité et la survie, une hypothermie à 33-34° au moment de l'irradiation est insuffisante : la radio-résistance n'apparaît qu'à des températures corporelles inférieures à 31° C environ.

GÉNÉTIQUE ÉVOLUTIVE. — *Sélection naturelle et fluctuation génétique.* Note de M. **Georges Teissier**, présentée par M. Louis Fage.

Lorsque, dans une population où plusieurs gènes sont à l'état hétérozygote, les valeurs sélectives des divers génotypes dépendent de leurs fréquences, le jeu de la sélection naturelle peut transformer en fluctuations longuement prolongées de nombreux systèmes géniques, une perturbation fortuite de l'équilibre d'un seul couple d'allèles.

Il est bien établi aujourd'hui que, dans toutes les populations naturelles, un certain nombre de gènes sont représentés en permanence par plusieurs allèles et que deux populations de la même espèce diffèrent généralement par la fréquence de certains de ces allèles. Il a été constaté également que la structure génique de certaines populations peut varier au cours du temps dans d'assez larges limites, soit de façon plus ou moins cyclique, soit irrégulièrement.

Deux conceptions théoriques se sont opposées à ce propos. Pour la première, des variations imprévisibles des conditions de milieu changeraient, d'une génération à la suivante et d'une station à l'autre, les valeurs sélectives des génotypes en présence et déplaceraient par là même les équilibres géniques correspondants. Pour la seconde, la cause principale de la variabilité serait une « dérive génique », conséquence du caractère essentiellement aléatoire du choix des gamètes destinés à former les générations nouvelles. Ces deux mécanismes, agissant séparément ou conjointement, suffisent vraisemblablement à rendre compte de beaucoup des faits observés, mais il est des populations parmi les mieux connues, dont l'évolution requiert certainement une autre explication.

On sait, en particulier, que dans les populations de Drosophiles entretenues au laboratoire, la fréquence de certains mutants peut rester sensiblement constante pendant plusieurs dizaines de générations, mais que, si l'expérience est poursuivie assez longtemps, cette fréquence présente normalement une succession de périodes de stabilité, de croissance et de décroissance, les niveaux atteints successivement pouvant être très différents les uns des autres. Ces variations, imprévues et rapides, qui donnent à l'évolution de chacune des populations étudiées des caractères propres, ne peuvent être expliquées entièrement, ni par des variations inapparentes des conditions de milieu, ni par une dérive génique. J'ai déjà suggéré qu'elles pouvaient être une conséquence de variations des valeurs sélectives des génotypes dans lesquels les mutants étudiés et leurs allèles normaux sont engagés, ces variations étant elles-mêmes corrélatives de changements survenus dans des systèmes d'allèles autres que ceux sur

lesquels porte l'observation (¹). Cette hypothèse, qu'autorisent un certain nombre de constatations expérimentales, peut être utilement précisée par une extension au cas de plusieurs gènes, des remarques présentées récemment sur les conditions d'équilibre d'un couple d'allèles (²).

L'étude est facile dans le cas de deux gènes représentés chacun par deux allèles A et *a*, B et *b*. Si l'on admet, comme on le fait classiquement, que les valeurs sélectives des génotypes en présence restent constantes, l'état final homozygote ou hétérozygote est atteint asymptotiquement, les écarts à la position d'équilibre allant constamment en décroissant. Il peut en être de même, si l'on suppose que les valeurs sélectives dépendent de la fréquence des génotypes en présence, mais il peut aussi arriver, dans cette hypothèse, que l'état final soit atteint par une succession d'oscillations lentement amorties. Les deux éventualités sont compatibles avec les situations génétiques les plus diverses et peuvent, par exemple, se réaliser également dans un des cas les plus classiques et les plus simples, celui de la dominance complète de A et de B. L'évolution spontanée d'une telle population ne peut conduire qu'à un état homozygote, si les valeurs sélectives restent constantes, mais, si l'on admet que ces paramètres peuvent varier avec les fréquences des différents génotypes, l'état final peut laisser en présence A et *a*, B et *b*. Il est facile de trouver des lois de dépendance très plausibles, correspondant, les unes à des équilibres asymptotiques, les autres à des états stationnaires atteints après une longue série d'oscillations amorties. Il peut même se faire, dans des cas exceptionnels, que les oscillations ne s'amortissent pas et que, en théorie au moins, la population ne puisse jamais atteindre un état stable.

On remarquera l'étroite analogie de ces faits et de ceux qu'a établis Vito Volterra dans son étude théorique des associations biologiques, pour le cas de deux espèces, et l'on sait que ses conclusions s'étendent, pour l'essentiel, à des groupements comportant un nombre quelconque d'espèces. Une extension analogue est possible dans le cas qui nous occupe.

Les oscillations qui peuvent ainsi se produire, par le jeu même de la sélection naturelle, ne persistent indéfiniment que dans des cas très peu probables et ne pourraient suffire à entretenir la fluctuation génique dans une population qui ne serait soumise à aucune autre cause de variation. Mais il n'existe aucune population où les forces sélectives puissent rester immuables ni dans lesquelles une dérive génique ne puisse se produire localement, aucune non plus où des mutations très diverses n'apparaissent à chaque génération. Le mécanisme qui vient d'être invoqué

(¹) G. Teissier, *Comptes rendus* 224, 1947, p. 1788; *XIVᵉ Congrès International de Zoologie*, 1953 (à l'impression).

(²) G. Teissier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 621.

pourrait amplifier et diversifier ces écarts en transformant en fluctuations longuement prolongées de nombreux systèmes géniques, une perturbation fortuite de l'équilibre d'un seul couple d'allèles.

Il n'est donc pas impossible que la sélection naturelle puisse à la fois assurer le maintien de la diversité génétique des populations naturelles et donner à ce polymorphisme son caractère essentiellement mouvant.

MICROBIOLOGIE. — *Études sur la toxine α de* Staphylococcus pyogenes. *Rapports entre croissance et toxinogénèse.* Note (*) de MM. **Raymond Mangalo, Jean Pillet** et **Marcel Raynaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En culture agitée, la toxine α de *Staphylococcus pyogenes* n'apparaît pas dans le milieu dès le début de la phase exponentielle, mais avec un retard sur la croissance bactérienne correspondant à trois divisions cellulaires environ. Par culture agitée en atmosphère d'air contenant 20 % de CO_2, on peut obtenir en 24 h un taux élevé de toxine (10 doses combinées hémolytiques par millilitre).

L'étude des rapports entre croissance et toxinogénèse présente un intérêt général aussi bien pour la rationalisation de la production des toxines que pour l'examen de la répartition de ces substances particulières entre les corps microbiens et le milieu de culture. Les résultats obtenus dans le cas de la toxine tétanique ([1]), ([2]) et de la toxine diphtérique ([3]) nous ont incités à effectuer une étude similaire pour la toxine α de *Staphylococcus pyogenes*. Nous avons employé la souche Wood 46 et le milieu A ([4]). L'agitation a été réalisée par l'emploi de tubes en T ([5]) ou de l'appareil mis au point par J. Monod ([6]) pour la culture continue et utilisé après modification de détails comme simple « ballon tournant ». Ce dispositif modifié permet facilement l'insufflation continue d'un mélange gazeux de composition définie. La croissance a été mesurée par détermination de la densité optique au photomètre de Klett-Summerson avec l'écran 540, et dans la zone où l'observation permet de constater la proportionnalité entre la densité optique et le taux d'azote bactérien. La concentration de toxine α a été appréciée par la détermination de la

(*) Séance du 3 mai 1954.

([1]) M. Raynaud, *C. R. VIe Cong. Intern. Microb.*, 2, 1953, p. 279 (communic. n° 590).

([2]) M. Raynaud, A. Turpin, R. Mangalo et B. Bizzini, *Ann. Inst. Pasteur*, 1954 (sous presse).

([3]) M. Raynaud et R. Mangalo, *C. R. VIe Cong. Intern. Microb.*, 1, 1953, p. 376 (communic. n° 255).

([4]) J. Pillet, P. Mercier et B. Orta, *Ann. Inst. Pasteur*, 81, 1951, p. 224.

([5]) J. Monod, G. Cohen-Bazire et M. Cohn, *Bioch. et Biophy. Acta*, 7, 1951, p. 585.

([6]) *Ann. Inst. Pasteur*, 79, 1950, p. 390.

dose minimum hémolytique (⁷), de la dose combinée hémolytique (Lh) (⁸) et du taux de floculation. Le sérum floculant est un sérum de cheval préparé par nos soins.

La figure 1 montre les résultats obtenus sur le milieu indiqué, à 35°, en présence d'air non enrichi en CO_2 et la figure 2 correspond à une expérience réalisée en présence du mélange air plus 20 % de CO_2.

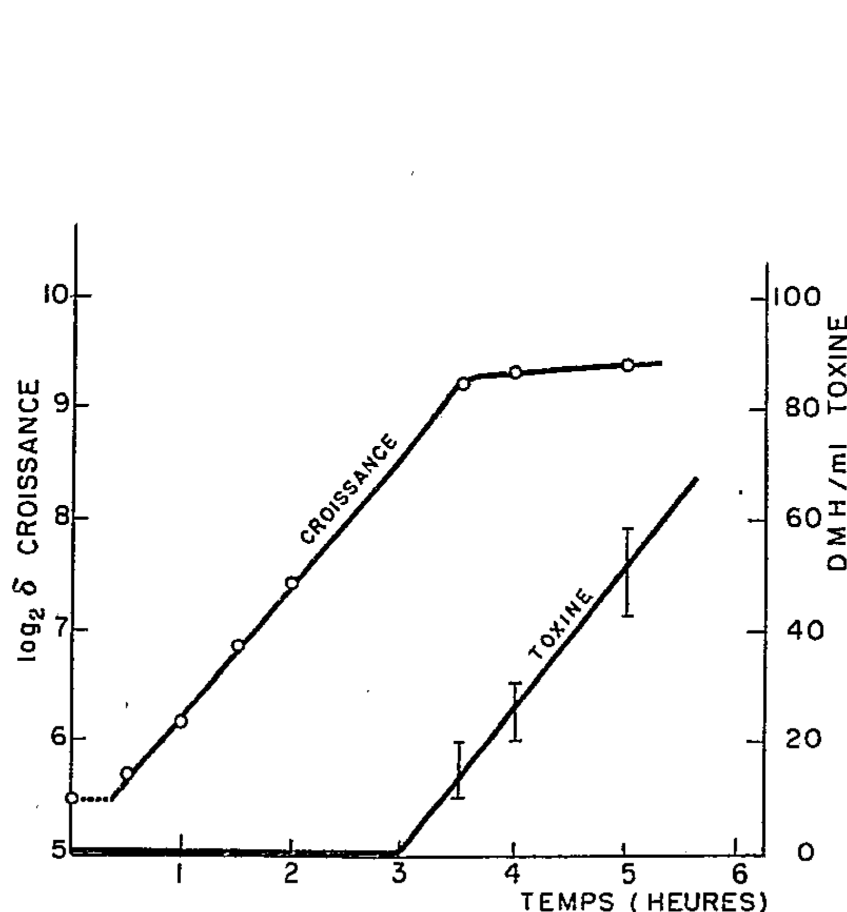


Fig. 1.

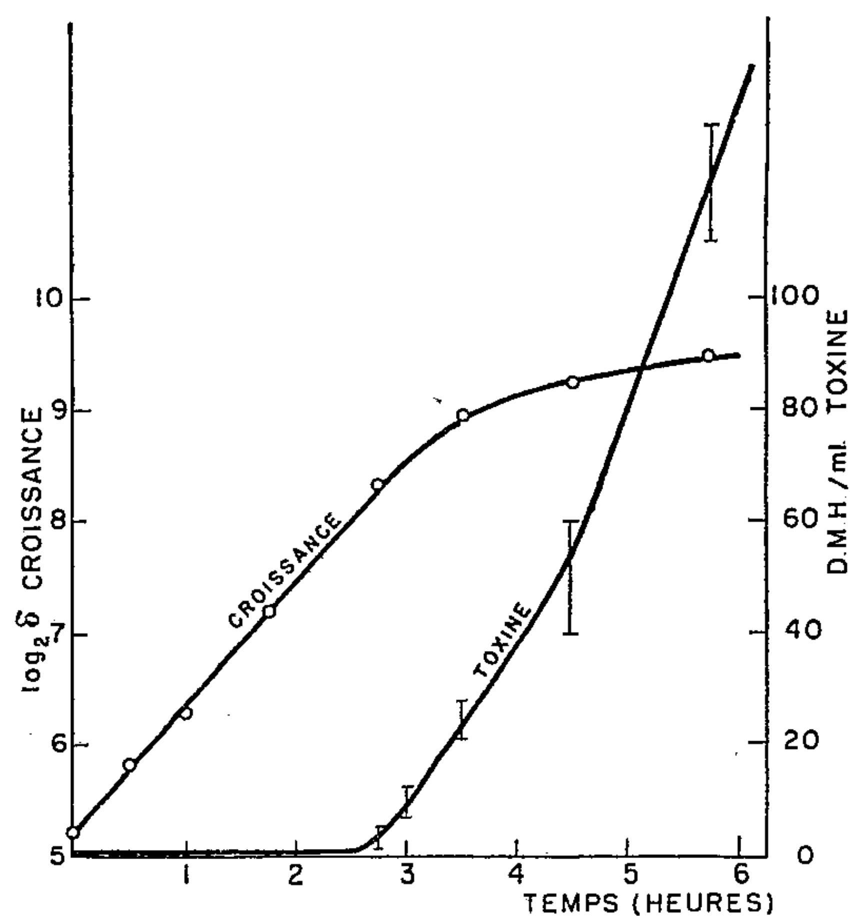


Fig. 2

La toxine n'apparaît dans le milieu qu'au bout de 3 h. Le temps de génération étant de 50 à 55 mn, ce retard correspond à trois divisions bactériennes environ. Le taux de toxine dans le milieu continue à augmenter après la fin de la croissance exponentielle. Diverses hypothèses peuvent être formulées pour rendre compte de ce type particulier de rapport entre croissance et toxinogénèse :

1° La toxine est contenue à concentrations très élevées dans les corps microbiens. Nous avons cherché pour vérifier cette hypothèse à extraire la toxine α des corps microbiens prélevés à diverses phases de la croissance. Nous avons essayé les ultrasons, l'action des solutions hypertoniques, l'autolyse spontanée en présence de pénicilline, etc. Les résultats ont été négatifs. Ces résultats négatifs, quoique n'étant pas en faveur de cette première hypothèse ne suffisent pas à l'éliminer, car on sait combien il peut être parfois difficile d'extraire des cellules bactériennes certains de leurs constituants.

(⁷) A. Turpin, E. H. Relyved, J. Pillet et M. Raynaud, *Soc. Fr. Microb.*, 6 mai, 1954; *Ann. Inst. Pasteur*, (sous presse).

(⁸) C. E. Dolman et J. S. Kitching, *J. Path. et Bact.*, 41, 1935, p. 137; P. Nélis, *Revue d'Immunologie*, 1, 1935, p. 152.

2° La toxine est sécrétée sous forme d'une protoxine inactive qui n'est transformée que progressivement en toxine.

3° La concentration endocellulaire de la toxine est vraiment faible ([2]), la toxine étant sécrétée dans le milieu aussitôt après sa formation. Dans ce cas, les courbes de toxinogénèse dans le milieu reflètent bien la cinétique de la synthèse de la toxine α. Les rapports entre la masse de substance vivante formée et la quantité de toxine staphylococcique α synthétisée ne sont pas aussi simples que dans le cas de la β-galactosidase d'*Escherichia coli* ([9]) et dans celui de la toxine diphtérique ([3]).

Cette dernière interprétation se rapproche de celle que propose Rogers ([10]) pour la formation de la hyaluronidase et de la coagulase par le même germe.

IMMUNOLOGIE. — *Sur la gélification de sérums normaux ou d'immunsérums sous l'influence du salicylate de sodium et de corps divers.* Note (*) de M. **Albert Delaunay** et de Mme **Catherine de Roquefeuil**, transmise par M. Gaston Ramon.

L'un de nous a montré, au cours d'un travail précédent ([1]), que du sérum de Cheval traité dans des conditions convenables par le salicylate de sodium perd son pouvoir déchaînant chez des animaux sensibilisés au sérum normal. Cette observation nous a incités à rechercher quelles modifications d'ordre physique, chimique ou immunologique, le salicylate était à même de faire subir à un sérum. Nous voudrions présenter ici ce que nous avons vu principalement sur le plan physique.

1. Des *sérums de chevaux normaux*, non dilués, auxquels on a ajouté du *salicylate de sodium* sous forme pulvérulente (0,50 g ou 1 g pour 10 cm³ de sérum), qui ont été ensuite déposés au bain-marie à 56°, cessent d'être liquides pour se changer en *gel* au bout de 1 h 30 environ. Le gel obtenu est ferme, translucide, durable; il n'est accompagné par aucune précipitation. Des doses de salicylate plus faibles (0,10 g pour 10 cm³) se montrent ici à peu près inactives. Des doses plus fortes (3 g pour 10 cm³) entraînent, comme les doses moyennes, un gel; celui-ci, d'une égale fermeté, est cependant plus clair; il demande aussi pour se former l'appui d'un chauffage beaucoup plus prolongé (de 8 à 10 h).

2. Le *benzoate*, l'*o-aminobenzoate*, l'*o-nitrobenzoate*, l'*o-iodobenzoate* et le

([9]) J. Monod, A. M. Pappenheimer Jr. et G. Cohen-Bazire, *Bioch. et Biophys. Acta*, 9, 1952, p. 648.

([10]) J. H. Rogers, *J. Gen. Microb.*, 10, 1954, p. 209.

(*) Séance du 3 mai 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 947.

gentisate de sodium, ajoutés comme le salicylate à doses équimoléculaires à des sérums normaux de chevaux donnent aussi eux, à 56°, un gel. Mais, exception faite peut-être pour l'*o-iodobenzoate de sodium*, les gels produits sont plus lents à apparaître et ils sont aussi moins fermes.

Le *p-oxybenzoate*, le *p-aminobenzoate* et le *p-aminosalicylate de sodium* se montrent encore moins actifs, sur le plan qui nous intéresse, que les corps précédents. Et nous pouvons faire une remarque analogue à propos du *mandélate de sodium*, de l'*éthyluréthane* et du *sulfosalicylate de sodium*.

3. *L'urée* et le *chlorhydrate de guanidine*, ces deux corps que l'on considère généralement comme deux « dénaturants » parfaits des protéines, peuvent sans doute, lorsqu'ils ont été ajoutés en très fortes concentrations à des sérums normaux de chevaux (plusieurs grammes pour 10 cm³) et que ceux-ci ont été déposés à 56°, entraîner leur prise en gel. Mais nous avons remarqué qu'à concentrations équimoléculaires, ils se montrent, surtout l'urée, beaucoup moins actifs que le salicylate.

Pour provoquer à 56° une gélification du sérum normal de cheval par le formol, il faut ajouter, de celui-ci, une quantité véritablement considérable (1 cm³ pour 9 cm³ de sérum). Un sérum formolé au 1/200° est encore liquide après un séjour de 24 heures à 56°.

4. Le *sérum humain*, le *sérum de boeuf* et le *sérum de mouton* se comportent en présence du salicylate et de la chaleur comme le sérum de cheval. Dans ce cas encore, on note l'apparition, le plus souvent rapide, d'une gélification sans précipitation. Néanmoins — le fait est particulièrement frappant avec le sérum humain — le délai nécessaire pour que cette gélification se produise peut être fort variable d'un sérum à l'autre (écart allant de 15 mn à 3 h et davantage, cela pour un sérum traité par le salicylate dans la proportion de 25 cg par 5 cm³). Nous essayons en ce moment de savoir quelle est l'explication de ce phénomène, s'il est en rapport, tout particulièrement, avec certaines perturbations des protéines sériques.

5. A l'opposé de tous les sérums précédents, ceux du *cobaye* et du *lapin*, salicylés puis chauffés, se gélifient très lentement (quand ils se gélifient). Cela tient peut-être à une richesse moindre de ces sérums en globulines.

6. Des *sérums d'animaux artificiellement immunisés* (cheval ou bœuf) traités par le salicylate et chauffés à 56° prennent en gel plus rapidement que les sérums correspondants qui proviennent d'animaux non vaccinés. La présence des anticorps dans les antisérums explique sans doute pour une part la tendance plus grande à la gélification mais elle n'est certainement pas le seul facteur à intervenir car, chez les animaux en immunisation, la même tendance apparaît dès le lendemain de la première injection de vaccin. Sans doute, faut-il prendre également en considération des perturbations colloïdales du sérum de nature non spécifique.

7. On peut retarder le moment où le sérum se prend en gel sous l'influence du salicylate en diluant ce sérum ou en lui ajoutant, en même temps que le salicylate, des sucres divers (0,50 g pour 10 cm^3 de sérum) : *glucose*, *galactose*, *maltose* et surtout *lactose*. L'addition de *formol* (concentration finale de l'ordre du 1/200e) au sérum traité par le salicylate est aussi capable de retarder très nettement la gélification ordinairement produite par le sel ([2]).

CANCÉROLOGIE. — *Sur la formation métabolique des diols et phénols des hydrocarbures aromatiques*. Note de M. **Bernard Pullman**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

On montre que les diols métaboliques provenant des hydrocarbures aromatiques cancérogènes doivent avoir une tendance plus forte à la déshydratation que n'en ont les diols provenant des hydrocarbures de faibles dimensions, non cancérogènes (le benzène excepté). Ce résultat constitue un argument en faveur d'une formation intermédiaire des diols des molécules cancérogènes.

Alors que des dihydrodiols et des phénols ont pu être isolés comme produits de métabolisme d'hydrocarbures aromatiques de faibles dimensions (naphtalène, anthracène, phénanthrène), seuls des phénols ont pu être identifiés à partir d'hydrocarbures plus volumineux, comportant des molécules pathologiquement actives, ainsi qu'à partir du benzène ([1]). Comme les diols sont facilement déshydratés en phénols, on considère généralement que, dans tous les cas, les diols constituent les précurseurs des phénols. Cette conception est en accord avec une analyse du mécanisme probable de la réactivité métabolique des hydrocarbures cancérogènes ([2]).

La valeur de l'hypothèse sur la formation intermédiaire de diols serait accrue si l'on pouvait montrer que les diols des hydrocarbures volumineux ont une tendance plus forte à subir une déshydratation que n'en ont les diols des hydrocarbures de faibles dimensions (le benzène excepté). Or, on peut montrer que, dans l'ensemble, tel doit être effectivement le cas.

L'élément variable essentiel dont la grandeur détermine la tendance relative des diols apparentés à la déshydratation est le gain de stabilité dû au rétablissement d'une structure complètement aromatique. En négligeant l'incrément d'énergie de résonance dû à la conjugaison de l'hydroxyle, ce gain peut être évalué en comparant les énergies de résonance (R) des fragments conjugués des

([2]) On trouvera les détails de notre expérimentation dans un Mémoire qui doit paraître dans la *Revue d'Immunologie*.

([1]) Pour une revue générale voir : E. Boyland, *Biochem. Soc. Symposia*, 5, 1950, p. 40 ; G. Wolf, *Chemical Induction of Cancer*, Cassel and Cy, Londres, 1952.

([2]) B. Pullman et J. Baudet, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 964.

diols avec celles des hydrocarbures complètement aromatiques correspondants. Cette évaluation est présentée dans le tableau ci-après ([3]).

Diol.	Système conjugué équivalent à :	R (en β).	Phénol.	Système conjugué équivalent à :	R (en β).	Gain de R dû à la déshydratation (en β).
9-10 du phénanthrène.	biphényle	4,38	9 du phénanthrène..	phénanthrène	5,45	1,07
1-2 de l'anthracène....	β-vinylnaphtalène	4,10	1 de l'anthracène...	anthracène	5,31	1,21
1-2 du naphtalène.....	styrolène	2,42	1 du naphtalène....	naphtalène	3,68	1,26
3-4 du chrysène......	vinyl-1 phénanthrène	5,89	3 du chrysène......	chrysène	7,19	1,30
1-2 du phénanthrène..	α-vinylnaphtalène	4,12	1 du phénanthrène..	phénanthrène	5,45	1,33
3'-4' du dibenzo-1-2-5-6 anthracène.........	vinyl-5 benzantracène	7,54	4' du dibenzo-1-2-5-6 anthracène....	dibenzo-1-2-5-6 anthracène	8,88	1,34
3'-4' du benzanthracène.	vinyl-1 anthracène	5,75	4' du benzanthracène.	benzanthracène	7,10	1,35
9-10 du benzopyrène..	méthylène-2 benzanthrène	≈6,77	10 du benzopyrène..	benzopyrène	8,22	≈1,45
du benzène..........	butadiène	0,47	du benzène........	benzène	2,00	1,53
8-9 du benzopyrène...	méthylène-1' benzanthrène	≈6,67	8 du benzopyrène...	benzopyrène	8,22	≈1,55

On constate *qu'à part une seule inversion entre le diol-*1-2 *du phénanthrène et le diol du chrysène, la tendance à la déshydratation doit effectivement être plus grande dans les composés pour lesquels seul un phénol a pu être isolé.* L'inversion précitée peut probablement être attribuée à la sous-estimation du gain d'énergie de résonance correspondant à la déshydratation du diol du chrysène, due à une surestimation de l'énergie de résonance du vinyl-1 phénanthrène : en effet, le pouvoir de conjugaison expérimental des radicaux phénanthryles paraît être souvent inférieur au pouvoir prévu théoriquement et il en est de même pour la réactivité du carbone I du phénanthrène ([4]). En revanche, on remarque que la théorie rend compte sans difficulté du cas particulier du benzène.

L'inclusion dans le calcul de l'incrément de l'énergie de résonance dû à la conjugaison de l'hydroxyle avec le cycle aromatique, bien qu'augmentant légèrement dans chaque cas la valeur numérique du gain énergétique lié à la déshydratation, ne modifierait pas l'aspect général des résultats. En effet, cet incrément dépend essentiellement du pouvoir de conjugaison du carbone sur lequel est fixé l'hydroxyle donc, sensiblement, de la valence libre de ce carbone. Il aura donc une valeur presque constante dans tous les phénols examinés ici, sauf dans les dérivés du benzopyrène où il sera plus fort et dans le dérivé du benzène où il sera plus faible ([5]). L'ordre relatif dans lequel sont classés les composés du tableau sera donc

([3]) Énergies de résonance évaluées uniformément par la méthode L. C. A. O. Pour des détails voir B. Pullman et A. Pullman, *Les Théories Électroniques de la Chimie Organique*, Masson, Éd., Paris, 1952.

([4]) *Voir*, par exemple, E. A. Braude et J. S. Fawcett, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 800.

([5]) *Voir* réf. 3, Chap. X.

pratiquement conservé, seul le benzène subissant peut-être un léger déclassement mais qui, presque certainement, n'affectera pas sa position relative par rapport au naphtalène, à l'anthracène ou au phénanthrène.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Réticulose expérimentale mortelle du Lapin à Corynébactéries anaérobies.* Note de MM. **André-Romain Prévot, Georges Dezest** et **Jean Levaditi**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La preuve du rôle étiologique des *Corynebacterium* anaérobies dans les maladies malignes où on les isole par hémoculture n'avait pas encore été apportée. L'isolement de trois souches humaines a permis de réaliser chez le Lapin une réticulose mortelle ayant plusieurs points communs avec la maladie humaine spontanée.

L'isolement par hémoculture de Corynébactéries anaérobies dans un nombre important de septicémies humaines mortelles avait posé la question du rôle de ces bactéries dans les maladies malignes dont elles semblaient être soit la cause, soit la conséquence, mais toujours le témoin : endocardites malignes et réticuloses surtout localisées aux ganglions et à la rate ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]).

La preuve expérimentale du rôle étiologique des Corynébactéries anaérobies nous avait jusqu'ici échappé pour plusieurs raisons, dont la principale est que ces germes perdent très rapidement en culture leur pouvoir pathogène. Ayant isolé récemment trois souches pathogènes pour le Lapin, nous avons fait l'étude histologique des lésions provoquées chez cet animal par des injections intraveineuses répétées de corps microbiens centrifugés et repris par l'eau physiologique. Les souches utilisées appartenaient à trois espèces différentes, toutes isolées chez l'Homme : la souche 936 B de *Corynebacterium parvum* avait été isolée dans une septicémie maligne, la souche 758 de *Corynebacterium anaerobium* avait été isolée dans une endocardite maligne et la souche 379 de *Corynebacterium diphteroides* dans une ostéite fibreuse. Les six lapins injectés sont morts dans des délais de six à huit semaines. L'un d'eux n'a pas pu être étudié histologiquement. Les cinq autres présentaient des lésions très semblables et c'est surtout dans le foie, la rate et le cœur que nous avons trouvé des lésions caractéristiques.

([1]) A. R. Prévot et P. Tardieux, *Ann. Inst. Past.*, 84, 1953, p. 879.

([2]) A. R. Prévot, *C. R. Symp.* 6e *Congrès Internat. Rome*, 1953, p. 40.

([3]) P. Durand, A. R. Prévot, G. Renoux, M. Huet et P. Tardieux, *Le Sang*, 1954 (sous presse).

([4]) A. R. Prévot, F. Siguier, M. Zara et J. L. Funck-Brentano, *Bull. Soc. Med. Hôp. Paris*, 70, 1954, p. 344.

([5]) F. Darnis, A. R. Prévot et M. Rapin, *Bull. Soc. Med. Hôp. Paris*, 70, 1954, p. 341.

Foie. — Les espaces porte et les sinusoïdes dilatés sont infiltrés d'histiocytes, de cellules réticulées, de polynucléaires et de grands plasmodes multinucléés souvent isolés : c'est une réticulose inflammatoire interstitielle épithélioïde avec cellules géantes rappelant les réactions allergiques,

Rate. — Atrophie des follicules; hyperplasie pulpaire comprimant les sinus. Réticulose importante d'aspect épithélioïde. Par place, amas de plasmodes giganto-cellulaires multinucléés, à noyaux irrégulièrement dispersés avec souvent une vacuole contenant des débris amorphes.

Cœur. — Infiltrats interstitiels ou périvasculaires lympho-histiocytaires dans le myocarde sous-épicardique et sous l'endocarde; une valvule œdématiée a subi la dégénérescence fibrinoïde et réalise un aspect d'endocardite thrombosante verruqueuse. Dans certaines des cavités cardiaques, thrombus inflammatoire fibrineux, riche en polynucléaires et en monocytes.

Le caractère important et commun à toutes les lésions étudiées est l'absence totale de germe, contrôlée tant par l'histologie que par les cultures. Dans l'ensemble, il s'agit dans les cinq cas de réticulose diffuse épithélio-giganto-cellulaire [6], rappelant les lésions hyperergiques et accompagnées de lésions du myocarde et de l'endocarde.

Le fait que les lapins injectés avec des espèces bactériennes différentes présentent dans l'ensemble les mêmes lésions confirme ce que l'un de nous avait observé dans les maladies humaines qu'il avait étudiées : ce sont des maladies génériques et non spécifiques; de plus, la maladie expérimentale du Lapin présente les deux affinités de ces germes constatées dans les maladies humaines : affinité pour l'endocarde et affinité pour le système réticulo-endothélial. Ces constatations justifient le terme de Corynébactérioses proposé par l'un de nous pour ces maladies, puisque les Corynébactéries anaérobies en sont bien les agents étiologiques. Le fait que l'on constate une réticulose diffuse mortelle du Lapin provoquée par un germe et qu'à l'autopsie des animaux inoculés il soit impossible de retrouver le germe causal pourrait expliquer la difficulté qu'on a en clinique, au cours des autopsies, à remonter à la cause même de ces infections. Une explication du mécanisme de cette stérilisation peut être suggérée par le caractère hyperergique des lésions constatées.

La séance est levée à 16 h 5 m.

R. C.

---

[6] CH. OBERLING, *Progr. Med.* n° 10, 1953, p. 259.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1954 (*suite*).

Annélides polychètes du Groenland recueillies par A. Bauer en 1949, par P. Fauvel, in *Bulletin de l'Association philomatique d'Alsace et de Lorraine*. T. IX, Fasc. 2, 1952; 1 fasc. 21 cm.

Ein Querschnitt durch die Nunatakzone ost Grönlands (ca 74° n. B.), von H. R. Katz. København, C. A. Reitzels Forlay, 1952; 1 fasc. 27 cm.

Chetognati. Échantillons rapportés par les docteurs Jean Sapin-Jaloustre et Jean Cendron, médecins-biologistes des deux expéditions en terre Adélie 1949-1951 (Expéd. pol. franç. P.-É. Victor), par Elvezio Ghirardelli. Extrait de *Bollettino di zoologia*. Vol. XX, Nos 1-2-3, 1953. Torino, Rosenberg and Sellier; 1 fasc. 24 cm.

Notes sur l'écologie des pétrels de terre Adélie. Note ornithologique, n° 11, par Jean Prévost; 1 fasc. 25 cm.

Captures de manchots inattendus en terre Adélie et considérations systématiques sur Eudyptes chrysolophus schlegeli finsch, par Ch. Jouanin et Jean Prévost, in *L'Oiseau* et *R. F. O.*, Vol. XXIII, 1953; 1 fasc. 25 cm.

Extraits de *Mammalia*. T. XVI, n° 2, 1952 : *A propos de traces de rongeur relevées sur la côte ouest du Groenland*, par J. Dorst et P. Stahl. T. XVI, n° 4, 1952 : *Les phoques de terre Adélie*, par Jean Sapin-Jaloustre. T. XVII, n° 1, 1953 : *Note sur les os péniens de quelques pinnipèdes de la terre Adélie*, par Robert Didier. T. XVII, n° 4, 1953 : *L'identification des cétacés antarctiques à la mer*, par Jean Sapin-Jaloustre. Paris, Laboratoire de zoologie des mammifères du Muséum national d'histoire naturelle; 4 fasc. 25 cm.

A report on the french-icelandic gravity measurements in southern Iceland in 1950, by T. Einarsson, Th. Sigurgewsson et G. Bödvarsson. Reykjavic, H. F. Leiftur Prentadi, 1951; 1 fasc. 24 cm.

Parades et attitudes caractéristiques de Pygoscelis adeliæ, par Jean Sapin-Jaloustre et F. Bourlière, in *Expédition antarctique en terre Adélie* 1949-1951. *Note ornithologique*, n° 2; 1 fasc. 24,5 cm.

Découverte et description de la Rookery de manchot empereur (aptenodytes forsteri) *de Pointe géologie (terre Adélie)*, par Jean Sapin-Jaloustre, in *Expédition antarctique en terre Adélie*, 1949-1951. *Note ornithologique* n° 3; 1 fasc. 25 cm.

Sur les tempêtes observées en terre Adélie, par A. Prudhomme et A. H. Boujon. Extrait de la revue *Météorologie*, n° 21, juillet-septembre 1952. Paris, Société météorologique de France; 1 fasc. 27 cm.

Premiers enseignements glaciologiques des expéditions polaires françaises 1948-1951, par ANDRÉ CAILLEUX, in *Revue de géomorphologie dynamique*, n° 1, 1952. Paris, SEDES; 1 fasc. 27 cm.

Extraits du *Bulletin du Muséum*, 2e série. T. XXIV, n° 3, 1952. *Poissons rapportés par le Dr Jean Sapin-Jaloustre, de l'expédition antarctique française* 1949-1951 *en terre Adélie*, par MAURICE BLANC. *Pycnogonides de la terre Adélie. Échantillons rapportés par le Dr Jean Sapin-Jaloustre, médecin-biologiste de la première expédition en terre Adélie* 1949-1951, par LOUIS FAGE; 2 fasc. 24 cm.

Souvenirs médicaux de terre Adélie, par JEAN CENDRON, in *La Presse médicale*, n° 6, 1953. Paris, Masson; 1 fasc. 24 cm.

Raid de la malchance vers Pointe-Géologie du 26 *au* 29 *novembre* 1950, par JEAN SAPIN-JALOUSTRE, in *Concours médical*, nos 6 et 7 des 7 et 14 février 1953; 1 fasc. 27 cm.

Une technique de dénombrement et d'étude d'une Rookerie de manchots Adélie par la photographie systématique, par JEAN SAPIN-JALOUSTRE et JEAN CENDRON, in *Expéditions antarctiques en terre Adélie* 1949-1952. *Note ornithologique* n° 5. Extrait de *La Terre et la Vie*, n° 1, 1953; 1 fasc. 24 cm.

La mue du manchot Adélie adulte, par JEAN CENDRON, in *Expéditions antarctiques en terre Adélie*, 1949-1952. *Note ornithologique*, n° 6; 1 fasc. 25 cm.

(*A suivre*).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 MAI 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. GASTON JULIA dépose sur le Bureau de l'Académie le tome X des *Œuvres de Henri Poincaré,* consacré à la Physique mathématique et publié sous sa direction avec la collaboration de M. GÉRARD PETIAU.

L'édition des *Œuvres de Henri Poincaré,* faite sous les auspices de l'Académie, grâce au concours du Centre National de la Recherche Scientifique et de nombreux souscripteurs bienfaiteurs, se trouve ainsi terminée l'année même où est célébré le centenaire de la naissance de l'éminent Mathématicien.

En qualité de Président du Comité de ce Centenaire, il remet à l'Académie pour son Médaillier, un exemplaire de la *Médaille commémorative,* qui a été frappée à cette occasion, puis s'exprime en ces termes :

« MON CHER PRÉSIDENT, MES CHERS CONFRÈRES,

Je vais avoir l'honneur de vous présenter les savants étrangers délégués à la célébration du centenaire de notre illustre confrère, Henri Poincaré, par les Académies et Universités qui avaient voulu se l'attacher comme membre correspondant, associé étranger, ou docteur *honoris causa.*

Notre Comité d'organisation a estimé en effet, que ces Académies et Universités, par la distinction qu'elles avaient marquée à notre confrère, devaient être associées à la famille spirituelle des académies, universités, écoles françaises, qui célèbre aujourd'hui le centenaire de sa naissance.

Nous avons, par conséquent, invité toutes ces académies ou universités, à figurer dans notre comité d'honneur et à nous envoyer un délégué. Presque toutes ont répondu à notre appel, et nous leur en sommes très reconnaissants ; si le nombre des délégués n'est pas le double de celui que vous voyez, c'est que, la période des examens retenant en ce moment dans leurs pays respectifs un grand nombre de nos collègues étrangers, d'une part quelques-uns des délégués qui vont vous être présentés ont bien voulu accepter de représenter

ici plusieurs institutions, d'autre part quelques institutions ont choisi de se faire représenter par certains de nos confrères ou correspondant français :

L'Union Internationale de Mathématiques, par M. **Émile Borel**; l'Académie des sciences de Turin, par M. **Joseph Pérès**; l'Union Internationale de Radio-électricité, par M. **Pierre Lejay**; l'Union Internationale d'Astronomie, par M. **André Danjon**; la " Royal Society of Edinburgh ", par M. **Maurice Fréchet**. Enfin l'Union Géodésique et Géophysique Internationale est représentée par son Secrétaire général, M. **Georges Laclavère**.

Le Comité d'organisation se réjouit de la présence de ses invités. S'il les prie d'excuser la simplicité d'un décor qu'ennoblit le souvenir d'illustres savants qui s'y sont succédé, il les remercie très sincèrement et très cordialement d'avoir bien voulu prendre part à la célébration d'une des gloires les plus authentiques et les plus chères à notre cœur français. »

M. **Gaston Julia** présente à l'Académie chacun des délégués dans l'ordre alphabétique des pays représentés et en indiquant l'organisme qui l'a désigné :

Allemagne. — MM. **Alexander Dinghas**, de l'Université de Berlin-Ouest, **Max Deuring**, de l'Académie des sciences de Göttingen, **Georg Faber**, de l'Académie des sciences de Munich, **O. Berninger**, de la Société physico-médicale d'Erlangen.

Autriche. — M. **Johann Radon**, de l'Académie des sciences de Vienne.

Belgique. — MM. **Lucien Godeaux**, de l'Académie des sciences de Belgique, **Franz van den Dungen**, de l'Union internationale de mécanique, **Pierre Baudoux**, de l'Université libre de Bruxelles, **Paul Gillis**, de l'Institut Solvay.

Danemark. — M. **Niels Erik Nörlund**, Correspondant de l'Académie, de l'Académie des sciences de Copenhague.

États-Unis d'Amérique. — M. **John Gamble Kirkwood**, de l'Académie des sciences de Washington et de l' « American philosophical Society ».

Finlande. — M. **Pekka Juhana Myrberg**, de l'Académie des sciences de Finlande.

Grande-Bretagne. — MM. **John Henry Constantine Whitehead**, de la « Royal Society of London » et de l'Université d'Oxford, **Louis Melville Milne-Thomson**, de la « Royal astronomical Society », Miss **Mary Lucy Cartwright**, de l'Université de Cambridge, de la Société mathématique de Londres et de la « Cambridge philosophical Society », M. **Léon Rosenfeld**, de la « Manchester literary and philosophical Society ».

Hongrie. — MM. **Frederic Riesz**, Correspondant de l'Académie et **Georges Alexits**, tous deux de l'Académie des sciences de Hongrie.

Irlande. — M. **John Lighton Synge**, de la « Royal Irish Academy ».

Italie. — MM. **Francesco Severi**, des Académies nationales des « Lincei » et des XL, **Nicolas Minorski**, de l'Académie des sciences de Bologne.

NORVÈGE. — M. **RALPH TAMBS LYCHE**, de l'Université d'Oslo.

PAYS-BAS. — M. **LUITZEN EGBERTUS JAN BROUWER**, de l'Académie des sciences de Hollande.

UNION DES RÉPUBLIQUES SOVIÉTIQUES SOCIALISTES. — MM. **PAUL ALEXANDROFF** et **ANDREI MARKHOV**, tous deux de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S, de la Société mathématique de Kharkov et de la Société physicomathématique de Kazan.

M. le **PRÉSIDENT**, remet à chaque délégué la médaille commémorative et reçoit les adresses de l'Université libre et de la Société mathématique de Berlin, de la « Bayerische Akademie der Wissenschaften », de la « Physikalisch-Medizinische Sozietät zu Erlangen », de l'Académie autrichienne des sciences, de l'Académie Royale de Belgique, de l'Union internationale de mécanique théorique et appliquée, de l'Université libre de Bruxelles, de l'Académie Royale des sciences et des lettres de Danemark, de la « National Academy of sciences » de Washington, de « l'American philosophical Society », de l'Académie Finnoise des sciences et des lettres, de la « Royal Society », de la « Royal astronomical Society », du « Royal Naval College » de Greenwich, de la « London mathematical Society », de la « Cambridge philosophical Society », de la « Literary and philosophical Society » de Manchester, de la « Royal Society of Edinburgh », de l'Académie des sciences de Hongrie, de la « Royal Irish Academy », des « Accademia Nazionale dei Lincei » et « dei LX », de l'Université d'Oslo, de l'Académie Royale néerlandaise des sciences d'Amsterdam, de l'Académie des sciences de l'U. R. S. S., de l'Université de Bordeaux.

Il s'exprime en ces termes :

« L'Académie des sciences, très fière d'avoir compté Henri Poincaré parmi ses membres, s'honore grandement de voir ici réunis les représentants des Académies et Universités étrangères qui partagent avec nous la gloire de l'avoir élu parmi leurs associés. Ils ont bien voulu se joindre aux célébrations du centenaire d'un grand savant dont la mémoire appartient au monde entier. L'Académie les accueille avec reconnaissance et leur témoigne toute sa gratitude; les continuateurs de l'œuvre de Henri Poincaré que nous saluons ici comptent parmi les illustrations scientifiques actuelles des diverses branches des mathématiques, c'est à eux-mêmes et à leurs œuvres que nous tenons à apporter notre hommage. Ils représentent au-dessus des vicissitudes des temps actuels, le pur rayonnement de la pensée scientifique internationale et, par ce fait, donnent à leur présence une portée profonde que nous accueillons avec émotion.

L'Académie des sciences veut aussi exprimer aux membres du Comité d'organisation du centenaire de Henri Poincaré ses remercîments pour cette célébration à laquelle ils ont su donner toute l'ampleur qu'elle méritait. »

Notice nécrologique sur AUGUSTE LUMIÈRE,
Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie,

par M. **LÉON BINET**.

Le 10 avril dernier disparaissait à Lyon **AUGUSTE LUMIÈRE**, qui avait été élu Correspondant de notre Compagnie pour la Section de Médecine et Chirurgie le 26 novembre 1928.

De l'étonnante activité de notre regretté collègue, nous retiendrons un double aspect : industriel et scientifique.

Dans le domaine *industriel*, Auguste Lumière a occupé une place dominante. N'a-t-il pas, avec son frère Louis Lumière, créé une vaste entreprise de plaques, de papiers, de produits photographiques ? N'a-t-il pas fondé et dirigé un actif laboratoire de pharmacodynamie d'où sont sorties des médications nouvelles ? Des hypnotiques, des désinfectants, des antithermiques, une préparation d'hyposulfite, une formule heureuse de pansement non adhérent..., portent le nom de Lumière.

Mais c'est son œuvre de *biologiste* que je voudrais surtout analyser ici.

A l'anaphylaxie, il apporta une contribution originale, en soulignant l'importance des phénomènes de floculation.

Dans le domaine de la physicochimie, il aborda avec succès les états colloïdaux de la matière. « L'état colloïdal conditionne la vie, a-t-il écrit; la destruction de cet état, c'est-à-dire la floculation, détermine la maladie et la mort. »

Il s'attacha à la thérapeutique du tétanos, dont il avait observé, hélas, de nombreux cas chez nos blessés de la guerre 1914-1918. Les lois de la cicatrisation des plaies cutanées furent analysées avec détails. Ses travaux sur la vitamine B, ses recherches sur l'insolation et le coup de chaleur, ses écrits sur l'importance de la médecine humorale ont retenu l'attention du monde médical.

Au mécanisme du cancer, il apporta une contribution biologique et il soutenait que ce dernier était une maladie des cicatrices.

On a beaucoup parlé de sa méthode de vaccination par voie gastro-intestinale qui eut une période de succès et de ses écrits sur la tuberculose, maladie sur laquelle il avait des opinions très personnelles.

Peut-être permettra-t-on à un physiologiste de souligner sa très remarquable étude sur la nécessité, en médecine expérimentale, des expériences témoins. Il analysa les lésions de l'organisme agonisant et nous voudrions reproduire ses conclusions qu'il faut méditer. « Au moment de la mise à mort, des phénomènes vasomoteurs intenses surgissent au niveau des viscères, déterminant des congestions et des hémorragies agoniques et résultant d'un dérèglement des fonctions du système sympathique. »

Enfin, dans nos *Comptes rendus*, se trouvent insérés, sous la signature des frères Lumière, d'importants travaux sur la photographie en couleurs. Par ces dernières recherches, pleines d'applications, notre Collègue a, lui aussi, apporté sa contribution à la cinématographie moderne, et il mérite de prendre place dans ce beau livre qu'ont su écrire, dans ce domaine, des savants de chez nous et dont les deux premiers noms sont Jules Marey et Louis Lumière.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Application à la fonction $\zeta(s)$ du calcul approché des zéros.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**.

L'hypothèse de Riemann sur les zéros de la fonction paire $\xi(u)$ déduite de $\zeta(s)$ permet l'application de la théorie présentée par l'auteur dans sa Note du 10 mai 1954. Une succession de problèmes susceptibles d'éclairer le sujet se posent naturellement.

La présente Note fait suite à celle du 10 mai 1954 dont elle applique les résultats, et conserve les notations et les formules.

1. Soit $F_1(u)=(e^{\pi u}-e^{-\pi u})/(2\pi u)$. Ici, $H(u)=e^{\pi u}$, $uI(u)=1/(2\pi)$; $\varepsilon_u=-e^{-2\pi u}$. Nous trouvons : $H(i\sqrt{x})/H(-i\sqrt{x})=e^{2i\pi\sqrt{x}}$, donc $n=\sqrt{x}$ ($\rho_n=n^2$, n entier positif); $\arg[1-e^{2\pi i n(-x)}]=\arg(1-e^{-2\pi\sqrt{x}})=0$; p.a.$\Delta_1(u)=0$; et $\Phi_1(u^2)=(k/u)e^{\pi u}(1-e^{-2\pi u})$, avec $k=1/2\pi$, d'après $\Phi(0)=1$. Donc, $\Phi_1(u^2)=F_1(u)$. Nous avons obtenu *exactement* les $-\rho_n$, zéros de $F(\sqrt{u})$.

2. Si le nombre $\mu(n)$ est $+1$ ou -1 selon que l'entier n est le produit d'un nombre pair ou impair de facteurs premiers, il suffit d'admettre que la suite des $\mu(n)$ est une épreuve du jeu de pile ou face pour en conclure $\sum_{p\leq n}\mu(p)=\Delta(n)=o(n^{1/2+\varepsilon})$, quel que soit $\varepsilon>0$; et dès lors $\zeta(2s)/\zeta(s)$ est holomorphe pour $\sigma>1/2$; les zéros de $\zeta(s)$ sont sur la droite $\sigma=1/2$ et, si $\lambda(s)=s(s-1)\pi^{-s/2}\Gamma(s/2)\zeta(s)$, la fonction de Riemann $\xi(u)=\lambda(1/2+u)$, paire en u, a tous ses zéros imaginaires purs.

Dans cette hypothèse, quel parti tirerions-nous de la théorie générale, concernant les zéros $-\rho_n$ de $F_2(u)=\xi(u)/\xi(0)$?.

$$\xi(0)F_2(u)=\xi(u)=\pi^{-(1/4)-(u/2)}\Gamma[(1/4)+(u/2)](u^2-1/4)\zeta(1/2+u).$$

Donc, pour u infini positif, et C, C′ étant des constantes positives indifférentes ($CC'=1$) : $H(u)\sim C\pi^{-u/2}\Gamma(1/4+u/2)u^3$, $I(u)\sim C'/u$; $\zeta(1/2+u)$ est englobé dans $1+\varepsilon_u$.

(*) Séance du 10 mai 1954.

Rappelons la formule d'approximation asymptotique de la fonction $\log\Gamma(x)$ pour $\mathcal{R}(x) > 0$ (¹) :

$$\log\Gamma(x) = \log\sqrt{2\pi} + (x - 1/2)\log x - x + \mathrm{J}(x),$$

$$\mathrm{J}(x) = 2\int_0^\infty \operatorname{arctg}\frac{t}{x}\,\frac{dt}{e^{2\pi t}-1} = \frac{-1}{\pi}\int_0^\infty \frac{x}{x^2+t^2}\log(1-e^{-2\pi t})\,dt \sim \Sigma(-1)^{k-1}\frac{\mathrm{B}_k}{(2k-1)2kx^{2k-1}}$$

$$(14)\quad \log\xi(u) - \log\zeta\left(\frac{1}{2}+u\right) = \frac{u}{2}\log\frac{u}{2e\pi} + \frac{7}{4}\log u + \left(\frac{u}{2}-\frac{1}{4}\right)\left[\log\left(1+\frac{1}{2u}\right) - \frac{1}{2u}\right] + \log\left(1-\frac{1}{4u^2}\right) + \mathrm{J}\left(\frac{u}{2}+\frac{1}{4}\right) + \mathrm{C},$$

la valeur de $\mathrm{C} = (1/4)\log\pi + (3/4)\log 2$, ne nous intéressant pas. Tous les autres termes contribuent au développement asymptotique de $\log\xi(u)$.

Asymptotiquement (et *formellement*)

$$(15)\qquad \log\xi(u) = \frac{u}{2}\log\frac{u}{2e\pi} + \frac{7}{4}\log u + \mathrm{C} + \sum_{m\geq 1} a_m u^{-m}.$$

Si $\mathrm{H}(u)$ satisfait aux conditions (II, 1 à 3°), pour que $\Phi_2(u^2) = (k/u)\,\mathrm{H}(u)\,e^{\Delta_1(u^2)}$ puisse être $\mathrm{F}_2(u)$, il faut que tous les termes de degré impair du développement asymptotique de $\log\mathrm{H}(u)$ soient identiques à ceux du développement de $\log\xi(u)$, donc :

$$(16)\qquad \log\mathrm{H}(u) = \frac{u}{2}\log\frac{u}{2e\pi} + \frac{11}{4}\log u + \mathrm{C}' + \mathrm{A}(u),$$

$$(17)\quad \mathrm{A}(u) = \frac{u}{4}\log\left(1-\frac{1}{4u^2}\right) + \frac{1}{8}\log\frac{2u-1}{2u+1} + \frac{1}{8u} + \frac{1}{2}\left[\mathrm{J}\left(\frac{u}{2}+\frac{1}{4}\right) - \mathrm{J}\left(-\frac{u}{2}+\frac{1}{4}\right)\right] + \mathrm{N}(u^2).$$

$\mathrm{N}(u^2)$ étant infiniment petit, pour u (positif) réel infini, et se développant asymptotiquement suivant les seules puissances de u^{-2}; $\mathrm{N}(u^2)$ doit être tel que $\log\mathrm{H}(u)$ soit réel, croissant avec u positif réel, régulier dans P, et en outre :

(II, 1°) $\mathcal{R}[\mathrm{H}'(it)/\mathrm{H}(it)] > 0$ pour t réel positif;

(II, 2° et 3°) : l'ensemble des $n = (1/2i\pi)\log[\mathrm{H}(i\sqrt{z})/\mathrm{H}(-i\sqrt{z})]$, où z décrit P, doit contenir un domaine dont la frontière vérifie (I, 2°) et où $n(z)$ est univalente (I, 3°).

Enfin, pour tirer parti des formules (5) et (13), il faut (condition II, 4°) que $\mathrm{H}(z)$ tende vers zéro exponentiellement sur le bord supérieur du demi-axe réel négatif. La fonction $\pi^{-(u/2)}\,\Gamma(1/4 + u/2)\,\mathrm{Q}(u)$, où $\mathrm{Q}(u)$ est une fraction rationnelle de degré 3, ne répond pas à cette dernière exigence; pas plus, semble-t-il, qu'à celle de (II, 1°) d'après le développement de Γ en produit infini.

Nous pensons que la nature de la suite $\pm ir_n$ des zéros imaginaires de $\zeta(1/2 + u)$ ne se prête pas à l'existence d'une fonction $\rho(n)$ interpolant $\rho_n = r_n^2$ et vérifiant la condition (I, 3°). Dans tout angle $|\arg n| < \varepsilon$, $\rho(n)$ prendra des valeurs réelles négatives. A cet égard la suite r_n et celle des nombres premiers, mise en évidence par le développement de $1/\zeta(s)$ en produit infini, doivent se comporter de façon analogue.

Si, contrairement au cas de la fonction $\mathrm{F}_1(u)$, la fonction $\mathrm{H}(u)$ conduisant

(¹) LINDELÖF, *Calcul des Résidus*, Paris, 1905, p. 89, form. (6) pour $\log\Gamma(x)$; p. 88, form. (4), (4′) et p. 97, form. (1) pour $\mathrm{J}(x)$; p. 33, form. (6) et aussi p. 32, form. (5) pour les nombres de Bernoulli B_k.

à l'identité $\Phi_2(u^2) \equiv \xi(u)$ n'existe pas, les questions suivantes peuvent toutefois présenter de l'intérêt :

1° *Pour toute valeur de l'entier* $m \geqq 1$, est-il *possible de trouver deux suites finies de nombres positifs* β_p, γ_q, et *des exposants positifs* β, α_p, γ_q (à choisir de préférence multiples de $1/2$), *tels que, si*

$$(18) \qquad \log H(u) = \frac{u+\beta}{2}\log\frac{u+\beta}{2e\pi} + \Sigma\alpha_p\log(u+\beta_p) - \Sigma\gamma_q\log(u+\delta_q) + h,$$

d'une part *la fonction* $H(u)$ *remplisse les conditions* (II, 1° à 3°)(II, 4° est satisfaite), et d'autre part *le développement asymptotique de la fonction* $\log\Phi(u^2)$ correspondante *coïncide avec celui de* $\log\xi(u)$ *jusqu'à la puissance* u^{-m} *au moins.*

Il faut dans tous les cas [le coefficient de $1/u$ dans (14) étant $5/48$] :

$$(19) \qquad \frac{\beta}{2} + \sum\alpha_p - \sum\gamma_q = \frac{11}{4}; \qquad \frac{\beta^2}{2} + \sum\alpha_p\beta_p - \sum\gamma_q\delta_q = \frac{5}{48}.$$

D'après

$$(20) \qquad \frac{H'(u)}{H(u)} = \frac{1}{2}\log\frac{u+\beta}{2\pi} + \sum\frac{\alpha_p}{u+\beta_p} - \sum\frac{\gamma_q}{u+\delta_q},$$

on doit avoir, quel que soit x réel positif [condition II, 1°] :

$$(21) \qquad 2\pi\sqrt{x}\frac{dn}{dx} = \mathcal{R}\left[\frac{H'(i\sqrt{x})}{H(i\sqrt{x})}\right] = \frac{1}{2}\log\frac{\sqrt{x+\beta^2}}{2\pi} + \sum\frac{\alpha_p\beta_p}{x+\beta_p^2} - \sum\frac{\gamma_q\delta_q}{x+\delta_q^2} \geqq 0.$$

En particulier, pour $x=0$, $1/2\log\beta/(2\pi) + \Sigma\,\alpha_p/\beta_p - \Sigma\,\gamma_q/\delta_q \geqq 0$.

Exemple : $m=1$, avec $p=0$, $q=1$; $\log H(u) = \dfrac{u+\beta}{2}\log\dfrac{u+\beta}{2e\pi} - \gamma\log(u+\delta) + h$.

Les conditions à vérifier sont : $\gamma = \beta/2 - 11/4$, $\beta^2/2 - \gamma\delta = 5/48$; et $(1/2)\log\beta/(2\pi) - \gamma/\delta \geqq 0$.

Avec $\beta = 39/2$, $\gamma = 7$, δ environ 27, la fonction $H(u)$ répond à la question.

D'après $\pi n = \mathcal{I}[\log H(i\sqrt{x})] = \arg H(i\sqrt{x})$ [formule (11)], et n étant une fonctionnelle linéaire de $\log H(u)$:

$$(22) \qquad \pi n(x) = \frac{\sqrt{x}}{2}\log\frac{\sqrt{x+\beta^2}}{2e\pi} + \frac{\beta}{2}\operatorname{arc\,tg}\frac{\sqrt{x}}{\beta} + \sum\alpha_p\operatorname{arc\,tg}\frac{\sqrt{x}}{\beta_p} - \sum\gamma_q\operatorname{arc\,tg}\frac{\sqrt{x}}{\delta_q}.$$

Avec $2i\pi n(-x) = \log[H(-\sqrt{x})/H(\sqrt{x})]$,

$$(22) \qquad 2i\pi n(-x) = -\frac{\sqrt{x}}{2}\log\frac{-x+\beta^2}{4e^2\pi^2} + \frac{\beta}{2}\log\frac{\beta-\sqrt{x}}{\beta+\sqrt{x}} + \sum\alpha_p\log\frac{\beta_p-\sqrt{x}}{\beta_p+\sqrt{x}} - \sum\gamma_q\log\frac{\delta_q-\sqrt{x}}{\delta_q+\sqrt{x}},$$

$$(23) \qquad \omega(x) = e^{2i\pi n(-x)} = e^{-\frac{\sqrt{x}}{2}\log\left[\frac{-x+\beta^2}{4e^2\pi^2}\right]}\left(\frac{\beta-\sqrt{x}}{\beta+\sqrt{x}}\right)^{\frac{\beta}{2}}\prod\left(\frac{\beta_p-\sqrt{x}}{\beta_p+\sqrt{x}}\right)^{\alpha_p}\prod\left(\frac{\delta_q-\sqrt{x}}{\delta_q+\sqrt{x}}\right)^{\gamma_q},$$

$$(13),\ (24) \qquad \Phi(u^2) = \frac{k}{u}H(u)\,|1-\omega(u^2)|\,e^{\text{p. a.}\Delta_1(u^2)},$$

$$(5,25) \qquad \text{p. a. }\Delta_1(u^2) = \frac{1}{\pi}\,\text{v. v.}_{u_2}\int_0^\infty\frac{-dx}{u^2-x}\arg[1-\omega(x)];$$

l'intégrale est prise sur le chemin $z = -x + 0.\,i$.

Si a et b sont le plus petit et le plus grand des β, β_p, δ_q, $\arg[1-\omega(x)] = 0$ pour $x < a$ et $\arg\omega(x) = -(\pi/2)\sqrt{x} + (11\pi/4) = 2\pi\mu(-x)$ pour $x > b$.

2° S'il existe pour chaque valeur de $m \geqq 1$ une famille de fonctions $H(u)$ du type (18), présentant les caractères (11, 2° et 3°), et vérifiant la condition $\lim_{u \to \infty} u^m \log[C\Phi(u^2)/\xi(u)] = 0$ (C constante appropriée), pour u réel positif [ou simplement pour $\mathcal{R}(u)$ infini positif], *est-il possible de prendre* dans chacune de ces familles *une fonction particulière* $H^{(m)}(u)$ *de façon* que la fonction entière correspondante $\Phi^{(m)}(u)$ *converge uniformément* à distance finie vers une fonction $\Psi(u)$? Celle-ci sera une fonction entière à zéros réels négatifs, limites des zéros de $\Phi^{(m)}(u)$.

A priori la suite de ces zéros ne pourra pas être interpolée conformément aux conditions (I, 1° à 3°).

3° Aura-t-on, quel que soit m entier, $\lim u^m \log[C\Psi(u^2)/\xi(u)] = 0$ pour $\mathcal{R}(u)$ infini positif?

4° S'il en est ainsi, avec $C = \xi(0)$, pourra-t-on en conclure l'égalité $C\Psi(u^2) = \xi(u)$?

Le terme approximatif exponentiel $|1-\omega(u^2)|$ peut-il avoir à la limite quelque rapport avec $\zeta(1/2+u)$?

β doit-il croître indéfiniment avec m, l'ensemble des β_p, δ_q admettant 1/2 pour borne inférieure et pour point d'accumulation? Ou au contraire 1/2 surpasserait-il le tout?

5° Si l'identité $\xi(0)\Psi(u^2) \equiv \xi(u)$ ne peut pas être démontrée, des raisonnements du type de ceux de M. Borel établissant la correspondance de régularité entre le module maximum d'une fonction entière $F(u)$ sur le cercle $|u| =$ const. et la suite croissante des modules de ses zéros pourront-ils, grâce à l'extrême voisinage de $\Psi(u)$ et de $\xi(\sqrt{u})$ à l'infini réel positif, définir une étroite localisation du $n^{\text{ième}}$ zéro $-r_n^2$ de $\xi(\sqrt{u})$?

Ce programme d'études que j'offre aux chercheurs est évidemment subordonné à l'existence préalable de la famille de fonctions $H(u)$ pour tout entier $m \geqq 2$. Le facteur $(u-1/2)$ de $\xi(u)$ est sans doute la plus grande source de difficultés.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Ombellifères. Développement de l'embryon chez le* Silaus pratensis *Bess.* Note de M. **René Souèges.**

Par ses caractères embryogéniques, le *Silaus pratensis* rappelle de manière frappante le *Polemonium cæruleum*, offrant par là même d'étroits rapports avec le *Myosotis hispida* et les Solanacées. Dans la classification périodique, il se rattache au mégarchétype V et, par certaines de ses formes, au cinquième groupe embryogénique, au sixième par d'autres.

Le *Silaus pratensis* Bess., par ses caractères embryogéniques, s'écarte nettement de toutes les autres Ombellifères examinées jusqu'ici. La plupart de ses formes sont de construction régulière et se rattachent à deux sortes de proembryons octocellulaires, l'une à six, l'autre à sept étages. Ces deux types proembryonnaires ont été rencontrés déjà chez le *Carum Carvi* L. (1), mais, dans ce dernier cas, la production d'un type octocellulaire à huit étages comportant huit éléments superposés et même l'apparition de formes dérivant d'un proembryon octocellulaire à sept étages avec deux cellules subterminales juxtaposées, ont amené dans la construction de l'embryon, des complications qui ont rendu très malaisée l'étude de la marche de la segmentation et n'ont pas permis de dégager des lois embryogéniques précises.

Par division transversale des deux cellules *ca* et *cb* du proembryon bicellulaire (*fig.* 1 et 2), se constitue, chez le *Silaus*, une tétrade linéaire en C_2. D'une manière très constante, la cellule supérieure, *cc*, de cette tétrade se segmente par une paroi oblique en deux éléments juxtaposés *a* et *b* (*fig.* 4 et 6) de dimensions quelque peu dissemblables; d'une manière à peu près générale, la cellule subterminale, *cd*, se divise verticalement et donne deux éléments juxtaposés (*fig.* 6); d'une manière moins fréquente, *cd* se partage transversalement en deux cellules superposées *t* et *r* (*fig.* 7). Pendant ce temps, les deux cellules inférieures de la tétrade, *m* et *ci*, par segmentations transversales, ont donné naissance aux quatre éléments superposés *d*, *f*, *n* et *n'*. Aux termes de ces divisions, le proembryon octocellulaire se montre composé de six étages dans le premier cas, de sept dans le deuxième. Toutes les formes qui apparaissent ultérieurement dérivent de l'un ou de l'autre de ces deux types proembryonnaires, les processus de division demeurant néanmoins les mêmes pour ce qui concerne les deux éléments supérieurs *a* et *b* et les quatre éléments inférieurs *d*, *f*, *n* et *n'*.

Les figures 7 et 8 montrent comment les deux cellules *a* et *b* donnent quatre éléments en tétraèdre, dont l'un au sommet, représente un épiphyse, *e*, qui, plus tard, selon l'orientation des coupes, se détachera d'une manière plus ou moins distincte. Les trois éléments sous-épiphysaires correspondent à la partie cotylée *s. stricto*, génératrice extérieurement des cotylédons.

Les deux cellules juxtaposées, en *cd*, dans le proembryon octocellulaire à six étages (*fig.* 6) par divisions verticales méridiennes, produisent quatre cellules circumaxiales (*fig.* 9) qui se segmentent longitudinalement pour isoler, vers l'extérieur, les premiers éléments de dermatogène (*de*, *fig.* 10, 13); les cellules intérieures prennent ensuite des parois transversales séparant, vers le bas, les initiales de l'écorce de la racine, vers le haut, des éléments qui, par division longitudinale, donnent naissance aux cellules-mères du périblème et du plérome (*fig.* 18 à droite, 22 à gauche). Ce mode de séparation des *iec* a été pour la première fois décrit dans les *Nicotiana*, en 1922 (2). Quand, en *cd*, se produisent deux éléments superposés *t* et *r* (*fig.* 7), au niveau de *t*, des cloisons verticales arrivent bientôt à séparer les trois histogènes (*fig.* 19, 20, 21, 23); au niveau de *r* une première cloison, tangentielle, isole le dermatogène (*fig.* 19) et intérieurement des cellules qui peuvent devenir les initiales de l'écorce de la racine (*fig.* 19). Mais celles-ci dans la plupart des cas ne s'individualisent que plus tard (*fig.* 23), soit par une paroi oblique qui sépare

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 339; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 77, 1930, p. 494.

(2) R. Souèges, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1125; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 163-178.

en même temps vers l'intérieur, une initiale du plérome (*icc*), (*fig.* 23 à gauche), comme cela a été décrit au sujet des *Hyoscyamus* ([3]), soit par une paroi transversale qui engendre en même temps, vers le haut, une cellule génératrice, par division verticale, d'un élément de périblème vers l'extérieur et d'une initiale de plérome au centre (*fig.* 23 à droite).

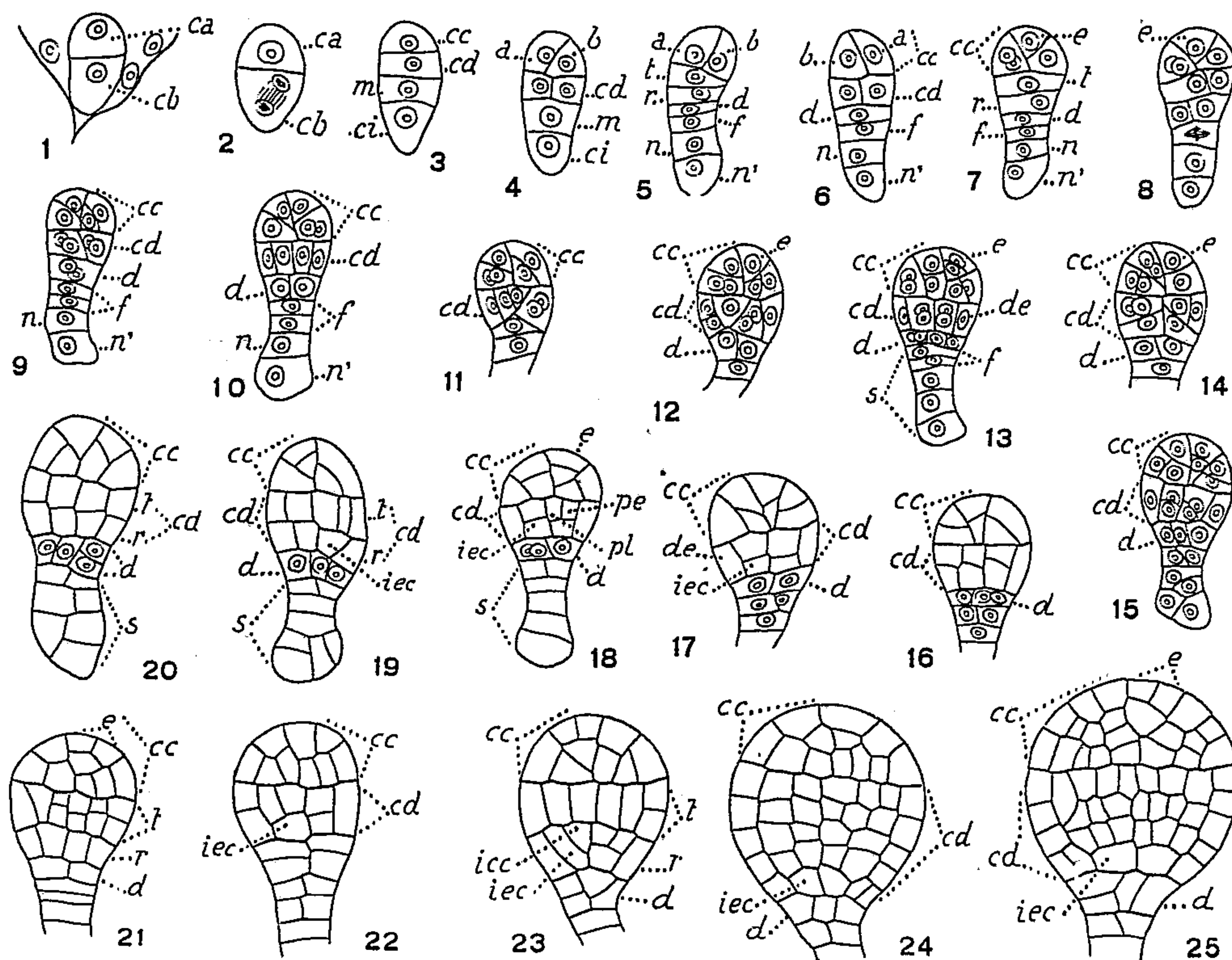


Fig. 1 à 25. — *Silaus pratensis* Bess. — Les principaux stades du développement du proembryon. *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule-fille supérieure de *ca* ou partie cotylée *s. lato*; *a* et *b*, cellules-filles de *cc*; *cd*, cellule-fille inférieure de *ca* ou partie hypocotylée; *m* et *ci*, cellules-filles de *cb*; *t*, cellule-fille de *cd* ou primordium de la tige hypocotylée; *r*, cellule-fille de *cd* ou primordium de la racine; *d*, cellule-fille supérieure de *m* ou primordium de la coiffe; *f*, cellule-fille inférieure de *m*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *icc* et *iec*, initiales du plérome et de l'écorce de la racine; *s*, suspenseur. Gr. = 360.

L'élément *d* du proembryon octocellulaire produit le primordium de la coiffe, par des processus analogues à ceux qui ont été établis aux sujet des Solanacées. Les trois éléments inférieurs, *f*, *n*, et *n'* concourent à la formation d'un suspenseur qui n'offre aucune différenciation particulière (*fig.* 15, 19, 20).

Quelques formes irrégulières, aberrantes, ont été rencontrées : l'élément *cd* peut parfois se segmenter obliquement (*fig.* 11); des cloisons obliques peuvent encore apparaître dans les cellules faisant partie plus tard du même étage *cd*; enfin parfois la cellule *m*, autrement dit ses deux cellules-filles *d* et *f* (*fig.* 16, 22) peuvent participer à la construction de la partie médiane de la coiffe.

([3]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1279; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 60, 1922, p. 236-241.

Comme on peut aisément s'en rendre compte, d'après les seules figures, les formes embryonnaires du *Silaus pratensis* rappellent d'une manière frappante celles qui ont été observées, chez le *Polemonium cæruleum* L. (4), et tout ce que j'ai écrit au sujet de cette dernière espèce, en 1939, pourrait ici être reproduit pour montrer à quel point se ressemblent l'histoire embryogénique du *Silaus* et celle du *Polemonium*. Le tableau résumant les lois du développement, valable pour les deux cas, est très étroitement comparable à celui qui a été établi au sujet des Solanacées; il en diffère cependant, essentiellement, par la disposition des quatre éléments engendrés par la cellule *cc* de la tétrade, ces quatre éléments, qui correspondent à quatre octants supérieurs, se disposant régulièrement autour de l'axe chez les Solanacées, se groupant en tétraèdre avec différenciation de l'un deux en cellule épiphysaire, chez le *Polemonium* et le *Silaus*. Par ce dernier caractère, les deux plantes se rattachent au *Myosotis hispida* Schecht. (5). Tous ces rapprochements viennent encore confirmer l'opinion des systématiciens qui considèrent les Ombellifères comme voisines des familles entrant dans l'alliance des Polémoniales dite encore des Solanales.

Le *Silaus pratensis* représenterait un type par superposition ayant pour caractères de départ ceux du *Myosostis* et, comme caractères de superposition, ceux des Solanacées. Par ces derniers, il appartiendrait au mégarchétype V; par les premiers, il se rangerait dans le cinquième groupe embryogénique; mais il occuperait également, par ses formes octocellulaires offrant en *cd* deux cellules superposées, une case encore vide dans le sixième groupe. Les deux types octocellulaires qu'il présente, déjà observés chez le *Carum Carvi*, pourront sans aucun doute aider à résoudre le difficile problème d'embryogénie comparée que posent les divisions actuelles introduites dans la vaste famille des Ombellifères.

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Sur un premier essai d'utilisation scientifique du bathyscaphe* F. N. R. S. 3. Note de M. **Théodore Monod**.

Au terme de ses essais purement techniques le bathyscaphe F. N. R. S. 3 a récemment abordé une phase nouvelle de sa carrière avec les deux plongées que j'ai pu effectuer au large de Dakar, les 18 et 22 avril, en compagnie du Commandant Houot. Au cours de la première (850 m) le séjour sur le fond a dû se voir abrégé, mais lors de la deuxième descente nous avons passé environ 5 h à 1400 m.

Bien que les observations visuelles, comme la photographie, soient, dans

(4) R. Souèges, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1338; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 86, 1939, p. 289-297.

(5) R. Souèges, *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 726 et 848; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 70, 1923, p. 385-401.

l'état actuel de l'appareil, difficiles, quelques constatations ont pu être faites.

a. Entre deux eaux : une faune macro- et microplanctonique abondante existe de la surface jusqu'au contact même du fond; elle est particulièrement visible en lumière réfléchie, projecteurs allumés, mais dans l'obscurité se manifeste par la forte densité des luminescences animales, très souvent à éclipses. La rapidité des organismes eux-mêmes jointe au mouvement propre du bathyscaphe empêche dans la plupart des cas tout examen assez prolongé pour une identification. De gros organismes lents (par exemple Méduses) sont par contre plus visibles : à 700 m un animal assez volumineux (corps cylindroïde suivi d'une longue queue) représente sans doute un Hétéropode (Ptérotrachéidé).

b. Sur le fond : ici la parfaite immobilité de l'engin quand il est posé, comme les possibilités de déplacement qu'il présente (grâce au jeu du guide-rope, du délestage et des moteurs) permettent une étude plus attentive.

Parmi les organismes benthiques aperçus à 1400 m (environ 25 milles dans le Sud-Ouest de Dakar), je citerai : plusieurs petits Squales (probablement 1 m-1,50 m), gris violet foncé (probablement *Centroscymmus* ou genre voisin), une Raie, du genre *Raja*, plusieurs *Halosaurus*, qui se tiennent posés sur le fond, face au courant et faisant onduler leur longue queue, plusieurs exemplaires d'une espèce de Gadidé brun foncé (paraissant voisin de *Physiculus-Brosmiculus* mais avec des ventrales très allongées), un Brotulidé gris, très épais et trapu (environ 1 m ?), une espèce rubannée et très argentée (peut-être *Stylephorus*), des Astéries, un Pennatulidé, et un Crabe de grande taille (largeur probable de la carapace : environ 50 cm), de la famille des Xanthidés et proche semble-t-il des Geryons : il s'agit très vraisemblablement d'une espèce non décrite.

Cette faune, observée sur un espace en fait punctiforme, témoigne d'un peuplement relativement abondant, au moins en Poissons. Les Invertébrés non fouisseurs (et de grande taille, les seuls pouvant être aperçus) sont rares. Aucun organisme ne paraît attiré par la lumière des projecteurs.

La surface du sol est très irrégulière, avec des bosses, de petites buttes coniques et des trous (terriers); elle est, de plus, relativement résistante comme le prouvent : 1° le fait que les tas de grenaille de fonte lâchés au cours des manœuvres, s'ils soulèvent bien, en tombant, un léger nuage de vase, vite dissipé, demeurent posés *sur* le fond et parfaitement visibles, sans s'enfoncer; 2° celui que le passage du guide-rope (une chaîne) provoque dans le sédiment des craquelures qui impliquent une certaine compacité de ce dernier.

A 1400 m, un courant très net (peut-être de 0,5-1 nœud), et qui n'est peut-être pas sans rapports avec l'aspect et la nature du substratum, faisait défiler devant le bathyscaphe immobilisé une faune bathypélagique

abondante, mais beaucoup plus pauvre en organismes lumineux que les couches plus éloignées du fond. Cette faune nageuse arrive au contact même du sol : elle comporte de nombreuses Méduses, des Crevettes rouges que l'on voit parfois se laisser passivement entraîner, toutes droites debout sur leur queue, de grands Chætognathes (très abondants), et nombre d'organismes énigmatiques; des animaux benthiques mais très légers, par exemple de grands Pycnogonides (probablement *Colossendeis* sp.), peuvent également être emportés par le courant.

Il n'est pas douteux que, dans le bathyscaphe actuel, les dimensions et la situation du seul hublot d'observation rendent cette dernière difficile. L'installation des appareils photographiques à l'extérieur de la cabine permettra seule de saisir des animaux se déplaçant trop rapidement pour pouvoir l'être actuellement. Pour l'observation en pleine eau l'immobilisation de l'engin sera nécessaire : elle ne semble pas encore aisément réalisable. Les bathyscaphes futurs devront faire une place beaucoup plus large à l'observation et s'efforcer en particulier de séparer topographiquement les deux fonctions : observation et pilotage, soit au moyen de cabines cloisonnées (et peut-être légèrement plus grandes), soit en prévoyant deux cabines distinctes sous un flotteur unique. Quant au problème des captures éventuelles d'animaux, il demeure entier.

Tel qu'il existe actuellement, et en ne songeant qu'aux problèmes biologiques, à l'exclusion des autres (océanographie physique, géophysique, etc.), le bathyscaphe paraît devoir être particulièrement utile en ce qui concerne l'étude du fond : un travail méthodique sur des surfaces déterminées, échelonnées jusqu'à 500 ou 1000 m, mériterait sans doute d'être entrepris.

M. **Jean Cabannes** fait hommage d'un Ouvrage de MM. R. Mavrodineanu et Henri Boiteux intitulé : *L'Analyse spectrale quantitative par la flamme*, dont il a écrit la *Préface*.

M. **René Roy**, Membre de l'Académie des sciences morales et politiques, fait hommage à l'Académie du second *Cahier du Séminaire d'Économétrie* publié sous sa direction.

M. **Albert Vandel** adresse en hommage à l'Académie une série de publications relatives à ses travaux de Biologie.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° GEORGES VALIRON. *Fonctions analytiques.*

2° *Bulletin de l'Institut Océanographique. Table générale* (1904-1953). Vol. I à L, nos 1 à 1034 *bis. Table des bulletins. Index des auteurs. Index des matières.*

3° Institut Catholique de Paris. *Annuaire* 1953-1954.

4° *The University of Glasgow*, 1451-1951. *A short history*, by J. D. MACKIE. (Volume commémoratif du cinquième Centenaire de l'Université.)

5° TORD ADOLFSSON. *A spectrophotometric investigation into bright and dark regions in Taurus. Part III. The distribution of obscuring material* (Thèse, Uppsala).

6° BO HALLGREN. *Haemoglobin formation and storage iron in protein deficiency* (Thèse, Uppsala).

7° JORGE CHEBATAROFF. *Observaciones acerca del Pirometamorfismo y la Milonitización de algunas rocas de la región de Mal Abrigo.*

8° JOSÉ L. MASSERA. *Estabilidad total y vibraciones aproximadamente periódicas.*

9° EUGENIO RIESZ. *La primulina, un nuevo principio antimicrobiano.*

10° A. PALUZIE. *Formación de los cráteres lunares.*

11° MILOSLAV OKAL. *Grécki atomisti a Epikuros.*

12° Polska Akademia Nauk. Instytut historii kultury materialnej. *Kwartalnik historii kultury materialnej.* Rok I, nos 1-2.

13° Académie des sciences de l'Esthonie. *Eesti NSV Floora.* I. — [*Publications*].

ALGÈBRE. — *Sur la caractérisation des groupes par leurs équivalences régulières.* Note (*) de M. **GABRIEL THIERRIN**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Nous étudions quelques classes de demi-groupes dans lesquels les équivalences régulières à droite possèdent certaines propriétés. En partant des demi-groupes, nous donnons quelques caractérisations des groupes au moyen de leurs équivalences régulières à droite.

1. Une équivalence R définie dans le demi-groupe D est dite *intègre à droite* si la relation $xa \equiv a^2(\mathrm{R})$ entraîne $x \equiv a(\mathrm{R})$.

THÉORÈME 1. — *Un demi-groupe* D *dont les équivalences régulières à droite sont intègres à droite est globalement idempotent* (*c'est-à-dire* $\mathrm{D}^2 = \mathrm{D}$) *et pour tout* $x \in \mathrm{D}$, *il existe* y *tel que l'on ait* $xy = x$.

En effet, supposons que $\mathrm{D}^2 \subset \mathrm{D}$ et soit $p \in \mathrm{D} - \mathrm{D}^2$. L'équivalence π répartissant D en les deux classes $\{p\}$ et $\{\mathrm{D} - p\}$ est régulière, donc intègre à droite. Si $x \in \mathrm{D}^2$, on a $xp \equiv p^2(\pi)$. D'où $x \equiv p(\pi)$, c'est-à-dire $p \in \{\mathrm{D} - p\}$, contre l'hypothèse. Donc $\mathrm{D}^2 = \mathrm{D}$.

(*) Séance du 3 mai 1954.

Supposons ensuite que l'élément x ne soit pas net à droite et soit W_x son résidu à droite. On sait ([1]) que W_x est idéal à droite dans D et que l'équivalence principale à droite R_x associée au complexe $\{x\}$ est régulière à droite. Par conséquent, d'après les hypothèses faites, R_x est intègre à droite. Si $x \in W_x$, $x^2 \in W_x$, et comme $D^2 = D$, on a $x = x_1 x_2$ et $x_1 \notin W_x$. Si $x_2 \notin W_x$, il existe y_2 tel que $x_2 y_2 = x$, et $x y_2 = x_1 x_2 y_2 = x_1 x \in W_x$. Par conséquent, puisque W_x est une classe mod R_x, $x_1 x \equiv x^2 (R_x)$ et donc $x_1 \equiv x (R_x)$, c'est-à-dire $x_1 \in W_x$, ce qui est impossible. Si $x_2 \in W_x$, on a $x_1 x_2 \equiv x_2^2 (R_x)$. D'où $x_1 \equiv x_2 (R_x)$, c'est-à-dire de nouveau $x_1 \in W_x$. Par conséquent, l'élément x ne peut appartenir à W_x et il existe y tel que $xy = x$.

THÉORÈME 2. — *Pour qu'un demi-groupe* D *complètement intègre à gauche* ([2]) *soit un groupe, il faut et il suffit que ses équivalences régulières à droite soient intègres à droite.*

La condition est nécessaire, puisque dans un groupe les équivalences régulières à droite sont simplifiables à droite, donc intègres à droite.

La condition est suffisante. L'égalité étant une équivalence régulière est donc intègre à droite, et D est par conséquent aussi complètement intègre à droite. Si $x \in D$, d'après le théorème 1, il existe y tel que $xy = x$. L'égalité $xyx = x^2$ entraîne $yx = x = xy$. L'élément x ne peut pas appartenir à W_y, car si $x \in W_y$, comme l'équivalence principale à droite R_y est intègre à droite et W_y est idéal à droite, on a $x^2 \equiv xy \equiv yx \; (R_y)$. D'où $x \equiv y \; (R_y)$, et $y \in W_y$, ce qui est impossible d'après le théorème 1. Il existe donc un élément x' tel que $xx' = y$ et l'on a $yy = yxx' = xx' = y$. L'élément y, étant idempotent, est élément neutre de D. En effet, on a, pour tout $a \in D$,

$$ay.yay = ay.ay;$$

d'où

$$yay = ay, \qquad ya.ya = a.ya, \qquad ya = a.$$

Donc y est élément neutre à gauche. On montre de même qu'il est élément neutre à droite. Si $w \in W_y$, $yw \in W_y$ et donc $yw \equiv w^2 \; (R_y)$. D'où $y \equiv w \; (R_y)$, c'est-à-dire $y \in W_y$, ce qui est impossible.

Par conséquent $W_y = \emptyset$ et l'élément neutre y est net à droite. Donc D est un groupe.

COROLLAIRE. — *Pour qu'un demi-groupe soit un groupe, il faut et il suffit que ses équivalences régulières à droite soient intègres à droite et que ses équivalences régulières à gauche soient intègres à gauche.*

De ce corollaire, on déduit facilement le théorème suivant, annoncé dans un autre Recueil ([3]).

([1]) *Cf.* P. DUBREIL, *Mém. Acad. Sc.*, 63, 1941, p. 1-52.

([2]) Un demi-groupe est complètement intègre à gauche si la relation $ax = a^2$ entraîne $a = x$. On a la définition symétrique.

([3]) *Bull. de la Classe des Sciences*, *Acad. Royale de Belgique*, 39, p. 942.

Pour qu'un demi-groupe soit un groupe, il faut et il suffit que ses équivalences régulières à droite soient simplifiables à droite et que ses équivalences régulières à gauche soient simplifiables à gauche.

2. L'équivalence R est dite *limitative à droite* dans D, si la relation

$$ax \equiv bx \equiv a \quad (\mathrm{R}) \qquad \text{entraîne} \qquad a \equiv b \quad (\mathrm{R}).$$

Une équivalence régulière R *intègre à droite et à gauche est limitative à droite et à gauche.*

En effet, de $ax \equiv bx \equiv a(\mathrm{R})$ suit $axa \equiv bxa \equiv a^2(\mathrm{R})$, d'où $xa \equiv a(\mathrm{R})$. Si $b \not\equiv a(\mathrm{R})$, $ba \not\equiv a^2(\mathrm{R})$. Mais $bxa \equiv ba(\mathrm{R})$, et donc $ba \equiv a^2(\mathrm{R})$, contre l'hypothèse. Par conséquent, $b \equiv a(\mathrm{R})$. On a la démonstration symétrique.

THÉORÈME 3. — *Un demi-groupe* D *dont toutes les équivalences régulières à droite sont limitatives à droite est globalement idempotent.*

Pour tout $x \in \mathrm{D}$, *il existe* y *tel que* $xy = x$, *et si le résidu à droite* W_x *n'est pas vide,* W_x *est consistant à gauche* ([4]).

Si $\mathrm{D}\text{-}\mathrm{D}^2 \neq \emptyset$ et si $p \in \mathrm{D}\text{-}\mathrm{D}^2$, l'équivalence π, définie dans la démonstration du théorème 1, étant régulière, est donc ici limitative à droite. Si $x \in \mathrm{D}^2$, on a $px \equiv x^2 \equiv x(\pi)$. D'où $p \equiv x(\pi)$, et $p \in \{\mathrm{D}\text{-}p\}$, ce qui est impossible. Donc $\mathrm{D}^2 = \mathrm{D}$.

Si $\mathrm{W}_x \neq \emptyset$, et si $w \in \mathrm{W}_x$, la relation $ab \in \mathrm{W}_x$ entraîne, puisque $wb \in \mathrm{W}_x$, $ab \equiv wb \equiv w(\mathrm{R}_x)$. D'où, puisque R_x est limitative à droite, $a \equiv w(\mathrm{R}_x)$, et $a \in \mathrm{W}_x$, c'est-à-dire W_x est consistant à gauche.

L'élément x ne peut appartenir à W_x, car si $x \in \mathrm{W}_x$, comme D est globalement idempotent, on a $x = x_1 x_2 \in \mathrm{W}_x$ et $x_1 \in \mathrm{W}_x$, ce qui est impossible.

THÉORÈME 4. — *Pour qu'un demi-groupe* D *soit un groupe, il faut et il suffit qu'il contienne un élément neutre e tel que l'équivalence principale à droite* R_e *qui lui est associée soit limitative à droite.*

La condition est évidemment nécessaire. Pour établir la suffisance de la condition, montrons que e est net à droite, c'est-à-dire que le résidu à droite W_e est vide. Si $\mathrm{W}_e \neq \emptyset$ et si $w \in \mathrm{W}_e$, $ew \in \mathrm{W}_e$ et on a $ew \equiv w^2 \equiv w(\mathrm{R}_e)$. D'où $e \equiv w(\mathrm{R}_e)$ et $e \in \mathrm{W}_e$, ce qui est impossible. Donc $\mathrm{W}_e = \emptyset$.

THÉORÈME 5. — *Pour qu'un semi-groupe* S *soit un groupe, il faut et il suffit que ses équivalences régulières à droite soient limitatives à droite.* Cela découle des théorèmes 3 et 4.

COROLLAIRE. — *Pour qu'un semi-groupe soit un groupe, il faut et il suffit que ses équivalences régulières à droite soient simplifiables à droite.*

([4]) Voir *loc. cit.* ([1]).

ALGÈBRE. — *Note sur la structure des matrices unitaires.*
Note de (*) M. **Marcel Vivier**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. J'ai indiqué ([1]) que toute matrice unitaire θ_n d'ordre $n=k+r$, admet la décomposition ([2])

$$\theta_n=\left(\begin{array}{c|c} X & 0 \\ \hline 0 & Y \end{array}\right)\left(\begin{array}{c|c} I_k & \varphi \\ \hline -\varphi^* & I_r \end{array}\right), \tag{1}$$

$\varphi_{k\times r}$ est arbitraire, φ^* est son adjointe, X et Y satisfont aux seules relations

$$X(I_k+\varphi\varphi^*)X^*=I_k, \tag{2}$$

$$Y(I_r+\varphi^*\varphi)Y^*=I_r, \tag{3}$$

Pour résoudre (2) et (3) en X et Y (φ étant donnée) on établit d'abord que, *quel que soit le rang de* φ, *on peut trouver deux matrices unitaires* $\mathcal{T}$ *et* τ *telles que* (pour $k \geqq r$)

$$\varphi=\mathcal{T}\begin{pmatrix} 0 \\ u \end{pmatrix}\tau, \tag{4}$$

u est une matrice diagonale $\begin{pmatrix} u_1 & \ldots & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & u_r \end{pmatrix}$, u_s est positif ou nul. En posant $u_s=\cot\alpha_s$ ($0<\alpha_s \leqq \pi/2$) on tire de (2) et (3)

$$X=P\begin{pmatrix} I_{k-r} & 0 & & 0 \\ 0 & \sin\alpha_1 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & & \sin\alpha_r \end{pmatrix}\mathcal{T}^{-1}; \qquad Y=Q\begin{pmatrix} \sin\alpha_1 & \ddots & 0 \\ 0 & & \sin\alpha_r \end{pmatrix}\tau,$$

P et Q étant deux matrices unitaires quelconques, de sorte qu'on a, avec $M_s=\begin{pmatrix} \sin\alpha_s & \cos\alpha_s \\ -\cos\alpha_s & \sin\alpha_s \end{pmatrix}$, T étant une matrice de permutation convenablement choisie

$$\boxed{\theta_n=\left(\begin{array}{c|c} P & 0 \\ \hline 0 & Q \end{array}\right)T\begin{pmatrix} I_{k-2} & 0 & & 0 \\ 0 & M_1 & \ddots & \\ 0 & & & M_r \end{pmatrix}T^*\left(\begin{array}{c|c} \mathcal{T}^{-1} & 0 \\ \hline 0 & r \end{array}\right).} \tag{5}$$

Si $r=1$

$$\theta_n=\left(\begin{array}{c|c} P & 0 \\ \hline 0 & Q \end{array}\right)\begin{pmatrix} I_{k-1} & 0 \\ 0 & M \end{pmatrix}\left(\begin{array}{c|c} \mathcal{T}^{-1} & 0 \\ \hline 0 & r \end{array}\right), \tag{6}$$

(*) Séance du 3 mai 1954.
([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2327.
([2]) I_x représentera dans tout le texte la matrice unité d'ordre x.

2. J'appellerai matrice orthogonale élémentaire la matrice $\left(\begin{array}{c|c|c} I_\sigma & 0 & 0 \\ \hline 0 & M & 0 \\ \hline & & F_{\sigma}' \end{array}\right)$ je la représenterai par la *colonne* $\|1 \ldots 1\, M\, 1 \ldots 1\|^*$. Un tableau de telles colonnes désignera le produit des matrices qu'elles figurent. D_s est une matrice diagonale *unitaire* à s paramètres. Sa diagonale principale s'écrit $e^{i\lambda_1} \ldots e^{i\lambda_s} 1 \ldots 1$; T_s est une matrice de permutation qui n'opère que dans les s premières lignes du facteur matriciel situé à sa droite. Elle peut se réduire à D_0.

3. Si $r = 1$, on peut poser $\varphi = D_k T_k \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \vdots \\ \rho_k \end{pmatrix}$, T_k permet de supposer qu'au moins ρ_1 n'est pas nul (le cas $\varphi = 0$ est écarté). Les ρ_s sont positifs, ils peuvent être nuls pour $s \neq 1$. Avec $N_s = \sqrt{\rho_1^2 + \ldots + \rho_s^2}$, $u = N_k = \cot \alpha_k$, $\operatorname{tg} \alpha_s = (\rho_{s+1}/N_s)$ (pour $s < k$) on peut prendre $\tau = 1$ et

$$\mathfrak{T} = D_k T_k \left\| \begin{matrix} M_1 & 1 & \ldots & 1 \\ 1 & M_2 & \ldots & 1 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 1 & 1 & \ldots & M_{k-1} \end{matrix} \right\|.$$

En transportant ces valeurs de $\mathfrak{T}$ et r dans (6), il viendra

$$\theta_{k+1} = \left(\begin{array}{c|c} P & 0 \\ \hline 0 & e^{i\lambda} \end{array}\right) \left\| \begin{matrix} 1 & . & \ldots & M_1^{-1} \\ . & . & \ldots & \ldots \\ 1 & M_{k-1}^{-1} & \ldots & \ldots \\ M_k & 1 & \ldots & 1 \end{matrix} \right\| \left(\begin{array}{c|c} T_k^* D_k^* & 0 \\ \hline 0 & 1 \end{array}\right).$$

Il s'ensuit, par récurrence, *que la matrice unitaire d'ordre n la plus générale, (qui dépend de n^2 paramètres réels), est décomposable en produit de n^2 matrices unitaires à un paramètre, diagonales ou orthogonales élémentaires alternées avec des matrices de permutation*, conformément au schéma suivant, appliqué au cas $n = 5$, sur lequel la loi générale de composition se reconnaît sans peine.

$$\theta_5 = D_5 \left\| \begin{matrix} M \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{matrix} \right\| D_1 \left\| \begin{matrix} 1 & M \\ M & 1 \\ 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{matrix} \right\| T_2^* D_2 \left\| \begin{matrix} 1 & 1 & M \\ 1 & M & 1 \\ M & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{matrix} \right\| T_3^* D_3 \left\| \begin{matrix} 1 & 1 & 1 & M \\ 1 & 1 & M & 1 \\ 1 & M & 1 & 1 \\ M & 1 & 1 & 1 \end{matrix} \right\| T_4^* D_4. \tag{7}$$

On notera que les arguments des matrices M *généralisent dans l'espace complexe à n dimensions la notion des angles d'Euler de l'espace réel à trois dimensions.*

4. Si $k = r$, au lieu de se donner φ, on peut, sans introduire plus de $2k^2$ paramètres se donner le produit $(\mathfrak{T} D_k u D_k^{-1} \tau)$, les matrices $\mathfrak{T}$, u, τ étant arbitraires. On choisira D_k, d'après (6), pour chasser les k paramètres surabondants. Si $r = k - 1$ il est possible de faire une remarque analogue. Il découle de là que la formule (5) permet de construire les matrices unitaires d'ordre $2k$

et $(2k-1)$ avec $(2k)^2$ et $(2k-1)^2$ paramètres pourvu qu'on sache écrire les matrices d'ordres k et $k-1$ à l'aide de k^2 et $(k-1)^2$ paramètres. Par exemple à partir de

$$\theta_2 = \begin{pmatrix} e^{i\lambda_1} & 0 \\ 0 & e^{i\lambda_2} \end{pmatrix} (\mathrm{M}) \begin{pmatrix} e^{i\lambda_3} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

on obtiendra

$$\theta_4 = \mathrm{D}_4 \left(\begin{array}{c|c} \mathrm{M}_1 & 0 \\ \hline 0 & \mathrm{M}_2 \end{array}\right) \left(\begin{array}{c|c} \mathrm{D}_1 & 0 \\ \hline 0 & \mathrm{D}'_1 \end{array}\right) \mathrm{T} \left(\begin{array}{c|c} \mathrm{M}_3 & 0 \\ \hline 0 & \mathrm{M}_4 \end{array}\right) \mathrm{T} \left(\begin{array}{c|c} \mathrm{I}_2 & 0 \\ \hline 0 & \mathrm{D}_2 \end{array}\right) \left(\begin{array}{c|c} \mathrm{M}_5 & 0 \\ \hline 0 & \mathrm{M}_6 \end{array}\right) \left(\begin{array}{c|c} \mathrm{D}''_1 & 0 \\ \hline 0 & \mathrm{D}'''_1 \end{array}\right)$$

(T échange les lignes ou les colonnes 2 et 3).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la solution de H. Pollard du problème d'approximation de S. Bernstein.* Note de M. **Ivan Vidav**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soit $\mathrm{K}(u)$, $-\infty < u < \infty$, une fonction continue et soit C_0 l'espace des fonctions $f(u)$, continues sur la droite entière et telles que $f(u) \to 0$ pour $u \to \pm\infty$. Dans un Mémoire récent [1], M. H. Pollard a donné des conditions nécessaires et suffisantes, portant sur $\mathrm{K}(u)$, pour que à toute fonction $f(u) \in \mathrm{C}_0$ et à tout nombre positif ε corresponde un polynome $\mathrm{P}(u)$ tel que l'on ait $|f(u) - \mathrm{K}(u)\mathrm{P}(u)| < \varepsilon$ sur la droite entière. Voici les conditions, indiquées par M. Pollard, auxquelles doit satisfaire $\mathrm{K}(u)$:

(I) Il existe une suite de polynomes $p_n(u)$ jouissant des propriétés :

$$a.\quad \lim_{n\to\infty} p_n(u)\,\mathrm{K}(u) = 1\,; \qquad b.\quad |p_n(u)\,\mathrm{K}(u)| \leq \mathrm{M}, \ -\infty < u < \infty.$$

$$\text{(II)} \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\log|\mathrm{K}(u)|}{1+u^2}\,du = -\infty.$$

Dans cette Note je veux montrer que, si $1/\mathrm{K}(u)$ n'est pas une fonction entière, la condition (I), seule, suffit. En effet, on peut démontrer le théorème suivant :

1. *Soit* $\mathrm{K}(u)$ *une fonction continue sur* $(-\infty, \infty)$, *satisfaisant aux conditions* (I *a et b*). *S'il existe une fonction* $\sigma(u)$ *à variation totale bornée, non équivalente à une constante, telle qu'on ait*

$$(1) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} u^n \mathrm{K}(u)\,d\sigma(u) = 0 \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots),$$

alors $1/\mathrm{K}(u)$ *est une fonction entière.*

Dans la démonstration de ce théorème je me bornerai au cas, où $\mathrm{K}(u)$ est réelle, mais le résultat est valable aussi dans le cas général.

Il résulte d'abord de (I *a*) que $\mathrm{K}(u) \neq 0$. Supposons maintenant qu'il existe une fonction $\sigma(u)$ (on peut supposer $\sigma(u)$ réelle, si $\mathrm{K}(u)$ est réelle), non

équivalente à une constante, vérifiant les relations (1). Posons [1]

$$(2)\qquad S(z)=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\sigma(u)}{u-z},\qquad G(z)=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{K(u)\,d\sigma(u)}{u-z}\qquad (z=x+iy).$$

Les fonctions $S(z)$ et $G(z)$ dont aucune ne se réduit à zéro, sont holomorphes dans les deux demi-plans $y>0$ et $y<0$. $\sigma(u)$ étant réelle, on a $S(\bar{z})=\bar{S}(z)$ et $G(\bar{z})=\bar{G}(z)$. Des relations (1) on peut déduire que

$$(3)\qquad p_n(z)G(z)=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{p_n(u)K(u)}{u-z}d\sigma(u)\qquad [=S_n(z)].$$

A cause de ($I\,a$ et b), la suite $S_n(z)\to S(z)$ uniformément dans les demi-plans $y>h$ et $y<-h$ pour tout $h>0$. Donc, il résulte de (3) que

$$p_n(z)=\frac{S_n(z)}{G(z)}\to\frac{S(z)}{G(z)}=p(z)$$

pour tout point $z=x+iy$, $|y|>0$, où $G(z)\neq 0$. Le lemme suivant nous sera utile dans la suite :

Soit $f(u)$ une fonction continue et bornée sur $(-\infty,\infty)$: $|f(u)|<M$. Soit $\sigma(u)$ une fonction non décroissante telle que $\sigma(+\infty)-\sigma(-\infty)<\infty$. Posons

$$H(z)=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{f(u)\,d\sigma(u)}{u-z}\qquad (z=x+iy).$$

En tout point x où la dérivée $\sigma'(x)$ existe (donc p. p.), on a

$$|H(x+iy)|<A+B\,|\log|y||,$$

où A et B ne dépendent que de x et de M, mais sont les mêmes pour toute fonction $f(u)$ telle que $|f(u)|<M$.

Or, on sait que $\lim_{y\to+0}G(x+iy)=G(x+io)$ existe p. p. et que l'on a p. p. $G(x+io)\neq 0$, $[G(x-io)=\bar{G}(x+io)]$. Soient x_1 et x_2, $x_1<x_2$, deux points de l'axe réel tels que : 1° $G(x_1+io)\neq 0$, $G(x_2+io)\neq 0$. Donc, si $\delta>0$ est assez petit, on aura $|G(x_i+iy)|\geq m>0$, $i=1, 2$ pour $|y|\leq\delta$. 2° en posant $\sigma(u)=\sigma_1(u)-\sigma_2(u)$, $\sigma_1(u)$ et $\sigma_2(u)$ étant non décroissantes, les dérivées $\sigma'_i(x_k)$, $i, k=1, 2$, existent et sont finies. Soit γ_1 un arc simple de longueur finie joignant les points $x_1+i\delta$ et $x_2+i\delta$, situé tout entier dans le demi-plan $y>0$ et qui ne passe par aucun zéro de $G(z)$, et soit γ_2 un arc joignant $x_1-i\delta$ et $x_2-i\delta$, ayant des propriétés semblables dans le demi-plan $y<0$. Les deux segments $x=x_1$, $|y|\leq\delta$ et $x=x_2$, $|y|\leq\delta$, et les arcs γ_1, γ_2 forment une courbe fermée C. Sur cette courbe C, le module $|G(z)|$ est borné inférieurement par un nombre positif. Par conséquent, d'après le

[1] *Proc. of the Amer. Math. Soc.*, 4, p. 869-75.

lemme énoncé plus haut, en tenant compte des propriétés des points x_1 et x_2, il existe deux constantes A et B telles que, sur C, on ait

$$|p_n(z)| = \left|\frac{S_n(z)}{G(z)}\right| < A + B\,|\log|y||.$$

Comme, d'autre part, la suite $p_n(z)$ converge sur C, elle tend vers une fonction holomorphe dans le domaine limité par la courbe C. Il s'ensuit que $p_n(z)$ converge partout vers une fonction entière. Il résulte alors de (I a) que $1/K(x) = p(x)$ est une fonction entière.

On sait que la condition (II) est nécessaire pour que la suite $\{u^n K(u)\}$ soit complète sur la droite entière. D'où l'on peut tirer :

Corollaire. — *Supposons que* $K(u)$, *continue sur* $(-\infty, \infty)$, *ne soit pas l'inverse d'une fonction entière. Si* $K(u)$ *satisfait aux conditions* (I *a et b*), *alors*

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\log|K(u)||}{1+u^2}\, du = \infty.$$

On peut remplacer, dans l'énoncé du théorème 1, la droite entière par un ensemble E fermé quelconque, en supposant (I a et b) remplies pour $u \in E$. On a, en effet le théorème :

2. *Soit* $K(u)$ *une fonction continue sur* E, *satisfaisant aux conditions* (I *a et b*). *S'il existe une fonction* $\sigma(u)$ *à variation totale bornée, constante sur* CE (*complément de* E), *non équivalente à une constante sur* E, *telle que*

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u^n K(u)\, d\sigma(u) = 0 \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

alors, il existe une fonction entière $p(z)$, $z = x + iy$, *avec* $1/K(x) = p(x)$, $x \in E$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les solutions fortes du problème de Tricomi.* Note (*) de M. **Hans F. Weinberger**, présentée par M. Joseph Pérès.

Démonstration de l'existence de solutions fortes dans le problème de Tricomi.

Dans deux Mémoires récents, MM. P. Germain et R. Bader [1], [2], ont démontré l'existence d'une solution faible du problème de Tricomi, c'est-à-dire du problème de la détermination d'une solution $u\ (x, z)$ de l'équation mixte.

(1) $$z u_{xx} + u_{zz} = 0.$$

(*) Séance du 3 mai 1954.

(1) *O.N.E.R.A.*, pnblication n° 54, 1952.

(2) *Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo*, série 2, 2, 1953, p. 53.

dans un domaine $\mathcal{D}_\Gamma$ limité dans le demi-plan H^+, $z \geqq 0$, par un arc arbitraire Γ dont les points extrêmes O et O′ sont situés sur $z = 0$, et par deux caractéristiques OL et O′L situées dans le demi-plan H^-, $z \leqq 0$, la fonction u prenant les valeurs données g sur Γ et f sur OL. Nous supposons que g soit continue, et que f soit deux fois dérivable. Une solution faible est par définition une limite uniforme de solutions fortes (solutions dérivables) de (1), mais une telle solution n'est pas nécessairement dérivable.

Dans cette Note nous démontrons que la solution faible construite par MM. Germain et Bader est au fait une solution forte de (1). Ceci se démontre à l'aide du lemme suivant.

LEMME. — *Soit Γ_1 un arc dans H^+ tel que le problème de Tricomi ait une solution forte dans $\mathcal{D}_{\Gamma_1}$. C'est dire que, pour g continue et f deux fois dérivable il existe une solution $u(x, z; f, g)$ de (1) dans $\mathcal{D}_{\Gamma_1}$, prenant les valeurs f sur OL_1 et g sur Γ_1. Soit $v_n(x, z)$ une suite de solutions de (1) dans $\mathcal{D}_{\Gamma_1}$ prenant la valeur f sur OL_1 et les valeurs continues g_n sur Γ_1, g_n convergeant uniformément sur Γ_1 vers une fonction g. Alors les fonctions $v_n(x, z)$ convergent uniformément dans $\mathcal{D}_{\Gamma_1}$ vers une solution forte $u(x, z; f, g)$ de (1).*

Démonstration. — Le principe de maximum de MM. Germain et Bader nous donne

$$(2) \qquad |u(x, z; 0, g)| \leqq \max |g|.$$

Donc,

$$(3) \qquad |u(x, z; f, g) - v_n(x, z)| = |u(x, z; f, g) - u(x, z; f, g_n)| = |u(x, z; 0, g - g_n)| \leqq \max |g - g_n|.$$

La convergence uniforme des v_n est donc une conséquence immédiate de la convergence uniforme des g_n.

En utilisant les résultats de M. Tricomi ([3]) ou de MM. Germain et Bader pour le problème de Tricomi dans le cas d'un contour normal, on trouve qu'un arc Γ_1 composé d'un nombre fini de courbes normales satisfait à l'hypothèse du lemme. Quand les tangentes de Γ en les points O et O′ forment avec $z = 0$ des angles intérieurs supérieurs à $\pi/2$, MM. Germain et Bader construisent une solution faible par la méthode alternée de Schwartz appliquée à un domaine elliptique et un domaine $\mathcal{D}_{\Gamma_1}$, Γ_1 étant composé de courbes normales. Alors le lemme montre que la solution faible de MM. Germain et Bader est en effet une solution forte.

Notre méthode s'applique aussi au cas où les angles intérieurs sont $\leqq \pi/2$, et conduit à l'existence des solutions fortes pour des arcs Γ arbitraires.

([3]) *Atti della R. Accademia Nazionale dei Lincei* 1923. Serie Quinta, Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche, e Naturali, 14, p. 134.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la solution des équations linéaires aux dérivées partielles par des intégrales définies.* Note (*) de MM. **Joaquin Diaz** et **Geoffrey Ludford**, présentée par M. Joseph Pérès.

Considérons l'équation linéaire hyperbolique à deux variables ([1]) dans sa forme canonique

$$(1)\qquad L(u) \equiv u_{xy} + a(x, y)u_x + b(x, y)u_y + c(x, y)u = 0.$$

Soient $U(x, y; \alpha)$ une solution de (1), dépendante d'un paramètre α, et $f(\alpha)$ une fonction arbitraire. Le Roux ([2]) a démontré que l'intégrale définie

$$(2)\qquad u(x, y) = \int_{\alpha_0}^{x} U(x, y; \alpha) f(\alpha)\, d\alpha, \qquad (\alpha_0 = \text{const.})$$

est aussi une solution de (1), pourvu que U remplisse la seule condition

$$(3)\qquad U_y + a(x, y)\, U = 0,$$

sur les caractéristiques $x = \alpha$ de (1). Le même auteur a donné des théorèmes analogues pour les cas où l'intégration dans (2) s'étend de α_0 à y, de x à y, ou plus généralement de $g(x)$ à $h(y)$, g et h étant des fonctions quelconques. En effet, ce sont là les seuls cas de limites variables pour lesquelles on obtient une solution de (1) par intégration définie.

Dans plusieurs travaux ([3]), M. Bergman a développé une méthode qui permet aussi d'obtenir des solutions de (1) dépendantes d'une fonction arbitraire d'une seule variable. La base de cette " integral operator method " est donnée par le théorème suivant : *Soit* $E(x, y, t)$, $-1 < t < 1$, *une solution de*

$$(4)\qquad (1 - t^2)(E_{yt} + aE_t) - t^{-1}(E_y + aE) + 2xtL(E) = 0$$

telle que

$$(5)\qquad \frac{\sqrt{1 - t^2}}{xt}(E_y + aE)$$

est continue pour $t = 0$, *et converge vers zéro pour chaque* (x, y) *fixe lorsque* $t \to \pm 1$. *Alors, la fonction u définie par l'intégrale aux limites fixes*

$$(6)\qquad u(x, y) = \int_{-1}^{+1} E(x, y, t) f\left[\frac{1}{2}x(1 - t^2)\right] \frac{dt}{\sqrt{1 - t^2}}$$

est une solution de (1), *f étant une fonction arbitraire d'une seule variable.*

(*) Séance du 3 mai 1954.

([1]) Dans cette Note, les variables indépendantes peuvent être réelles ou complexes.

([2]) *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, **12**, 1895, p. 227-316.

([3]) Cf. *Z. Ang. Math. Mech.*, **32**, 1952, p. 33-45 pour la bibliographie du sujet.

Le but de cette Note est de montrer l'équivalence des énoncés de Le Roux et M. Bergman. On voit aisément qu'il suffit de considérer le cas où $E(x, y, t)$ est une fonction paire de t. On déduit de (6)

$$u(x, y) = 2\int_0^1 E(x, y, t) f\left[\frac{1}{2}x(1-t^2)\right]\frac{dt}{\sqrt{1-t^2}},$$

et en posant $\alpha = x(1-t^2)$ on obtient

$$u(x, y) = \int_0^x E\left(x, y, \sqrt{\frac{x-\alpha}{x}}\right) f\left(\frac{1}{2}\alpha\right)\frac{d\alpha}{\sqrt{\alpha(x-\alpha)}}.$$

On vérifie sans peine que

$$\overline{U}(x, y; \alpha) = \frac{E\left(x, y, \sqrt{\frac{x-\alpha}{x}}\right)}{\sqrt{\alpha(x-\alpha)}}$$

est une solution de (1). En outre, (5) étant une fonction impaire de t, continue pour $t = 0$, on conclut de

$$\frac{\alpha}{x}(\overline{U}_y + a\overline{U}) = \frac{\sqrt{1-t^2}}{xt}(E_y + aE)$$

qu'on a

$$\overline{U}_y + a\overline{U} = 0, \qquad \text{pour} \quad x = \alpha.$$

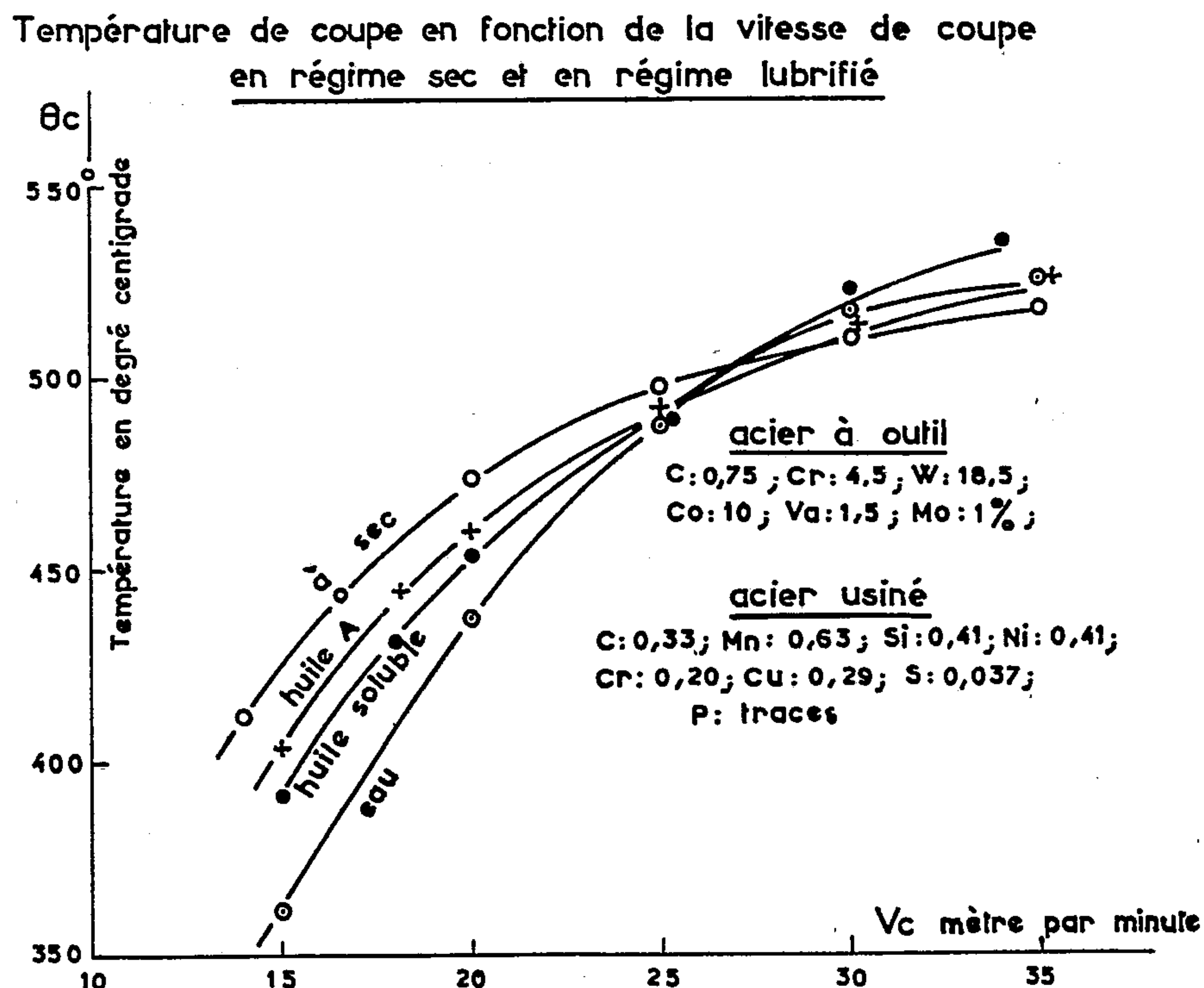
Par conséquence (6) est de la forme (2).

M. Bergman étudie par sa méthode l'écoulement plan d'un fluide parfait compressible. Ce phénomène est décrit par des équations du type (1), a, b, c ne dépendent que de $x - y$. Dans ce cas la méthode de Le Roux se réduit à la détermination d'une solution particulière $\tilde{U}(x, y)$ de (1) satisfaisant à (3) pour $x = 0$. En posant $U(x, y; \alpha) = \tilde{U}(x-\alpha, y-\alpha)$ dans (2) on obtient une famille de solutions de (1) dépendantes d'une fonction arbitraire. Quant à M. Bergman, sa méthode le conduit à chercher des solutions de l'équation (4) à *trois* variables. Il emploie des séries de la forme $\sum_{n=0}^{\infty}(t^2x)^{\pm n+c} f_n(x-y)$. Cependant, on voit par le changement de variables $\alpha = x(1-t^2)$, et en remplaçant $(x-\alpha, y-\alpha)$ par (x, y), que ce procédé se réduit à la recherche des solutions de (1) de la forme $\sum_{n=0}^{\infty} x^{\pm n+c} f_n(x-y)$.

Dans le cas particulier de son équation de compressibilité simplifiée (se réduisant à l'équation bien connue de M. Tricomi par un changement des variables) M. Bergman a donné une représentation explicite d'une classe de solutions. Celle-ci semble plus compliquée que celle trouvée antérieurement par M. Tricomi, qui est fondée sur la théorie élégante de l'équation d'Euler-Poisson donnée dans l'œuvre classique de Darboux.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Microsoudures d'arête rapportée et leur influence sur la température moyenne interfaciale outil-métal usiné.* Note (*) de M. **Félix Eugène**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Comme il est connu, la température dite de « coupe » θc, c'est-à-dire la température moyenne interfaciale copeau-outil, mesurée d'après la force thermoélectrique du couple que le métal de l'outil forme avec le métal usiné, croît en fonction de la vitesse de coupe V, suivant une loi exponentielle $\theta c = KV^n$. Mais souvent, au cours même de l'essai, la courbe (θc, V) tracée en coordonnées logarithmiques se détache de la droite initiale et s'incurve vers le bas. De récentes expériences me paraissent conduire à interpréter ce changement d'allure.



Des essais de coupe ont été effectués sur deux aciers demi-durs, d'abord en régime sec, et dans les conditions suivantes : coupe orthogonale, passe 5 mm, avance 0,4 mm, pente d'affûtage 20°, dépouille 4°. Pour l'un des aciers, aux vitesses de coupes comprises entre 10 et 30 m/mn, on constate la formation d'une arête rapportée non adhérente et la loi en V^n est exactement suivie. Mais

(*) Séance du 10 mai 1954.

pour le second, la courbe logarithmique présente un coude et j'ai observé la coïncidence de cette singularité avec la formation d'une arête rapportée très adhérente.

Si l'on fait croître l'avance, les courbes (θc, V) sont également significatives pour les deux aciers étudiés. Pour celui qui n'est pas susceptible de l'arête rapportée soudée, la loi en V^n est suivie, tandis que pour le second acier, la droite qui représente au départ la courbe (θc, V), sur le diagramme logarithmique, s'incurve vers le bas au moment où l'avance atteint une valeur telle que la pression et la température déterminent les microsoudures. Et si l'on recourt à des avances de plus en plus grandes, le changement d'allure apparaît pour des vitesses de plus en plus faibles.

Pour l'acier susceptible de l'arête rapportée soudée, les courbes qui représentent le travail spécifique de coupe T_c en fonction de l'avance accusent, aux vitesses de coupe appropriées, un accroissement de T_c correspondant aux coudes constatés sur les courbes pour différentes avances.

Si, maintenant, on compare l'usinage en régime sec et en régime lubrifié d'un acier propre à la formation de l'arête rapportée soudée, on constate que, dans les conditions de passe et d'avance expérimentées : 5 et 0,4 mm et dans la gamme de vitesses où se forment les microsoudures, les températures de coupe sont un peu plus élevées en régime lubrifié qu'en régime sec. Ce résultat est clairement mis en évidence sur la figure, par le croisement des courbes (θ_c, V) relatives à différents régimes.

Ainsi, comme le prouve tout un ensemble de résultats expérimentaux bien cohérents, la formation des microsoudures entre l'arête rapportée et l'outil tend à freiner l'élévation de la température interfaciale. Cet effet, de prime abord inattendu, paraît s'expliquer par le caractère endothermique du phénomène de soudure et par un meilleur contact du copeau et de l'outil qui favorise l'écoulement de la chaleur.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Traînée d'une bande perméable de largeur constante*. Note (*) de MM. **Jacques Valensi** et **René de Possel**, présentée par M. Joseph Pérès.

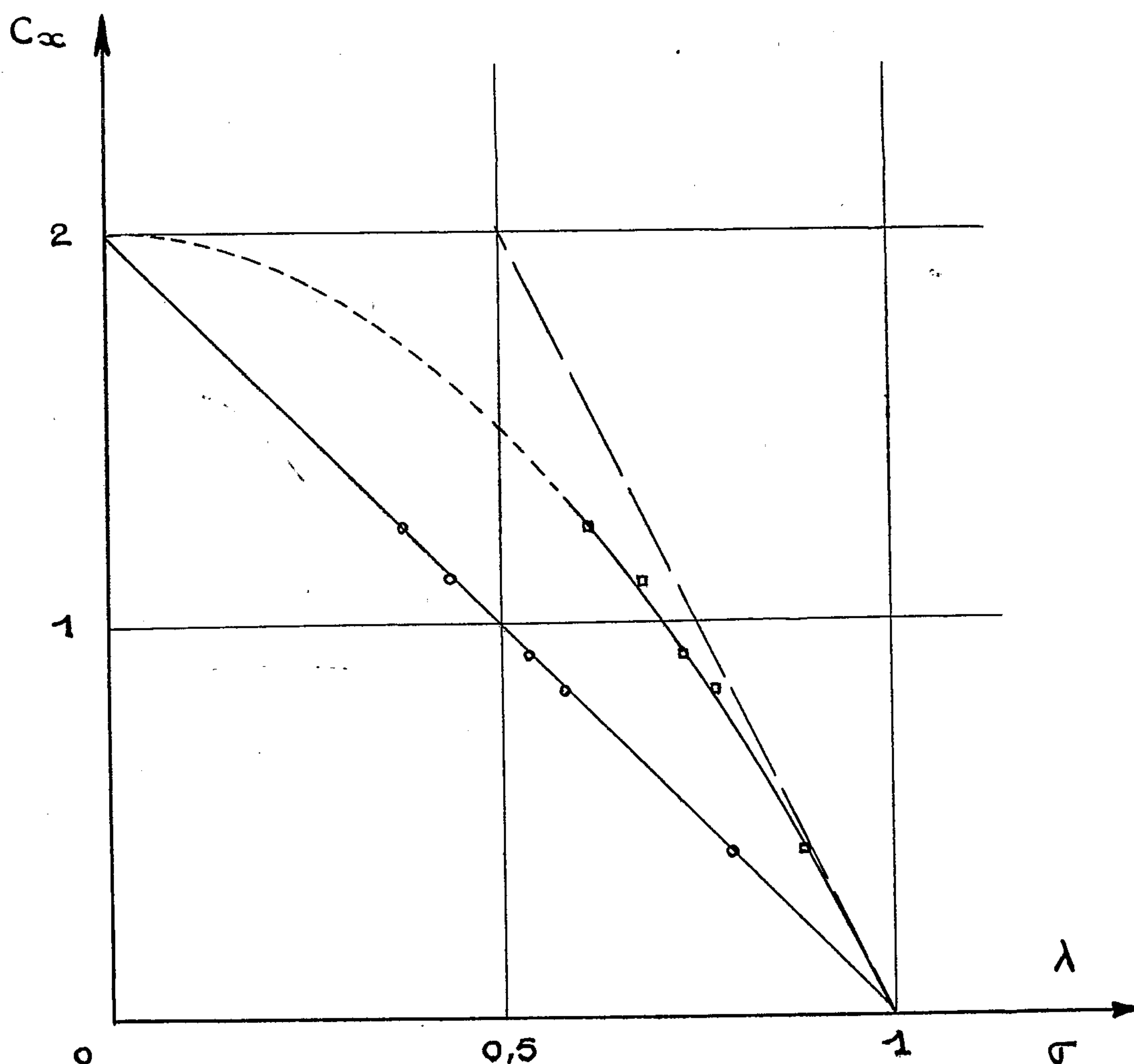
Des mesures effectuées en soufflerie permettent de préciser les résultats de la théorie établie par les auteurs ([1]) et conduisent à des expressions simples du coefficient de traînée valables quand la porosité varie de 0 à 1.

Les auteurs ont déjà exposé l'extension qui peut être faite de la théorie du sillage d'Oseen au cas d'un obstacle perméable ([1]). La forme théorique de

(*) Séance du 3 mai 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2211.

l'écoulement a été établie dans le cas d'une bande perméable de largeur constante placée dans un courant de vitesse uniforme a à l'infini perpendiculaire au plan de la bande, avec des conditions aux limites simplifiées sur la bande, qui sont justifiées lorsque la porosité aérodynamique σ, ou rapport du débit de l'obstacle au débit qu'il aurait s'il était parfaitement perméable, est voisine de 1. On constate un excellent accord avec l'expérience.



L'expression théorique correspondante de la traînée de la bande, calculée d'après (¹), est

$$-\frac{\Delta p}{\frac{1}{2}\rho a^2} = C_x = 4(1-\sigma). \tag{1}$$

Pour comparer ce résultat avec l'expérience, nous avons effectué dans une soufflerie à veine circulaire ouverte des mesures de traînée de bandes de toiles

métalliques à mailles carrées en utilisant le montage suivant : deux cordes à piano de longueur 1 m environ et distantes de 0,197 m sont fixées horizontalement dans un plan de section droite de la veine, à distance convenable de la sortie du collecteur de la soufflerie (diamètre = 0,85 m). Sur ces cordes, deux bandes de toile métallique sont soudées symétriquement par rapport à l'axe de la soufflerie, de façon à laisser un jour de 0,097 m dans la partie médiane. Un cadre largement circonscrit à la veine porte dans sa partie médiane deux cordes à piano verticales sur lesquelles est soudée une bande de même toile métallique. Le cadre est suspendu au fléau d'une romaine de traînée et lié par son côté inférieur à un dynamomètre électromagnétique de façon que la petite bande se juxtapose presque exactement aux bandes latérales fixes. L'écoulement autour de la bande médiane est donc très sensiblement plan.

La traînée mesurée pour plusieurs vitesses comprises entre 10 et 25 m/s est corrigée de la traînée des fils de suspension; il n'a pas été effectué de corrections de parois qui seraient de l'ordre des erreurs expérimentales (2 %).

La porosité aérodynamique des différentes toiles utilisées a été mesurée avec un montage analogue mais sur des bandes d'un seul tenant, et en utilisant la méthode des fumées décrite précédemment par l'un de nous ([2]).

On constate que pour des porosités *géométriques* λ (rapport de la surface des trous à la surface totale), échelonnées de 0,372 à 0,79 le quotient $C_x/(1-\lambda)$ demeure sensiblement constant et indépendant du nombre de Reynolds rapporté au diamètre des fils de la toile et à la vitesse à l'infini, dans le domaine 40 à 400. On a très sensiblement $C_x = 2(1-\lambda)$, cette expression remarquable étant valable dans tout l'intervalle (0, 1). On a porté sur la figure les C_x mesurés, considérés comme fonction de λ, puis comme fonction de σ.

Dans ce dernier cas, la droite théorique (1) se trouve tangente à la courbe expérimentale au point $\sigma = 1$. La théorie d'Oseen s'applique donc avec une bonne approximation aux parois perméables, tandis qu'elle est en défaut pour les parois pleines. On obtiendrait probablement un résultat meilleur avec une expression théorique déduite de conditions aux limites plus précises.

Il existe une expression semi-empirique précisant l'expression théorique (1) et valable dans tout l'intervalle (0, 1) pour σ :

$$C_x = 4(1-\sigma) - 2(1-\sigma)^2 \quad \text{ou} \quad C_x = 2(1-\sigma^2).$$

Cette fonction est représentée dans la figure.

La comparaison de cette dernière expression pour C_x avec son expression en fonction de λ conduit pour σ à l'expression très simple : $\sigma = \lambda^{\frac{1}{2}}$

([2]) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1792.

HYDRAULIQUE. — *Balance hydrodynamique pour la détermination des efforts exercés sur une vanne.* Note (*) de M. **Jean Dialinas**, transmise par M. Charles Camichel.

Cette balance permet la mesure des efforts hydrodynamiques au moyen de ressorts dont les déformations sont enregistrées par des jauges électriques.

La technique moderne utilise des vannes des types les plus divers pour les ouvrages à surface libre (vannes secteur, clapets, etc.) et pour les systèmes en charge (vannes papillons). La détermination des efforts souvent considérables exercés par l'eau sur ces vannes se déduit généralement de la mesure des pressions et d'une intégration graphique. Les défauts de ce procédé résident dans la complication et la lenteur des mesures, dans la difficulté qui s'attache à placer un nombre suffisant de prises dans certaines régions où la pression est rapidement variable, si le modèle est de petites dimensions, et enfin dans le fait qu'il n'est tenu aucun compte des efforts tangentiels dus au frottement de l'eau.

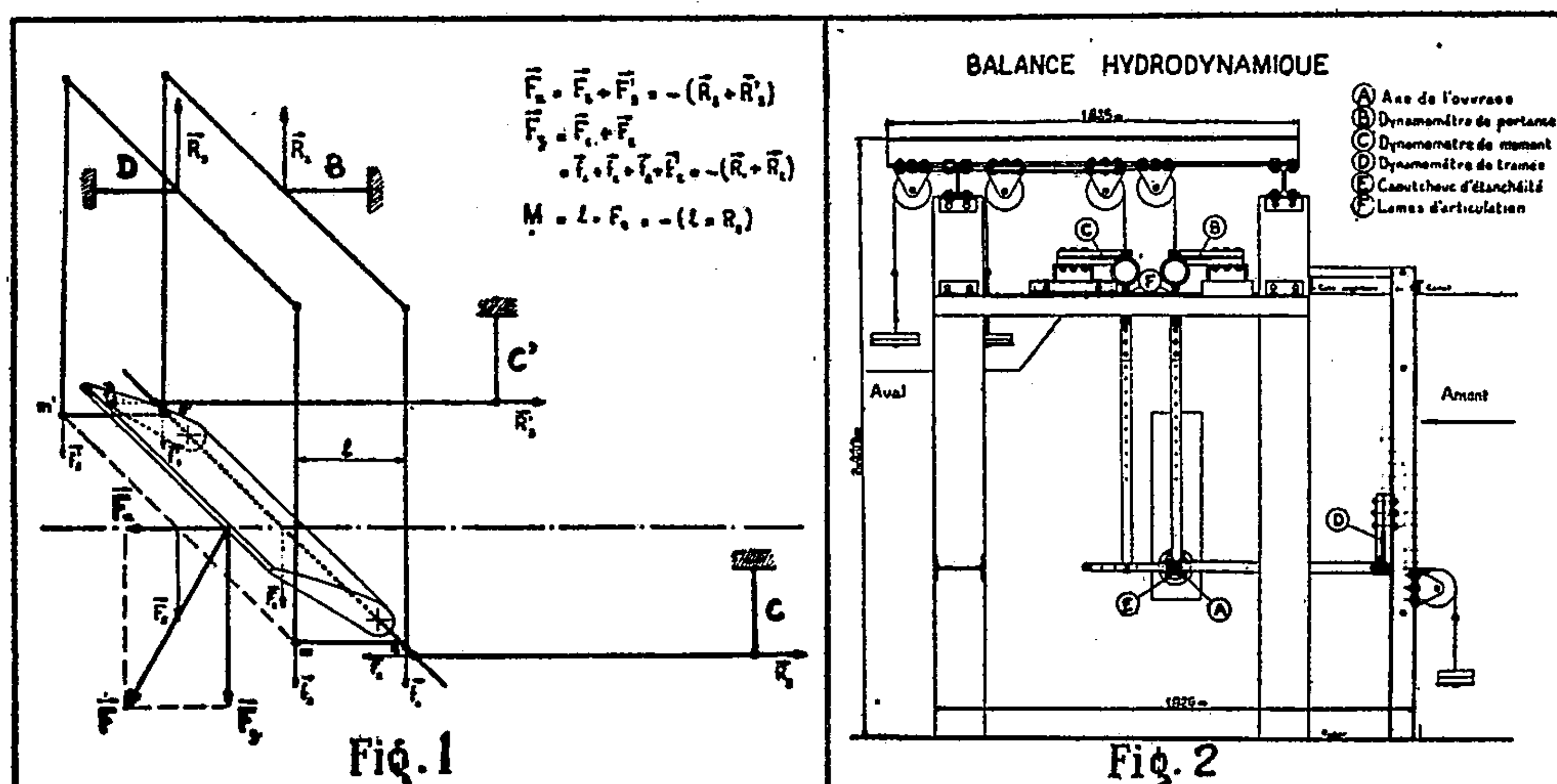


Fig. 1 Fig. 2

Description et fonctionnement. — La balance que nous avons conçue est placée sur un canal de 1 m de largeur et permet la mesure d'efforts verticaux ou horizontaux de 200 kg au maximum.

La figure 1, en schématisant les organes de la balance dont la figure 2 donne une vue de profil, permet d'en saisir le fonctionnement.

Les efforts hydrodynamiques déplacent très légèrement le modèle (moins

(*) Séance du 3 mai 1954.

de 0,5 mm). Deux bras rigides et verticaux articulés par des lames flexibles à un palonnier, lui-même fixé au dynamomètre de mesure B (*fig.* 1) tiennent en suspension le modèle par son axe à l'aide de roulements à billes. Un ensemble analogue rattaché au dynamomètre D empêche la rotation du modèle autour de son axe grâce aux leviers *mn* et *m'n'*. Les bras horizontaux directement articulés aux dynamomètres C et C' et à l'axe du modèle par des roulements à billes, s'opposent au déplacement horizontal :

1° La composante verticale de l'effort ou portance $\vec{F}_z$ est la somme des efforts $\vec{R}_1$ et $\vec{R}_2$ enregistrés par les dynamomètres B et D :

$$\vec{F}_z = -(\vec{R}_1 + \vec{R}_2).$$

2° La composante horizontale $\vec{F}_x$ ou « traînée » correspond aux efforts $\vec{R}_3$ et $\vec{R}'_3$ enregistrés par les dynamomètres C et C' :

$$\vec{F}_x = -\left(\vec{R}_3 + \vec{R}'_3.\right).$$

3° Le moment M par rapport à l'axe s'obtient en multipliant $\vec{R}_2$ par la longueur l des bras de levier *mn* et *m'n'* :

Pour rendre négligeable toute interaction portance-traînée, nous avons donné aux divers bras de la balance des longueurs relativement importantes par rapport au déplacement autorisé du modèle; de même, les articulations des bras verticaux aux palonniers doivent être très flexibles. Nous avons choisi pour cela des lames d'acier suffisamment minces.

Chacun des dynamomètres de mesure comprend :

a. Un système de renvoi par poulies (*fig.* 2), qui permet à la partie principale des efforts d'être équilibrée par des contre-poids;

b. La partie résiduelle des efforts est absorbée par une lame d'acier travaillant à la flexion. Les deux gauges de tensions collés sur les faces de la lame mesurent sa flexion, c'est-à-dire, en définitive, l'eflort selon la relation

$$F = \frac{K'}{K} E \frac{dR}{R},$$

dR/R est la variation relative de la résistance ohmique des gauges de tensions, K le coefficient de jauge, K' un coefficient dépendant des dimensions de la lame et de la position des jauges, E le module de Young de l'acier.

Ces gauges de tensions sont reliés à un amplificateur électronique et à un oscillographe qui enregistrent les mesures.

Un tel ensemble dynamométrique est susceptible d'une très haute précision dans le cas général où les efforts à mesurer ne subissent que des variations relativement faibles. Dans le cas de systèmes (batardeaux descendant en eau vive, par exemple) pour lesquels la variation peut être de l'ordre de grandeur

des efforts, il faut utiliser des lames dynamométriques plus épaisses, qui enregistrent l'effort total.

Précisons enfin que, pour équilibrer les efforts sur les dynamomètres B et D, il est possible, par translation du support de D, de faire varier la longueur l des bras de levier. D'autre part, les essais peuvent se faire en plaçant le modèle à des cotes différentes.

ASTROPHYSIQUE. — *Vitesses radiales des régions* HII.

Note (*) de M. **Georges Courtès**, présentée par M. André Danjon.

Les vitesses radiales publiées dans cette Note ont été mesurées à l'aide d'un étalon de Pérot-Fabry à couches multiples ([1]), ([2]). Les vitesses radiales de l'hydrogène interstellaire (raie Hα) diffèrent notablement des vitesses radiales des étoiles excitatrices.

Il est intéressant de comparer la vitesse radiale des nébuleuses diffuses à celle de leurs étoiles excitatrices ([3]).

1° L'identité des vitesses serait en faveur d'une liaison permanente entre la nébuleuse et l'étoile.

2° Une nette différence, en faveur d'une rencontre fortuite.

La deuxième hypothèse est généralement admise pour les nébuleuses les plus brillantes (Tableau I) ([3]), ([4]), bien que l'on ne puisse pas considérer la vitesse radiale de NGC 1499 comme nettement différente de celle de l'étoile ξ Persée ([5]).

Tableau I.

	Vitesse radiale	
	nébuleuse.	étoile.
NGC 1976 Orion	+17,5	+28,0
3372	+16,0	+25,0
6514 Trifide	−11,0	+ 7,6
6523 Sagittaire	− 3,0	+15,3
6618	+ 7,0	+14,0

La méthode interférentielle m'a permis d'étudier plusieurs régions faibles, les mesures du tableau II sont la moyenne des vitesses radiales de points alignés sur un segment de droite de 10′ de longueur. Chaque mesure correspond à une région de 10″×10″ sur le ciel; la précision sur ces mesures individuelles est

(*) Séance du 10 mai 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 506.

([2]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 378.

([3]) J. Dufay, *Nébuleuses galactiques et matière interstellaire*, p. 73, Paris, Éditions Albin Michel.

([4]) Voronstov Velyaminov, *Nébuleuses gazeuses et étoiles nouvelles*. Chapitre II.

([5]) N. U. Mayall, *ASP*, 65, N° 384, 1953, p. 362.

± 1 km/s. L'écart moyen entre les mesures de ces plages relativement éloignées, est faible ([2]); en particulier pour NGC 7000 et IC 405. Les mouvements internes sont particulièrement faibles dans la « traînée » (n° 3, tableau II) de IC 405, ils sont au contraire, très forts dans les filaments près de $\theta_1\,\theta_2$ Cygni $\alpha = 20$ h 13m 0, $\delta = + 46°0'$.

TABLEAU II.

N°	Régions H II.	Nombre de mesures.	Écart moyen.	Vitesse radiale nébuleuse.	Vitesse radiale interstellaire.	Vitesse radiale étoile.	Étoile ([6]).	Type sp.	Mag.	Date.
	NGC 1499 :									
1.	$\alpha = 3$ h 55,5 m $\delta = 36°36'$	12	4,3	+36,3	+11,7	+70,1	HD 24 912	O 7	4,0	1-1-54
	IC 405 :									
2.	$\alpha = 5$ h 13,0 m $\delta = 34°19'$	11	2,2	+33,2	+12,6	+59,1	HD 34 078	O 9.5 V	5,4	28-12-53
3.	de $\alpha = 5$ h 9,7 m à $\alpha = 5$ h 12,7 m et de $\delta = 33°19'$ à $\delta = 34°29'$	4	1,7	+33,0	–	–	–	–	–	8-11-53
4.	$\alpha = 5$ h 13,9 m $\delta = 34°15'$	10	1,3	+13,7	–	–	–	–	–	1-1-53
5.	$\alpha = 5$ h 21,1 m $\delta = 34°25'$	16	3,2	+26,1	–	–	–	–	–	13-12-52
	IC 434 :									
6.	1' à l'Ouest de la Tête de Cheval.	12	2,5	+50,4	+14,5	+29,2	HD 37 468	O 9.5 V	3,8	31-1-53
7.	1' à l'Ouest 4' au Sud de la tête de Cheval.	9	4,0	+61,0	–	–	–	–	–	9-1-54
	NGC 7000 :									
8.	$\alpha = 20$ h 55,5 m $\delta = 44°45'$	20	1,1	+13,7	−11,7	− 5,8	HD 199579	Oe 5	6,1	14-7-53
9.	Même région	4	–	+11,3	–	–	–	–	–	22-7-52

Les résultats suivants sont donnés à titre d'évaluation, l'étendue des régions observées étant très grande, plusieurs degrés carré, et le nombre des mesures encore insuffisant.

10.	λ ORI...........	–	–	+80	+ 2,5 +19,5 +14,3	0,0 +34,2 +33,5	HD 34 656 HD 35 912 HD 36 861	O 7 O 9.5 III O 8	6,7 6,4	8-2-53
11.	ξ OPH..........	–	–	+ 4	−16,0	−19	HD 149757	B 0 *n*	2,7	22-8-53

([6]) STEWART SHARPLESS, *Ap. J.*, 118, 1953, p. 152; HUGH M. JOHNSON, *Ap. J.*, 118, 1953, p. 370.

La vitesse radiale des régions HII observées et des étoiles excitatrices diffère au moins de 20 km/s. Les régions étudiées ne coïncident pas toujours avec la position de l'étoile, et il conviendrait aussi de mesurer tout le nuage excité, mais l'examen de clichés à plus grand champ (1° et 2°) montre que la vitesse générale ne peut être très différente de celle des régions mesurées. NGC 7000, IC 5067 et les régions intermédiaires ont des vitesses analogues. De même pour IC 405 et pour IC 410.

Dans une précédente Note sur la turbulence ([2]) j'ai omis de préciser que la vitesse radiale v de λ Ori. était connue à une constante près (50 km/s; valeur en km/s d'une unité, sur l'ordre d'interférence de l'étalon utilisé). Les nouvelles mesures montrent que la valeur exacte est $v + 50$ km/s.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la représentation des corpuscules en mouvement rectiligne et uniforme, par des ondes à singularités localisées mobiles le long des trajectoires.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Détermination de certaines classes de fonctions d'ondes à singularités localisées mobiles le long des trajectoires et notamment de solutions à deux singularités dans le mouvement rectiligne et uniforme d'un corpuscule représenté par les solutions de l'équation d'ondes de Gordon.

Selon la nouvelle conception de la Mécanique ondulatoire proposée par M. Louis de Broglie ([1]), les corpuscules sont décrits par des fonctions d'ondes, solutions d'équations d'ondes linéaires en première approximation. Ces solutions sont complètement déterminées (et non plus seulement à un facteur de normalisation près comme en Mécanique ondulatoire classique) et présentent des singularités mathématiques (pôles, singularités essentielles, etc.) au point de localisation du corpuscule sur la trajectoire. Les solutions régulières de la Mécanique ondulatoire classique correspondent à des solutions régularisées de façon à décrire certains caractères communs à des classes de trajectoires.

Nous avons montré, dans deux Notes précédentes ([2]) comment l'on pouvait suivant ces idées représenter certains types de corpuscules en mouvement rectiligne et uniforme. Nous nous proposons ici de compléter ces résultats.

Nous considérons l'équation d'ondes de Gordon :

$$(p_0^2 - \mathbf{p}^2 - m_0^2 c^2)\psi(x, y, z, t) = 0, \tag{1}$$

et nous cherchons à déterminer une solution $\psi(x, y, z, t; x_0, y_0, z_0, t_0)$, représentant un corpuscule localisé à l'instant t_0 au point x_0, y_0, z_0 et décrivant une trajectoire, soit l'axe OZ, d'un mouvement rectiligne et uniforme avec l'énergie W et la quantité de mouvement $\mathbf{p}$, ces grandeurs étant liées par la relation

([1]) Cours professé à l'Institut H. Poincaré, 1952-1953, 1953-1954.

([2]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 998 et 1568.

$(W^2/c^2) - p^2 = \mu_0^2 c^2$, μ_0 représente la masse propre d'inertie du corpuscule en général distincte de la masse propre intrinsèque m_0, ($\mu_0 > m_0$).

On passe du référentiel $Oxyz$ de l'observateur pour lequel le corpuscule est animé du mouvement (W, p) à un référentiel propre (O_1XYZ) dans lequel le corpuscule est au repos et localisé au point X_0, Y_0, Z_0 par la transformation de Lorentz

$$(2) \quad cT = \frac{1}{\mu_0 c}\left[\frac{W}{c}ct - pz\right]; \qquad Z = \frac{1}{\mu_0 c}\left[\frac{W}{c}z - pct\right], \qquad X = x, \qquad Y = y.$$

Nous admettons que dans ce référentiel propre, les corpuscules sont représentés par des ondes de la forme

$$\psi(X, Y, Z, T; X_0, Y_0, Z_0, T_0) = a(X, Y, Z; X_0, Y_0, Z_0)\, e^{\frac{i}{\hbar}\mu_0 c^2 (T - T_0)},$$

l'amplitude a étant indépendante de T et décroissant suffisamment vite pour satisfaire aux conditions de la mécanique ondulatoire classique à grande distance du point de localisation X_0, Y_0, Z_0.

L'équation (1) donne alors pour déterminer $a(X, Y, Z)$

$$(3) \quad \left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{\mu_0^2 c^2 - m_0^2 c^2}{\hbar^2}\right] a(X, Y, Z) = 0 \qquad \text{ou} \qquad \Delta a + \lambda^2 a = 0,$$

en posant $\lambda^2 = (\mu_0^2 c^2 - m_0^2 c^2)/\hbar^2$, et dans le cas $\lambda = 0$, $(m_0 = \mu_0)$,

$$(4) \qquad \Delta a = 0.$$

Nous avons déjà indiqué pour l'équation (4) des solutions décrivant un corpuscule caractérisé par des singularités polaires ou par des singularités localisées sur un segment de droite. Dans le cas de l'équation (3) on trouve immédiatement la solution à singularités polaires localisées au point X_0, Y_0, Z_0 en posant $X = X_0 + R \sin\theta \cos\varphi$, $Y = Y_0 + R \sin\theta \sin\varphi$, $Z = Z_0 + R\cos\theta$, soit

$$(5) \quad \psi(X, Y, Z, T) = \psi(R, \theta, \varphi, T)$$
$$= \left\{ \sum_{l,m} \left[\frac{A_{lm}}{\sqrt{\lambda R}} J_{l+\frac{1}{2}}(\lambda R) + \frac{B_{lm}}{\sqrt{\lambda R}} J_{-\left(l+\frac{1}{2}\right)}(\lambda R) \right] P_l^m(\cos\theta) \begin{matrix} \sin m\varphi \\ \cos m\varphi \end{matrix} \right\} e^{\frac{i}{\hbar}\mu_0 c^2 (T - T_0)}.$$

Réciproquement la transformation de Lorentz (2) permet de passer de cette solution à la fonction d'ondes $\psi(x, y, z, t)$ du système en mouvement.

La solution (5) permet notamment de définir un rayon corpusculaire dans le système propre, soit R_0, associé au champ d'interaction dont l'existence introduit la différence d'inertie $\mu_0 - m_0$. Ce rayon est tel que pour cette valeur de R la partie singulière de l'onde s'annule $J_{-[l+(1/2)]}(\lambda R_0) = 0$.

Réciproquement, si R_0 est défini phénoménologiquement, cette condition associe les masses propres m_0 et μ_0 aux zéros $\beta_j (j = 1, 2, \ldots)$ de la fonction $J_{-(l+1/2)}(x)$ par la relation $\mu_0^2 = m_0^2 + (\beta_j \hbar / c R_0)^2$.

Les équations (3) ou (4) permettent également de décrire le mouvement d'ensemble de corpuscules possédant une structure complexe localisée tels que

les noyaux atomiques. Nous allons à titre d'exemple considérer une structure à deux centres localisés dans le système propre en deux points M_1, M_2 de coordonnées $Z_0 = \pm c$, $X_0 = Y_0 = 0$. Le passage aux coordonnées bisphériques par la transformation

$$(6)\qquad Z = \frac{c\,\mathrm{sh}\,\mu}{\mathrm{ch}\,\mu - \cos\theta},\qquad X = \frac{c\sin\theta\cos\varphi}{\mathrm{ch}\,\mu - \cos\theta},\qquad Y = \frac{c\sin\theta\sin\varphi}{\mathrm{ch}\,\mu - \cos\theta},$$

permet la résolution de l'équation (4) par séparation des variables et conduit à la solution générale à singularités localisées :

$$(7)\quad \psi(X, Y, Z, T) = \psi(\mu, \theta, \varphi, T)$$
$$= \sqrt{\mathrm{ch}\,\mu - \cos\theta}\left[\sum_{l,m}\left[A_{lm}\,e^{\left(l+\frac{1}{2}\right)\mu} + B_{lm}\,e^{-\left(l+\frac{1}{2}\right)\mu}\right]P_l^m(\cos\theta)\begin{matrix}\sin m\varphi\\ \cos m\varphi\end{matrix}\right]e^{\frac{i}{\hbar}\mu_0 c^2(\Gamma - T_0)}$$

Par la transformation ([6]), les centres M_1, M_2 correspondent aux valeurs $+\infty$, $-\infty$ du paramètre μ. Pour ces valeurs l'amplitude de (7) possède deux singularités essentielles qui peuvent être d'ordres l différents et de « poids » différents suivant les valeurs attribuées aux constantes de structure A_{lm}, B_{lm}.

La solution (7) permet donc de représenter dans le système propre un noyau à deux particules identiques ou différentes. On passera de cette solution à la fonction $\psi(x, y, z, t)$ du système de l'observateur par une rotation des axes O_1XYZ ramenant à une direction arbitraire l'axe des centres et par la transformation de Lorentz ([2]).

Plus généralement, cette méthode nous permet de décrire le mouvement rectiligne et uniforme d'un noyau atomique en déterminant dans le système propre une amplitude $a(X, Y, Z; X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \ldots)$ solution de (3) ou de (4) et possédant un nombre fini de singularités localisées aux points (X_1, Y_1, Z_1), (X_2, Y_2, Z_2), …, réparties dans un volume nucléaire limité.

Ces résultats s'étendent sans difficulté au cas où l'équation de Gordon (1) est remplacée par l'équation de Dirac.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur les transitions des cristaux de nitrate de nickel hexahydraté.* Note de MM. **Jean Jaffray** et **Noël Rodier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Mise en évidence pour les cristaux de nitrate de nickel hexahydraté, $(NO_3)_2Ni$, $6H_2O$, de cinq points de transition au-dessous de zéro degré.

La vérification de l'existence d'une anomalie de la chaleur spécifique des cristaux de nitrate de nickel hexahydraté signalée par Vasileff et Grayson Smith ([1]) vers 149° K nous a conduits à la recherche des transitions éventuelles de ce sel dans un grand intervalle de températures.

([1]) *Canad. J. Res.*, 28 A, 1950, p. 367.

Les expériences ont porté sur un produit pur R. P. qu'on a fait cristalliser chaque fois par évaporation d'une solution aqueuse entre 30 et 40° C et dont on a dosé l'eau de cristallisation immédiatement avant l'emploi, pour s'assurer de la présence de six molécules d'eau.

A. *Analyse thermique différentielle.* — Cette opération a été faite avec beaucoup de soin en utilisant un four en laiton chauffé électriquement et un thermocroix pour mesurer au même point la température du sel et la différence de température entre le sel et le four. Le domaine de températures exploré est compris entre — 160 et 0° C et on a toujours opéré par températures croissantes. Les conditions de chauffage ont varié dans de grandes limites et les différentes opérations ont donné des résultats bien concordants dont voici le résumé.

Cinq accidents thermiques ont été enregistrés. Les trois premiers, semblant correspondre à des anomalies de chaleur spécifique, sans chaleur latente, ont lieu aux températures suivantes :

$\Theta_1 = 150 \pm 1$ °K	(— 123° C),	moyenne de 11 déterminations	
$\Theta_2 = 169 \pm 1$ °K	(— 104° C),	»	11 »
$\Theta_3 = 205,5 \pm 1,5$ °K	(— 67,5 °C),	»	10 »

Les deux anomalies thermiques suivantes correspondent certainement à une chaleur latente positive (absorption de chaleur) ; elles ont lieu respectivement à

$\Theta_4 = 238 \pm 1$ °K	(— 35°C),	moyenne de 12 déterminations	
$\Theta_5 = 259 \pm 1$ °K	(— 14°C),	»	9 »

On remarquera que la première transition trouvée par nous coïncide avec celle qui a été signalée par Vasileff et Grayson Smith.

B. *Dilatométrie.* — Nous n'avons pu encore obtenir des monocristaux de taille suffisante pour nous permettre l'étude détaillée de la dilatation dans différentes directions. Les essais effectués l'ont été soit sur des barreaux de microcristaux orientés dans tous les sens et agglomérés par compression à la température ordinaire, soit sur des barreaux découpés dans des masses cristallines en forme d'aiguilles enchevêtrées.

Dans les deux cas, les résultats sont qualitativement les mêmes et l'on retrouve les cinq transitions données par l'analyse thermique et aux mêmes températures. Pour les trois premières, il semble bien que le volume reste continu et que le phénomène consiste en une anomalie du coefficient de dilatation. Au contraire, pour les deux dernières, il y a, sinon discontinuité isotherme de volume, du moins variation très rapide du volume dans un domaine de températures très restreint. A 238° K, il y a une augmentation relative du volume de l'ordre de 0,3 % par températures croissantes ; au contraire, à 259° K, il y a une contraction relative de l'ordre de 0,1 %. Suivant la façon dont les barreaux sont taillés dans la masse cristalline, les anomalies de dilatation bien qu'ayant

lieu aux mêmes températures sont quantitativement différentes, ce qui tend à prouver une forte anisotropie dans le comportement des cristaux.

Il semble donc qu'entre — 160 et 0° C, les cristaux de nitrate de nickel hexahydraté présentent trois transitions du 2e ordre respectivement à 150, 169 et 205,5° K et deux transformations polymorphiques à 238 et 259° K.

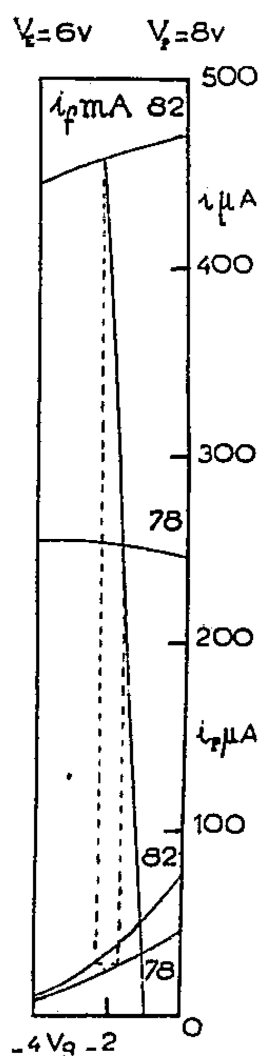
ÉLECTRONIQUE. — *Stabilisation de la réponse d'un tube électromètre tétrode par rapport à la variation de la tension de chauffage par contre-réaction cathodique.* Note de M. **Damien Malé**, présentée par M. Jean Cabannes.

Une des principales causes de dérive de la réponse des tubes électromètres est la variation de la tension de la batterie de chauffage. En effet, le courant plaque d'un tube électromètre dépend beaucoup de l'intensité du courant de chauffage du filament. C'est ainsi qu'avec un tube électromètre tétrode E1 Mazda utilisé dans les conditions suivantes : intensité du courant de chauffage, 80 mA; tension de la grille d'extraction, 6 V; tension plaque, 8 V; polarisation de la grille de commande, 2 V; un accroissement de 1 mA de l'intensité du courant de chauffage provoque un accroissement de 2,5 μA de l'intensité du courant de plaque. Il faudrait augmenter de 0,15 V le potentiel de la grille de commande pour avoir la même variation de l'intensité du courant de plaque. Le montage décrit ci-dessous permet de compenser l'effet de la variation de la tension de chauffage par une variation automatique de la tension de polarisation de la grille de commande. Il s'applique uniquement aux tubes électromètres tétrodes.

Considérons d'abord un tube électromètre tétrode simple utilisé dans les conditions déjà précisées. La figure donne, en fonction de la tension de la grille de commande, les variations de l'intensité du courant plaque et les variations de l'intensité du courant de retour à la cathode (qui est la somme des intensités du courant de plaque et du courant de la grille d'extraction), pour deux valeurs de l'intensité du courant de chauffage. Si nous produisons une variation Δi_f de l'intensité du courant de chauffage nous obtenons une variation Δi_p de l'intensité du courant de plaque et une variation Δi de l'intensité du courant de retour de la cathode. Pour annuler la variation de l'intensité du courant plaque il faudrait varier de ΔV la polarisation de la grille de commande. Ceci est obtenu automatiquement en faisant passer le courant de retour à la cathode dans une résistance $R = \Delta V/\Delta i$. On connecte cette résistance à un point dont le potentiel par rapport à la grille de commande est égal à $V' = - V - Ri$. Cette prise de potentiel se fait sur une chaîne de résistances formant un diviseur de tension. La droite d'équation $V = - V' - Ri$ tracée sur la figure montre le mécanisme de la compensation. Pour le tube étudié $R = 2\,600\,\Omega$, $V' = 1$ V.

Si, après avoir branché sur la cathode une résistance de valeur légèrement supérieure à la valeur calculée, on diminue, au-dessous de 80 mA, l'intensité

du courant de chauffage, on observe que la déviation du galvanomètre de mesure passe par un minimum suivi d'un maximum. Par suite, si l'intensité du courant de chauffage est réglé pour obtenir ce minimum ou ce maximum relatif de la déviation du galvanomètre, les variations d'intensité du courant dans le galvanomètre sont du deuxième ordre par rapport aux variations d'intensité du courant de chauffage. On obtient ainsi un taux de régulation élevé.



Considérons maintenant un tube électromètre double tétrode monté en pont. (J'ai utilisé un tube E 2 Mazda.) Après un équilibrage soigné du pont on constate que les variations d'intensité du courant dans le galvanomètre, dues à une variation de la tension des plaques, sont environ cent fois plus faibles qu'avec un tube simple; alors que les variations d'intensité du courant dans le galvanomètre, dues à une variation de la tension de chauffage, ne sont que vingt fois plus faibles. On voit donc la nécessité d'une stabilisation supplémentaire par rapport à la tension de chauffage. On constate, de plus, que, par suite de la dissymétrie des deux sections du tube électromètre, on peut annuler la déviation du galvanomètre produite par une variation d'intensité du courant de chauffage, en faisant varier le potentiel de la cathode par rapport aux grilles de commande, ce qui permet d'utiliser le procédé de stabilisation par contre-réaction cathodique comme avec un tube tétrode simple.

Si, après avoir branché la résistance de polarisation automatique, calculée comme pour un tube simple, on règle l'intensité du courant de chauffage de manière à obtenir le maximum ou le minimum relatif de la déviation du galva-

nomètre, on constate qu'une variation de 1 mA de l'intensité du courant de chauffage donne une variation inférieure a 10^{-9} A de l'intensité du courant dans le galvanomètre; ce qui correspondrait à une variation inférieure à 10^{-4} V du potentiel d'une des grilles de commande. La stabilisation par rapport à la tension de chauffage est donc parfaite.

C'est ainsi qu'avec un tube double tétrode E 2 Mazda relié à une cellule photoélectrique Boutry-Gillod, avec une résistance d'entrée de $10^{10}\,\Omega$, l'alimentation du tube se faisant par des accumulateurs, j'ai observé une dérive équivalente à une variation du potentiel de la grille d'entrée inférieure à 2.10^{-4} V/h. Cette très faible dérive résiduelle provient certainement d'autres causes que la variation de la tension de chauffage.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Étude de la décharge électrique par induction sans électrodes dans le néon.* Note (*) de M. **François Cabannes**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Application de la théorie du chauffage par induction à l'étude de la conductibilité dans la décharge induite au sein des gaz rares.

Un tube contenant un gaz sous faible pression se comporte dans un four à chauffage par induction comme un corps de conductibilité relativement grande, tel qu'un charbon poreux ([1]).

Le tube à décharge est un cylindre de 10 cm de long et 3 cm de diamètre. Il est placé au centre d'un solénoïde de 25 spires, de 14 cm de long et 5,5 cm de diamètre. La valeur calculée du coefficient de self-induction est $L = 5{,}4\ \mu H$. La composante électrostatique du champ électrique est annulée dans la décharge en interposant entre le solénoïde et le tube un écran cylindrique en cuivre, fendu suivant une génératrice. L'écran est mis en place quand la décharge est amorcée, et le tube est refroidi par une circulation d'eau au moyen de laquelle nous mesurons calorimétriquement la puissance dissipée dans le tube à décharge. La fréquence f du champ électrique est 1,0 MHz.

Nous avons mesuré à différentes pressions la puissance W dissipée dans la décharge induite pure en fonction de la différence de potentiel $V = 2\pi f LI$ aux bornes du solénoïde (*fig.* 1). De ces résultats nous avons déduit la variation de la puissance W avec la pression p du néon pour une excitation donnée ($V = 570$ V) (*fig.* 2). Remarquons que la puissance reste constante lorsque la pression varie de 0,5 à 5 mm de mercure.

(*) Séance du 10 mai 1954.

([1]) G. Ribaud, *Les hautes températures et leurs utilisations en chimie*, p. 447, Masson, Paris.

Nous admettrons que le gaz possède une conductibilité métallique, pour en déduire la conductibilité moyenne σ du gaz ([1]), et le nombre N d'électrons par centimètre cube si nous connaissons la mobilité μ des électrons.

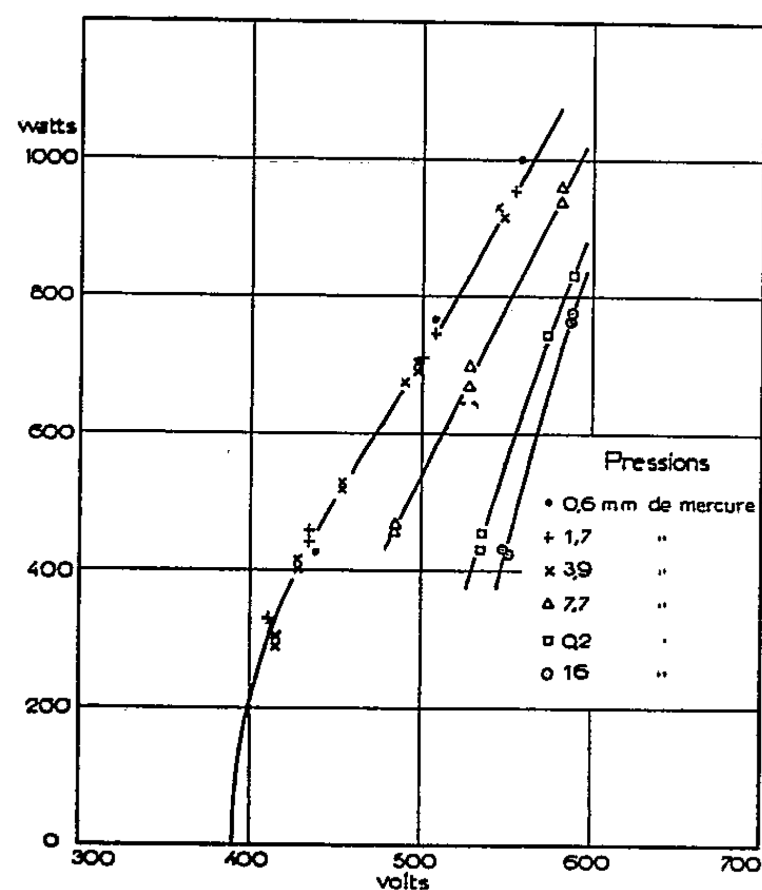


Fig. 1.

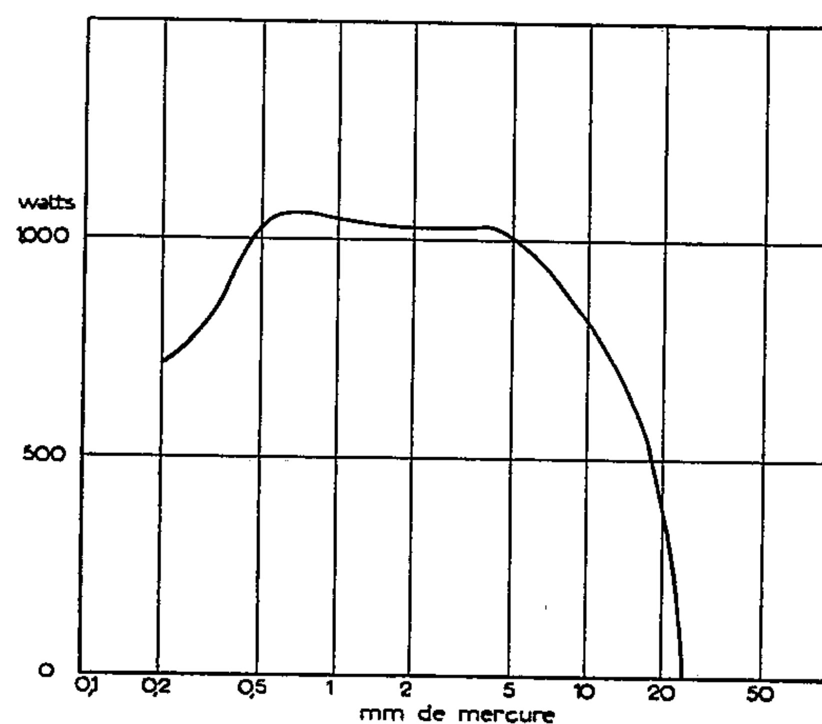


Fig. 2.

Étant donné la fréquence peu élevée du champ électrique, les électrons oscillent dans la décharge en phase avec ce dernier, et possèdent la même mobilité que dans la décharge en courant continu, soit $\mu = 0{,}013/p$ (CGSEM/mmHg) ([2]). D'autre part nous supposons que la densité ionique N est uniforme en tous points de la décharge ce qui est vrai en première approximation car le tube a un diamètre petit et nous n'avons pas de décharge en anneau, la brillance de la décharge paraît uniforme au centre du tube.

Lorsque la pression est comprise entre 0,5 et 5 mm de mercure, la conductibilité n'est fonction que de l'excitation : $\sigma = \sigma(V)$, et il est intéressant d'étudier les caractéristiques de la décharge, dans ce domaine nous trouvons $N = 0{,}5 . 10^{22} p\,\sigma(V)$ mmHg C. G. S. E. M.

Comme le nombre d'atomes par centimètre cube est $Na = 3{,}5 . 10^{16} p$, nous obtenons $N/Na = f(V)$.

V (volts)	390	410	510	550
W (watts)	0	330	750	950
σ (Ω^{-1}.cm^{-1})	0	8	13,5	15,5
$\frac{N}{Na} 10^3$	0	1,1	1,8	2,1

([2]) Bailey, *Phil. Mag.*, 47, 1924, p. 379.

Nous devons remarquer que dans le calcul du chauffage par induction on ne tient pas compte de la composante électrostatique du champ électrique. Si ce n'est pas grave dans le cas d'un métal, il n'en est pas de même pour un gaz ionisé, car l'ionisation dépend du champ électrique. Ainsi, en supprimant le champ électrostatique on diminue l'ionisation du gaz, par suite sa conductibilité, ce qui peut avoir une influence sensible sur la puissance dissipée dans la décharge. Pour $V = 560\,V$ nous obtenons dans la décharge induite pure $W = 990\,W$ et sans écran $W = 1\,210\,W$. Il est donc nécessaire, comme nous l'avons fait, de considérer la décharge induite pure.

Nous étudierons prochainement l'influence de la nature du gaz sur les caractéristiques de cette décharge.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Nouvelles recherches sur la décharge entre pointe positive et plan dans l'air et l'anhydride carbonique comprimés.* Note (*) de M. **André Boulloud**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude approfondie des décharges passant avant l'étincelle entre une fine pointe positive et un plan dans l'air et CO_2 comprimés à des pressions supérieures à celle correspondant au minimum du potentiel disruptif a permis de préciser les conditions, le domaine d'existence et les propriétés des deux types de décharges déjà mentionnés antérieurement.

Il a été déjà signalé dans une Note antérieure (1) la possibilité d'obtenir avant l'étincelle une décharge entre une pointe positive constituée par un fil fin (diamètre de l'ordre de 0,1 mm) dont l'extrémité a été « formée » par passage répété d'étincelles et un plan dans l'air comprimé à des pressions supérieures à celle correspondant habituellement au minimum du potentiel disruptif.

Toutes conditions égales d'ailleurs, les résultats obtenus sont identiques pour des pointes d'acier ordinaire, d'acier inoxydable, de cuivre, d'aluminium, d'alliage nickel-chrome et de platine. Pour ces pointes, ils ne dépendent pas non plus du métal du plan utilisé (acier inoxydable, cuivre, aluminium). On observe alors en dessus du minimum du potentiel disruptif une décharge se présentant sous l'aspect d'un éventail de fins tirets lumineux. L'étude du courant à l'oscillographe cathodique montre qu'elle est constituée par une série d'impulsions de relaxation à cadence d'abord irrégulière (décharge intermittente) puis, lorsque la tension s'élève, à peu près régulière, la fréquence croissant avec la tension appliquée. Pour une pointe constituée par l'extrémité d'un fil de 0,1 mm de diamètre et distante de 4 mm du plan, l'observation de ce type de décharges n'est guère possible

(*) Séance du 10 mai 1954.

(1) M. Toitot et A. Boulloud, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 322.

avec quelque régularité qu'au voisinage d'une vingtaine d'atmosphères. Son domaine s'élargit vers les fortes pressions lorsque le diamètre du fil diminue ou quand la distance pointe-plan augmente et s'étend jusqu'à 30 à 35 atm pour une pointe constituée par l'extrémité d'un fil de 0,1 mm de diamètre et distante de 8 mm du plan et au delà pour une pointe constituée par l'extrémité d'un fil de 0,05 mm de diamètre et distante de 4 mm du plan. Le passage prolongé de la décharge couronne aux pressions où elle existe normalement permet, en relevant ensuite la pression, d'observer la décharge de relaxation dans un domaine où elle n'existait pas primitivement. Toutefois, les décharges ainsi obtenues sont temporaires et disparaissent après quelques étincelles.

Ce type de décharges s'explique aisément en considérant qu'elles sont constituées par une succession de canaux prédisruptifs (« streamers ») que les conditions géométriques défavorables empêchent de se transformer en étincelle. Les diverses particularités observées montrent que la production des germes nécessaires au réallumage régulier de ces canaux est en étroite relation avec l'évolution de la surface des électrodes.

L'apparition de la décharge intermittente a pour effet de ramener le potentiel disruptif à sa valeur correspondant à l'utilisation d'une source d'ionisation artificielle (rayons γ du radiocobalt ^{60}Co). Dans le cas de la décharge permanente au contraire, l'étincelle ne peut être obtenue qu'à des tensions supérieures au potentiel disruptif sans ionisation artificielle et en l'absence de décharge.

Le phénomène de décharge obscure signalé dans notre précédente publication n'a été observé qu'avec des pointes de molybdène et de tungstène, et avec des courants plus intenses pour les dernières. A l'absence de phénomènes lumineux correspond l'absence de formation dans l'air d'ozone et de composés oxygénés de l'azote, au moins en quantité suffisante pour colorer par libération d'iode un papier filtre imprégné d'une solution d'iodure de potassium (une décharge lumineuse transportant le même courant entre une pointe négative et un plan dans les mêmes conditions donne une coloration notable). Ces courants obscurs ne présentent pas de fluctuations sensibles à l'oscillographe cathodique. Tout comme la décharge lumineuse, ils sont accompagnés de la précipitation électrostatique des poussières contenues dans l'enceinte d'essai. Outre leur médiocre reproductibilité, ils se caractérisent par une évolution lente après une variation de la tension appliquée. Ils croissent après une élévation de celle-ci et décroissent après une diminution. Ni l'étude du courant à l'oscillographe cathodique ni le relevé de la caractéristique courant-tension ne permettent de mettre en évidence l'existence d'un seuil. L'ensemble de ces propriétés conduit à attribuer ces courants obscurs à des phénomènes ayant leur siège à la surface même des électrodes. Lorsque la tension

continue à s'élever, des canaux prédisruptifs apparaissent à l'oscillographe et conduisent à l'étincelle soit directement aux fortes pressions, soit par une décharge lumineuse du type précédent aux pressions de 20 à 30 atm.

Enfin, tant dans le cas de la décharge lumineuse que dans celui de la décharge obscure, les fils très fins par rapport à leur longueur présentent des vibrations mécaniques dont l'amplitude peut être considérable. A l'oscillographe, le courant de décharge est alors modulé suivant la fréquence propre du tronçon de fil.

Des phénomènes similaires ont été également observés dans l'anhydride carbonique comprimé.

OPTIQUE. — *Deux méthodes photométriques nouvelles permettant la détermination des constantes optiques des solides.* Note de M. **Florin Abelès**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les solides homogènes et isotropes sont caractérisés, du point de vue optique, par leur indice de réfraction complexe $n - ik$. Nous nous proposons d'indiquer deux méthodes photométriques nouvelles permettant la détermination de ces paramètres. Désignons par R_0 le facteur de réflexion du corps étudié pour l'incidence normale et par $R_\perp$ et $R_\parallel$ les facteurs de réflexion lorsqu'on effectue les mesures sous incidence oblique, le vecteur lumineux étant respectivement perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence. Soient aussi φ l'angle d'incidence et n_0 l'indice de réfraction du premier milieu supposé transparent.

1. On mesure R_0 et $R_\perp$. Posons $A = (1+R_0)/(1-R_0)$, $B=(1+R_\perp)/(1-R_\perp)$. On peut montrer que l'on a

$$\frac{n}{n_0} = \frac{-A(B^2-1) \pm B\sqrt{(A^2-1)(B^2-1)}}{B^2-1-(A^2-1)\cos^2\varphi}\cos^2\varphi, \qquad k^2 = 2An_0n - n^2 - n_0^2.$$

Ces relations généralisant celles qui ont été indiquées et utilisées par Mme S. Robin (1), qui utilisait uniquement R_0 et $R_\perp$ (45°). La méthode est peu précise dans le cas des métaux, une faible erreur expérimentale conduisant à des variations importantes de n et k. Elle est plus intéressante lorsque le rapport k/n est faible, c'est-à-dire en dehors des bandes d'absorption des solides.

2. On mesure R_0 et $R_\parallel$. Pour en déduire n et k par des relations algébriques, on est obligé de faire certaines approximations, qui sont valables lorsque n^2+k^2 a une valeur nettement plus grande que $n_0^2\sin^2\varphi$, ce qui est souvent le cas, en particulier pour les métaux. On trouve alors que n/n_0 est racine d'une équation algébrique du troisième degré de la forme

$$a_0\left(\frac{n}{n_0}\right)^3 + a_1\left(\frac{n}{n_0}\right)^2 + a_2\left(\frac{n}{n_0}\right) + a_3 = 0$$

(1) *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 493.

dont les coefficients sont

$a_0 = 8A\cos\varphi[2A^2(A\cos\varphi - C) + C\sin^2\varphi]$;

$a_1 = 2\times[-16A^3\cos^2\varphi + 4A^3 - 2A\sin^2\varphi + 6A^2C(1+\cos^2\varphi)\cos\varphi - C\sin^2\varphi\cos\varphi(2+\sin^2\varphi)]$;

$a_2 = 2\times[10A^2\cos^2\varphi - 4A^2 + \sin^2\varphi - 2AC\cos\varphi(1 - 2\sin^2\varphi + 2\cos^2\varphi + \sin^2\varphi\cos^2\varphi)]$;

$a_3 = 2A(1 - 2\cos^2\varphi) + C\cos\varphi(2 - 3\sin^2\varphi - 2\sin^4\varphi)$;

et où l'on a posé

$$A = \frac{1+R_0}{1-R_0} \qquad \text{et} \qquad C = \frac{1+R_{\parallel}}{1-R_{\parallel}}.$$

Cette méthode est utilisable pour la détermination des constantes optiques des métaux et permet généralement d'obtenir une précision comparable à celle que fournissent les mesures polarimétriques. Les valeurs de n et k obtenues sont d'autant plus précises que l'on est plus près du minimum de $R_{\parallel}$, c'est-à-dire lorsque $\varphi > 70°$ pour la plupart des métaux.

Donnons un exemple permettant de préciser l'ordre de grandeur des erreurs possibles. Il est tiré de mesures effectuées sur une lame de chrome opaque (densité optique environ 4) obtenue par évaporation sous vide (radiation monochromatique incidente de longueur d'onde $\lambda = 546\,\text{m}\mu$). Nous avons obtenu $R_0 = 0{,}488$, $R_{\parallel}(76°) = 0{,}148$, d'où l'on déduit $n = 2{,}79_5$, $k = 2{,}72_6$. La valeur de R_0 est connue avec une assez bonne précision du fait que l'on a mesuré aussi $R_{\perp}$ et $R_{\parallel}$ pour un certain nombre d'incidences au voisinage de $\varphi = 0°$ et que l'on a fait la moyenne des résultats ainsi obtenus. On peut donc dire que dans notre cas, sauf erreur systématique non décelable, on avait $R_0 = 0{,}488 \pm 0{,}002$. L'erreur relative sur $R_{\parallel}$ était de 1 %. Si l'on suppose que $R_0 = 0{,}486$ et $R_{\parallel} = 0{,}150$, on trouve les nouvelles valeurs suivantes : $n = 2{,}81_4$ et $k = 2{,}71_2$. Dans cet exemple, l'erreur relative sur n est donc de 0,7 %, l'erreur sur k étant encore plus faible. On connaît le résultat de mesures effectuées par V. Fréedericksz [2] sur du chrome massif par la méthode polarimétrique de Voigt. Quoique les valeurs de n et k, soient différentes de celles que nous avons obtenues ($n = 3{,}5$, $k = 4{,}6$), il faut remarquer que l'auteur cité indique une erreur relative possible sur n et k/n de 3,2 % pour une incidence de 72°30 due à l'incertitude des mesures.

Étant donné que les constantes optiques du chrome sont du même ordre de grandeur que celles d'un grand nombre de métaux, il résulte de ce que nous venons de voir que cette méthode paraît préférable à la méthode polarimétrique pour déterminer les constantes optiques des métaux.

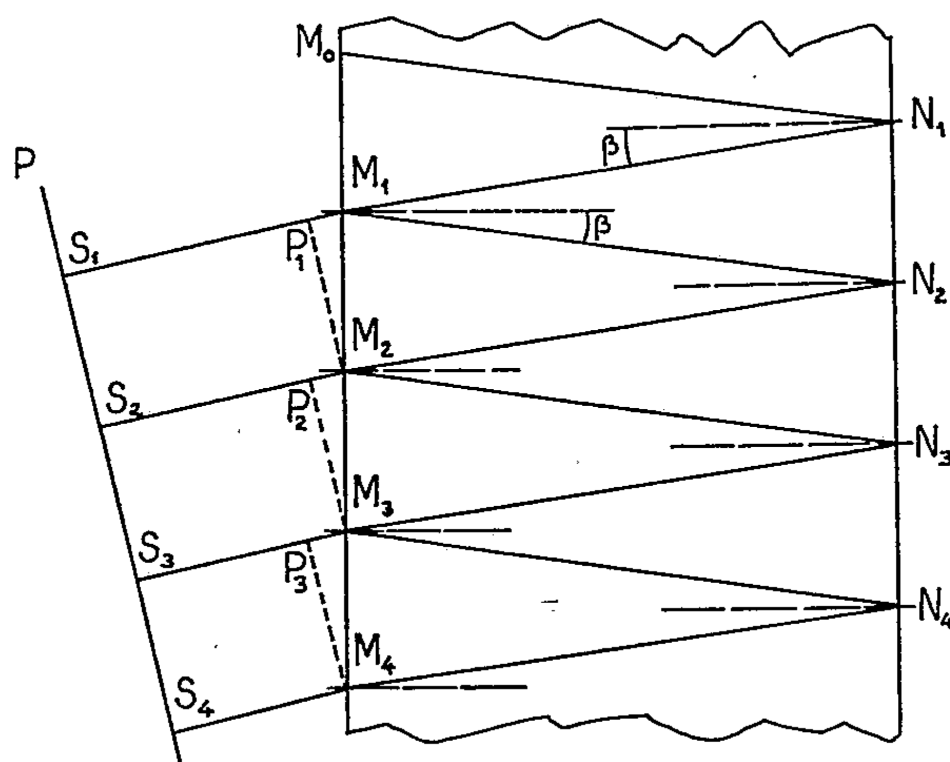
---

[2] *Ann. Physik*, 34, 1911, p. 780.

OPTIQUE. — *Comparaison des énergies lumineuses présentes sur les deux faces à l'intérieur d'une lame éclairée sous l'incidence oblique par un faisceau lumineux parallèle.* Note de M. **Pierre Tauzin**, présentée par M. Eugène Darmois.

On étudie ici la généralisation au cas d'un faisceau tombant obliquement sur une lame à faces parallèles, d'un résultat obtenu pour l'incidence normale : lorsque le coefficient d'absorption est inférieur à une certaine limite, il y a un excès d'énergie sur la face de sortie. On a tenu compte des réflexions multiples intérieures à la lame.

On a déjà comparé (1) les énergies lumineuses présentes sur les deux faces à l'intérieur d'une lame à faces parallèles absorbante, éclairée par un faisceau parallèle normal à la lame. On a montré que si le coefficient d'absorption de la lame est inférieur à une certaine limite et si l'on tient compte des réflexions intérieures à la lame, l'énergie présente sur la face de sortie du faisceau est supérieure à celle présente sur la face d'entrée. On va généraliser ce résultat au cas où l'angle de réfraction du faisceau n'est plus nul, mais toutefois inférieur à β_0, incidence brewstérienne dans la réflexion lame-air.



Le rayon incident monochromatique S_1M_1 perpendiculaire à l'onde plane P (*fig.*) se réfracte dans la lame suivant M_1N_1 et l'on veut comparer les énergies lumineuses présentes à l'intérieur de la lame, en M_1 et N_1. Soit $k = 4\pi(\varkappa/\lambda)$ le facteur d'absorption de la lame, k'^2 et φ' le facteur de réflexion et le déphasage lame-air pour le rayon M_1N_1 dont l'angle de réfraction est β, λ_1 et λ les longueurs d'onde de la lumière dans l'air et dans la lame. Posons $M_1N_1 = \delta$, et $2\pi[(2\delta/\lambda) - (P_1M_1/\lambda_1)] = \varphi$.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1632.

En M_1, à l'entrée, on doit composer deux séries de vibrations :

a. Une série de vibrations toutes perpendiculaires à M_1N_1; ce sont la vibration directe réfractée en M_1, soit $\vec{A}$ et les vibrations qui, issues des points S_2, S_3, S_4, etc. ont pénétré dans la lame respectivement en M_2, M_3, M_4, etc. et subi deux, trois, quatre, etc. réflexions intérieures. Dans le plan complexe, les vecteurs représentatifs de ces vibrations constituent une progression géométrique convergente dont le premier terme est A et la raison $k'^2\, e^{-k\delta+i(\varphi+2\varphi')}$.

b. Une série de vibrations toutes perpendiculaires à M_1N_2 : ce sont les amplitudes issues des points S_2, S_3, S_4, etc. qui ont pénétré dans la lame et arrivent en M_1 après une, deux, trois, etc. réflexions intérieures. Ces vibrations constituent une progression géométrique convergente (premier terme : $k'\mathrm{A}\,e^{-k\delta+i(\varphi+\varphi')}$; raison : $k'^2\, e^{-k\delta+i(\varphi+2\varphi')}$).

De même, en N_1 sur la face de sortie, on doit composer deux progressions géométriques convergentes, l'une formée de vibrations toutes perpendiculaires à M_1N_1 $\left(\text{premier terme : } \mathrm{A}\,e^{-\frac{k\delta}{2}};\ \text{raison : } k'^2\, e^{-k\delta+i(\varphi+2\varphi')}\right)$, l'autre formée de vibrations toutes perpendiculaires à N_1M_0 $\left(\text{premier terme : } k'\mathrm{A}\,e^{-\frac{k\delta}{2}+i\varphi'};\ \text{raison : } k'^2\, e^{-k\delta+i(\varphi+2\varphi')}\right)$.

Explicitons les calculs pour une lame transparente. Supposons d'abord que la vibration transportée par P est contenue dans le plan d'incidence et bornons-nous à $\beta < \beta_0$. On a $k = 0$ et $\varphi' = 0$. Si a_1 et a_2 sont les amplitudes des résultantes des deux premières progressions, on doit composer sur la face d'entrée en M_1, deux vecteurs d'intensités a_1 et a_2, d'angle 2β, et dont les phases diffèrent de φ. Sur la face de sortie en N_1, on doit composer deux vecteurs en phase, d'intensités a_1 et a_2, et d'angle 2β. Prenons un axe des x parallèle à $\vec{a}_1$ et un axe des y perpendiculaire; l'énergie E_e présente en M_1 est la somme des carrés des amplitudes des deux compssantes :

$$X_1 = a_1 \cos\omega t + a_2 \cos(\omega t - \varphi)\cos 2\beta,$$
$$Y_1 = a_2 \cos(\omega t - \varphi)\sin 2\beta.$$

L'énergie présente en M_1 est donc

(1) $$E_e = (a_1 + a_2\cos 2\beta\cos\varphi)^2 + a_2^2\cos^2 2\beta\sin^2\varphi + a_2^2\sin^2 2\beta,$$

ou

(2) $$E_e = a_1^2 + 2a_1a_2\cos 2\beta + a_2^2 - 4a_1a_2\cos 2\beta\sin^2\frac{\varphi}{2}.$$

Dans le second membre de (2), l'expression $a_1^2 + 2a_1a_2\cos 2\beta + a_2^2$ représente justement l'énergie E_s présente en N_1. La différence $\Delta = E_s - E_e$ est donc positive tant que $\beta < \beta_0$.

Une expression analogue à (2), mais dans laquelle $\beta = 0$ est valable pour

une vibration perpendiculaire au plan d'incidence. La différence $\Delta' = E'_s - E'_e$ est dans ce cas positive quel que soit β. Sous la réserve $\beta < \beta_0$, la différence $\Delta'' = E''_s - E''_e$ correspondant à la lumière monochromatique naturelle est elle aussi positive, car $\Delta'' = \Delta + \Delta'$.

Supposons maintenant la lame très absorbante : $E_s = E'_s = E''_s = 0$ et $E''_s - E''_e < 0$. La différence $E''_s - E''_e$, positive pour $k = 0$, négative pour $k = +\infty$, s'annule pour une valeur intermédiaire $k = k_1$.

La photophorèse, effet radiométrique sur des particules en suspension dans un gaz à pression convenable, implique un changement de signe analogue de la quantité $E''_s - E''_e$ pour une valeur k_1 du coefficient d'absorption de la particule lorsque ce dernier croît à partir de zéro.

SPECTROSCOPIE. — *Déplacement du spectre d'absorption de l'oxyde cuivreux en fonction de la température.* Note de MM. **Serge Nikitine**, **Manuel Sieskind** et **Guy Perny**, présentée par M. Jean Cabannes.

Étude du déplacement de la « raie jaune » $n = 2$ et de la limite de la « série rouge » de l'exciton de Cu_2O en fonction de la température entre 4,2° K et 273,2° K. Le déplacement est considérable et évolue d'une façon analogue pour la raie jaune et pour la limite de la série rouge, dont les longueurs d'onde croissent avec la température.

Nous avons étudié précédemment les spectres de l'exciton de Cu_2O aux températures d'ébullition de N, H_2 et He (1), (2), (3), (4) et montré qu'ils se déplacent avec la température. Nous avons étendu nos mesures à des températures plus élevées. Dans la « série jaune » seule la raie $n = 2$ [de nombre d'onde $\nu_2(j)$] a pu être étudiée jusqu'à 250° K environ. Dans la série rouge seule la limite de la série [$\nu_\infty(R)$] peut être étudiée de 273° K (et même depuis des températures plus élevées), jusqu'aux basses températures, auxquelles les raies de cette série n'ont pu être étudiées (4). Dans toutes nos mesures la lame étudiée était plongée dans un bain à température constante.

Les courbes de variation de $\nu_2(j)$ et $\nu_\infty(R)$ sont reproduites sur la figure. Les deux courbes expérimentales se rapprochent de paraboles

$$\nu = \nu_0(1 - aT - bT^2)$$

qui sont également représentées sur la figure avec des coefficients appropriés.

Nous avons vu (1), (2), (3) que les séries de l'exciton pouvaient être repré-

(1) S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 67.

(2) S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind, *Bull. Soc. Fr. Phys.*, (*J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 18 S).

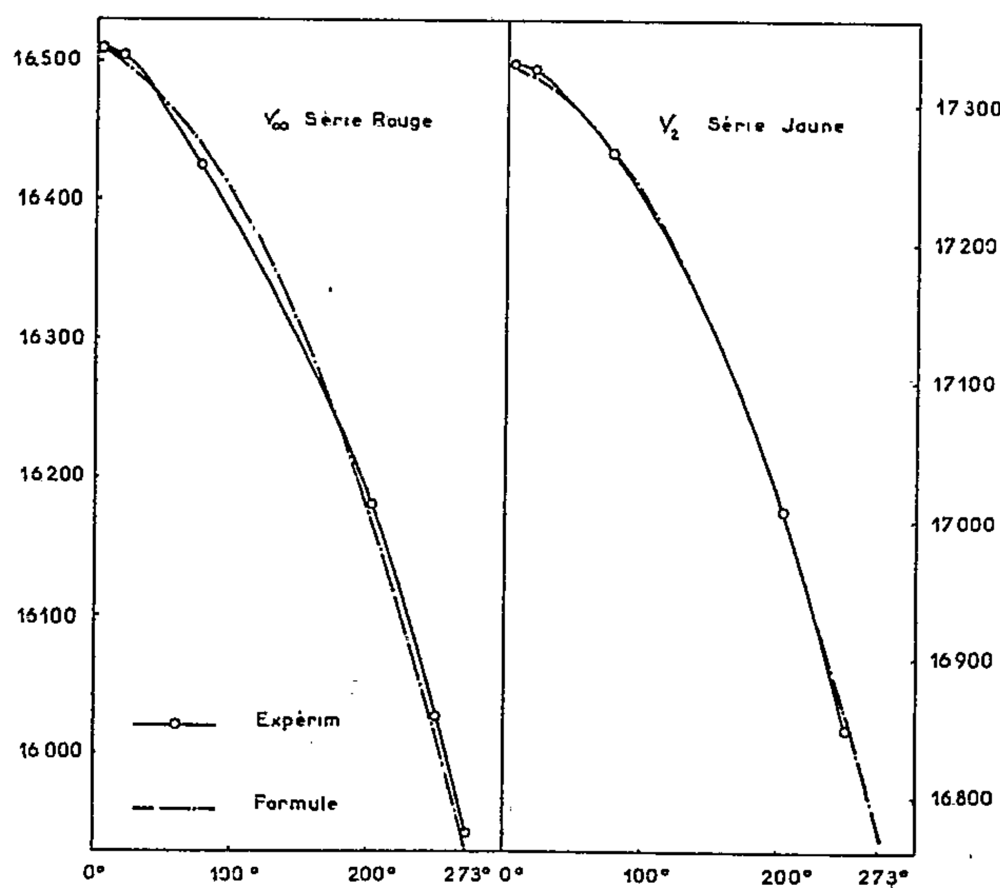
(3) S. Nikitine, L. Couture, M. Sieskind et G. Perny, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1786.

(4) S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind (sous presse).

sentées par des formules hydrogénoïdes

$$\nu_n = \nu_\infty - \frac{R'}{n^2}, \qquad \text{avec} \quad R' = \frac{R\mu}{\varepsilon^2 m}$$

(ν_∞, limite de la série; R, constante de Rydberg; ε, constante diélectrique; μ, masse réduite de l'exciton ; m, masse de l'électron). Il résulte de nos mesures aux basses températures ([1]), ([3]) que le déplacement des spectres de l'exciton en



fonction de la température était dû surtout à la variation de ν_∞, R′ restant pratiquement constant. Nous avons admis ce résultat dans tout le domaine de variation thermique étudié en prenant une valeur moyenne $\overline{R'} = 880$ cm⁻¹. Nous nous sommes servi de cette valeur pour calculer $V_\infty(j)$. On peut alors représenter les spectres de l'exciton d'une façon satisfaisante par les formules suivantes :

$$\nu_n(j) = \nu_\infty(j)^0(1 - aT - bT^2) - \frac{\overline{R'}}{n^2}\,\text{cm}^{-1},$$

où $\nu_\infty(j)^0$ est la valeur correspondant à $T = 0°K$. Nous avons calculé les valeurs des coefficients à partir de nos mesures pour $\nu_2(j)$ et $V_\infty(R)$:

$$\nu_n(j) = 17\,528(1 - 1{,}871.10^{-5}T - 3{,}521.10^{-7}T^2) - \frac{800}{n^2}\,\text{cm}^{-1},$$
$$\nu_\infty(R) = 16\,510(1 - 2{,}695.10^{-5}T - 3{,}689.10^{-7}T^2)\,\text{cm}^{-1}.$$

Nos résultats sont qualitativement conformes aux théories de A. Radkowsky ([5]) et H. Y. Fan ([6]). Ces auteurs ont montré que le déplacement du spectre

---

([5]) *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 749.
([6]) *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 900.

d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes quand la température croît (observé pour certains semi-conducteurs), doit être attribué à l'élargissement des bandes électroniques du cristal sous l'effet des vibrations thermiques. Pour comparer ces théories avec nos résultats expérimentaux rappelons que nous avons suggéré que l'une des séries (probablement la série jaune), du spectre de l'exciton dans Cu_2O était une série fondamentale, que les deux autres étaient des satellites de vibration ([2]). On doit alors écrire pour chaque série :

$$\nu_n = \nu_\infty - \frac{R'}{n^2} \pm k\nu_{IR},$$

où k est un nombre entier et ν_{IR} la fréquence IR du cristal. Pour certaines séries, les transitions électroniques seraient accompagnées d'une transition entre deux états de vibration du cristal. En effet, on calcule que $\nu_\infty(V) - \nu_\infty(j) = 1\,056\ cm^{-1} = \nu_{IR}$ [$\nu_\infty(V)$ nombre d'onde de la limite de la série verte] et $\nu_\infty(j) - \nu_\infty(R) = 1\,030\ cm^{-1} = \nu_{IR}$. Gross ([7]) trouve $\nu_{IR} = 1\,100\ cm^{-1}$. La concordance est frappante; bien que R′ ne soit pas le même pour toutes les séries ([2]), nous allons admettre cette interprétation.

Dans ce cas, R′ et ν_{IR} variant très peu avec la température ([7]), le seul terme variable avec la température est ν_∞. Par ailleurs ce nombre d'onde correspond à une transition du niveau le plus élevé de la bande de valence au niveau le plus bas de la bande de conduction. Or d'après les théories de Radkowsky et Fan, c'est précisément cette différence d'énergie qui se trouve réduite par suite de l'élargissement thermique des bandes électroniques (à condition que leur position respective ne varie pas).

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur les spectres d'absorption infrarouge de l'isomenthone et de la menthone* (cis *et* trans *paramenthone*-3). Note de MM. **Yves-René Naves** et **Jean Lecomte**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les spectres d'absorption infrarouge des stéréoisomères, *cis* et *trans*, de la paramenthone-3 (isomenthone et menthone) présentent, entre 6 et 15 μ, des différences suffisantes pour se prêter à l'analyse quantitative de leurs mélanges.

L'attribution actuelle des structures *cis* à l'isomenthone et *trans* à la menthone (paramenthone-3), découle de l'application de la règle bien connue d'Auwers-Skita à ces cétones et aux paramenthanes résultant de leur réduction électrolytique ([1]); cette attribution est également justifiée par l'étude des parachors des cétones ([2]). L'interconvertibilité facile, que l'on trouve, par exemple, chez les semicarbazones, constitue un obstacle à l'analyse de leurs

---

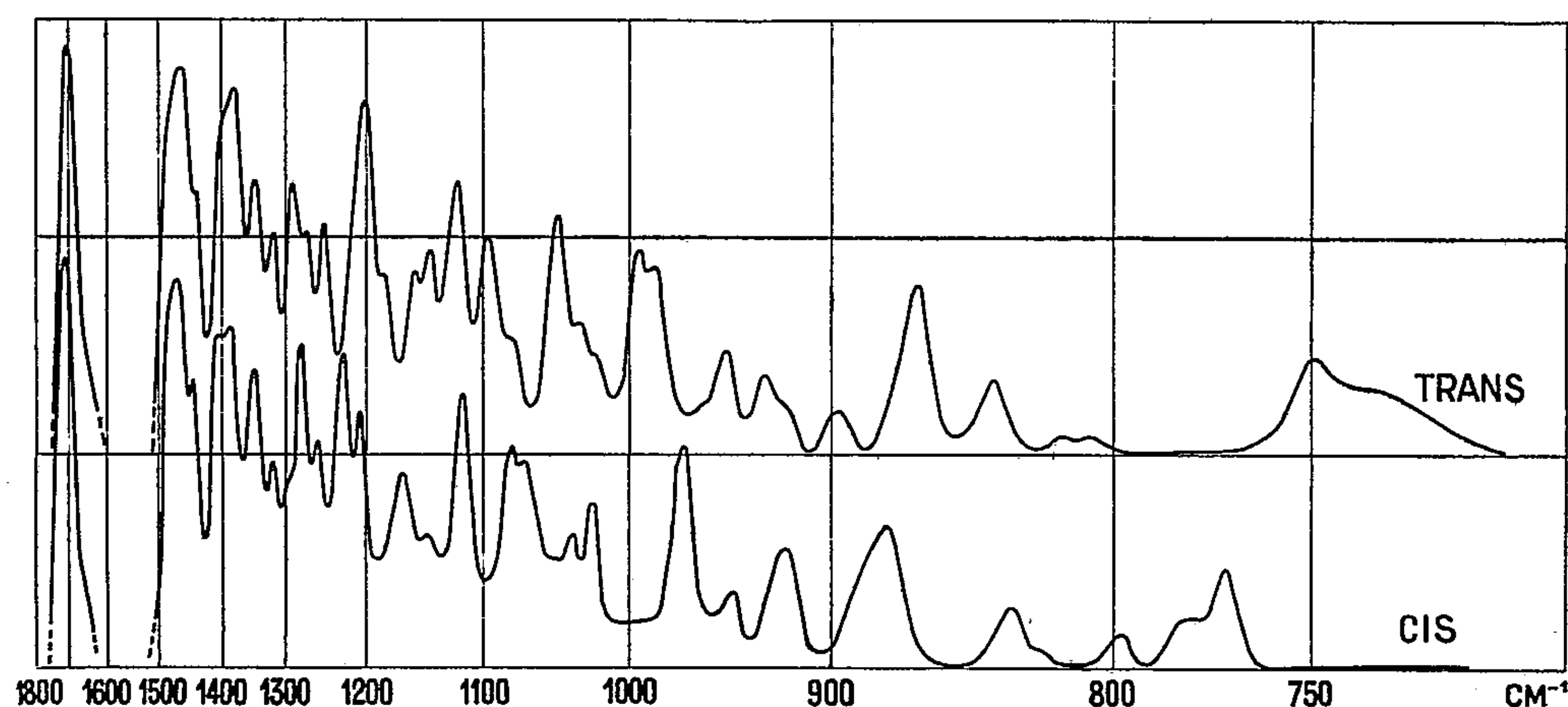
([7]) Gross et Karryeff, *Doklady U. R. S. S.*, 84, 1952, p. 261.

([1]) Keats, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 2033.

([2]) Carter, *Chem. J. Soc.*, 1927, p. 1278.

mélanges, tels qu'on les rencontre au cours de l'étude des huiles essentielles.

Aussi avons-nous étudié, entre 5 et 15 μ, l'absorption infrarouge de ces cétones. L'isomenthone, $[\alpha]_D^{20} + 93°,85$, provenait de l'essence de *Micromeria abyssinica* (Hochst.) Bentham, et la menthone, $[\alpha]_D^{20} - 28°,51$, de l'oxydation de L.-menthol ([3]).



Les auteurs qui nous ont précédé ([4]), ne semblent avoir étudié que des mélanges des deux stéréoisomères. Les spectres Raman de la L-isomenthone et de la D-menthone ont été décrits par Goethals ([5]). Le spectre infrarouge de l'isomenthone est caractérisé par les bandes (en cm^{-1}) : 1228, 1169, 1078, 1024, 879, 834, 798, 770, que nous retrouvons dans le spectre de diffusion à 1228, 1165, 1079, 1023, 884, 832, 798, 770; celui de la menthone possède des maxima (en cm^{-1}) : 1247, 1202, 1095, 1045, 898, 866, 839, 750; qui apparaissent dans le spectre Raman à 1248, 1205, 1093, 1043, 899, 839, 750. *Il est apparent que plusieurs de ces bandes se prêtent à l'analyse quantitative.* La figure donne, en ordonnées, l'absorption en fonction des nombres d'ondes (abscisses) pour l'isomère *cis* (isomenthone) et pour l'isomère *trans* (menthone).

Nous nous proposons de revenir, dans un autre Recueil, sur les attributions des maxima observés à des vibrations particulières; mais nous voulons dès maintenant, indiquer qu'il existe des ressemblances intéressantes entre les spectres infrarouges de ces cétones et ceux des diméthyl-cyclohexanes-1.4, *cis* et *trans*, donnés par d'autres auteurs ([6]), ainsi que ceux des *cis* et *trans* paramenthanes ([7]).

([3]) NAVES, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 935.

([4]) CHERRIER, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1064; LE FÈVRE, MARAMBA et WERNER, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2497.

([5]) *Natuurwetensch. Tijdschr.* (Belgium), 24, 1942, p. 16.

([6]) *American Institute of Petroleum*; project 44.

([7]) HEROUT, SUCHY, PLIVA, et SORM, *Coll. T. C. Tchecoslov.*, 16, 1951, p. 659.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la forme du spectre de freinage interne aux basses énergies, et l'ionisation accompagnant la radioactivité* β du ^{32}P. Note (*) de M. **Gérard-André Renard**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La raie de photons de réarrangement de 2,3 keV, suivant l'autoionisation du ^{32}P lors de la désintégration β a été mise en évidence par la méthode du compteur proportionnel. Son intensité est compatible avec la valeur théorique. La forme expérimentale du spectre de freinage interne est en désaccord avec la théorie au-dessous de ~ 3 keV.

Dans un travail précédent ([1]), j'avais trouvé un bon accord entre le spectre de freinage interne théorique et les valeurs expérimentales, pour des énergies allant de 30 à 5 keV le dispositif expérimental comportait un compteur proportionnel cylindrique, recevant perpendiculairement à son axe de symétrie un fin pinceau de rayonnement; la source et le canaliseur jusqu'à la fenêtre d'entrée du compteur étaient placés dans le vide; dans le canaliseur, les rayons β étaient déviés par un champ magnétique et seule la composante photonique pénétrait dans le compteur par une fenêtre de Be de 17 mg/cm² (*fig.* 1). J'ai employé le même dispositif expérimental en remplaçant la fenêtre de Be par une fenêtre de Formvar de 1 mg/cm², ce qui améliore la transmission des photons et permet une meilleure précision dans la région des basses énergies.

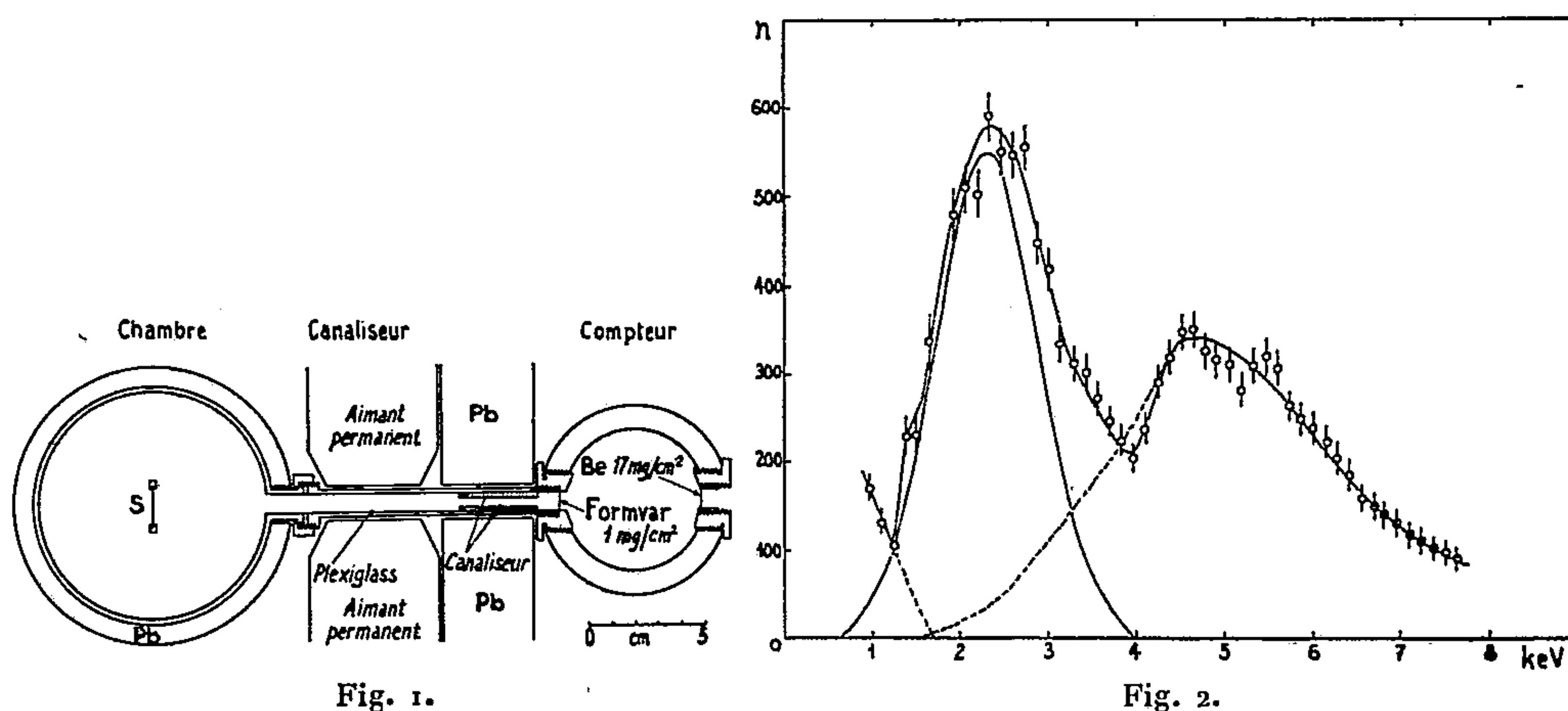


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental.

Fig. 2. — Spectre expérimental de freinage interne et raie d'autoionisation; les barres d'erreur représentent l'écart-type.

Dans une expérience préliminaire (communication à la Société de Physique, séance du 22 janvier 1954), j'ai utilisé une source de ^{32}P constituée par une

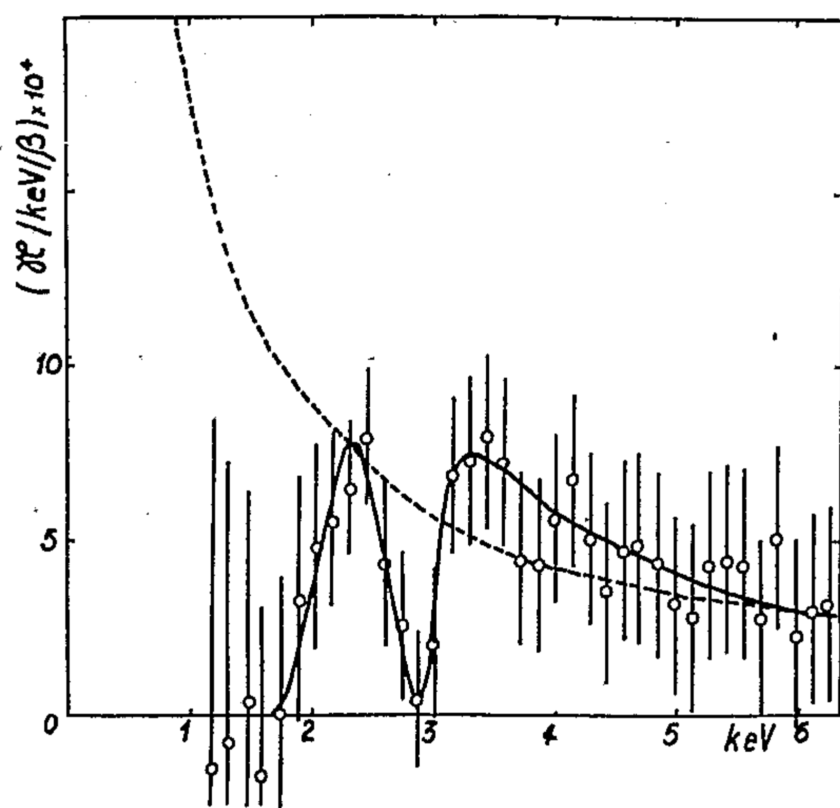
(*) Séance du 10 mai 1954.

([1]) G.-A. Renard, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 361.

goutte de solution sans entraîneur évaporée sur un support de LC 600 d'environ 50 μg/cm². Cette source avait un aspect bien homogène; on pouvait toutefois craindre une absorption notable des photons mous dans les microcristaux de la source. Les résultats sont rappelés dans la figure 2.

J'ai répété les expériences avec une source évaporée thermiquement sous vide dans le dispositif de M. Merinis, dispositif qui permet d'obtenir un rendement atteignant 20 % dans certains cas. La technique des mesures et le dépouillement des résultats sont les mêmes que dans le travail déjà cité [1].

Dans la première expérience le compteur a été rempli de krypton à une pression de 38 cm de Hg (*fig.* 3). La deuxième expérience a été faite avec le compteur rempli d'argon à une pression de 40 cm de Hg (*fig.* 4).



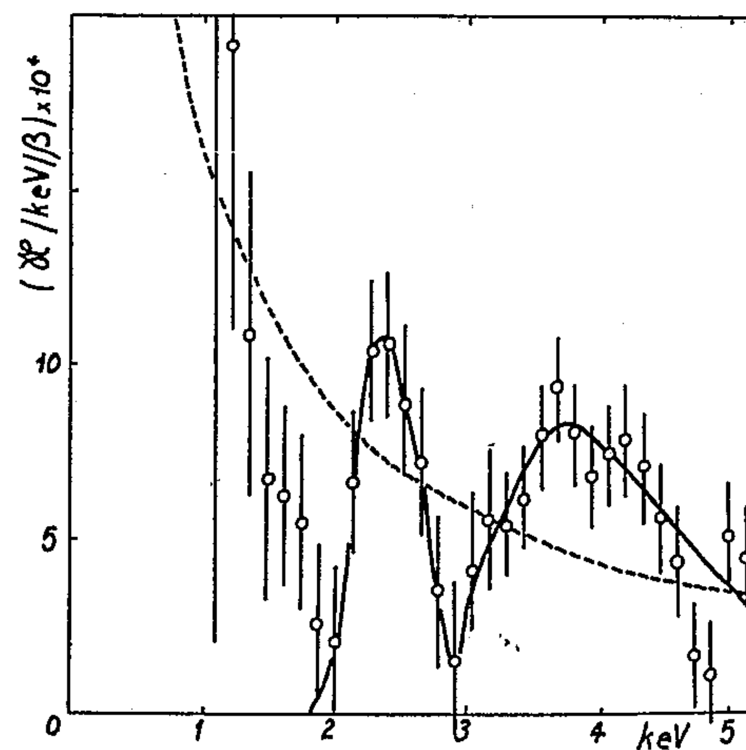


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3. — Remplissage krypton 38 cm; en *pointillé :* spectre théorique du freinage interne; en *trait plein :* courbe expérimentale moyenne; les barres d'erreur représentent l'écart-type.

Fig. 4. — Remplissage argon 40 cm; en *pointillé :* spectre théorique du freinage interne; en *trait plein :* courbe expérimentale moyenne; les barres d'erreur représentent l'écart-type.

Sur les figures 2, 3 et 4 on observe une raie à 2,3 keV correspondant aux photons K de réarrangement du nuclide ^{32}S, produit lors de la désintégration β de ^{32}P. On n'observe pas sur les figures 3 et 4 de contribution de rayonnement K du phosphore ($\sim$2 keV) qui pourrait provenir de l'interaction du rayonnement avec les atomes de phosphore voisins.

Dans la région d'énergie $<$2 keV, les imprécisions dues à l'estimation de la transmission de la fenêtre sont très grandes et il est impossible de tirer une conclusion valable. Dans la région d'énergie $>$3 keV, la courbe expérimentale partie d'environ 0 passe par un maximum et redescend en suivant approximativement la loi théorique en $\sim 1/E$ du ralentissement interne.

En résumé, les valeurs expérimentales du spectre de ralentissement interne suivent la théorie vers les basses énergies jusque vers 4 keV. Au-dessous,

l'approximation de Born, utilisée par la théorie, n'est vraisemblablement plus valable. En ce qui concerne la raie K d'autoionisation, les surfaces moyennes des pics donnent les valeurs de $4{,}5.10^{-4}$ photon par rayon β dans l'expérience préliminaire, $3{,}4.10^{-4}$ dans le cas du remplissage d'argon, et $4{,}8.10^{-4}$ dans le cas du remplissage de krypton; ce qui, compte tenu d'un facteur de fluorescence de 10 %, donne les valeurs : $4{,}5.10^{-3}$, $3{,}4.10^{-3}$ et $4{,}8.10^{-3}$, compatibles avec $3{,}9.10^{-3}$ valeur théorique déduite du travail de Levinger (2).

Les seuls autres résultats d'autoionisation suivant la désintégration β, obtenus indépendamment par Boehm et Wu (3) sur d'autres nuclides, s'accordent avec la théorie de la même manière.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure du libre parcours moyen de transport des neutrons thermiques dans l'eau lourde au moyen d'une source modulée.* Note de

MM. **Victor Raievski** et **Jules Horowitz**, présentée par M. Francis Perrin.

On fait varier périodiquement l'intensité des neutrons émis par une source Sb-Be située dans une cuve remplie d'eau lourde. On mesure à l'aide d'un compteur $^{10}BF_3$ placé à différentes distances à partir de la source l'amplitude et la phase de la densité variable des neutrons pour plusieurs valeurs de la fréquence de modulation. On en déduit la valeur du libre parcours moyen de transport des neutrons thermiques dans l'eau lourde pure à 13° C : $\lambda_t = 2{,}45 \pm 0{,}07$ cm.

Introduction. — Deux méthodes ont été jusqu'à présent utilisées pour la mesure de λ_t : dans la première on déduit λ_t de la mesure de la longueur d'extrapolation, dans la seconde, dite méthode d'empoisonnement, plus précise, mais applicable uniquement en milieu liquide, on mesure la longueur de diffusion du milieu, modifiée par l'addition de noyaux absorbants en quantité connue. Ces deux méthodes ont donné respectivement dans le cas de l'eau lourde à 23° C les valeurs : $2{,}40 \pm 0{,}10$ cm (1) et $2{,}52 \pm 0{,}04$ cm (2).

Notre méthode de modulation ne nécessite aucun empoisonnement du matériau, elle est applicable à un milieu solide, et peut donner une précision comparable à celle de la méthode d'empoisonnement.

Principe de la méthode. — Soit une source de neutrons thermiques $S = S_0 + S_1 e^{i\omega t}$ modulée à la fréquence $f = \omega/2\pi$ et placée dans un milieu caractérisé par son coefficient de diffusion $D = \lambda_t v/3$ et sa section macroscopique de capture Σ_c; en milieu infini et en symétrie sphérique la densité neutronique $n = n + n_1 e^{i\omega t}$ vérifie en dehors des sources la relation

$$\frac{n_1(r)}{n_0(r)} = \frac{S_1}{S_0} e^{i\omega t - Kr + \sqrt{\frac{v\Sigma_c}{D}}}.$$

(2) J. S. Levinger, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 11.
(3) F. Boehm et C. S. Wu, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 518.

(1) Auger, Munn et Pontecorvo, *Can. J. Res.*, A 25, 1947, p. 143.
(2) Kash et Woods, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 564.

On a posé

$$K = \sqrt{\frac{\Sigma_c + \frac{i\omega}{v}}{D}}$$

et supposé $\Sigma_c \lambda_t \ll 1$; $\omega \lambda_t \ll v$. Si de plus $\omega / v \Sigma_c \gg 1$ on a

$$\text{log module} \quad \frac{n_1}{n_0} = a - r\sqrt{\frac{\pi}{D}} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{v \Sigma_c}{\omega} + \frac{1}{12} \left(\frac{v \Sigma_c}{\omega} \right)^2 + \ldots \right\} \sqrt{f};$$

$$\text{déphasage} \quad \frac{n_1}{n_0} = b - r\sqrt{\frac{\pi}{D}} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{v \Sigma_c}{\omega} + \frac{1}{4} \left(\frac{v \Sigma_c}{\omega} \right)^2 + \ldots \right\} \sqrt{f}.$$

Si l'on porte le log du module ou le déphasage de la modulation en fonction de la racine carrée de la fréquence, compte tenu des termes correctifs de la parenthèse on obtient des droites ayant pour pente : $r\sqrt{\pi / D}$. De ces mesures répétées en différents points on déduit D.

Dispositif expérimental. — La source est un cylindre de dimensions ($H = 100$ mm, $\Phi = 48$ mm). Elle est constituée par une tige de radio-antimoine ($\Phi = 5$ mm) placée suivant l'axe des deux secteurs de béryllium d'ouverture 90° et diamétralement opposés ($\Phi_{int} = 32$ mm, $\Phi_{ext} = 47$ mm). Un écran constitué par un matériau de densité élevée permet de moduler l'intensité du rayonnement γ reçu par la cible, il est constitué par deux secteurs d'uranium d'une épaisseur de 12 mm tournant entre le béryllium et l'antimoine. Après une irradiation de l'antimoine pendant une semaine dans un flux de 10^{12} n/cm²/s. On obtient une source émettant environ $5 \cdot 10^5$ n/s et ayant une profondeur de modulation de crête à crête de 70 %.

Le dispositif de détection comprend un compteur proportionnel à $^{10}BF_3$ et deux échelles. Chaque échelle reçoit les impulsions du compteur pendant un demi-cycle, par l'intermédiaire d'un commutateur électronique fonctionnant en synchronisme avec la rotation de l'écran d'uranium. Le rapport de la différence à la somme des comptages des deux échelles donne le taux de modulation. La mesure est faite en phase et en quadrature.

Résultats expérimentaux. — Les expériences ont été faites dans la cuve de la pile de Saclay entourée de son réflecteur de graphite, les barres d'uranium ayant été enlevées. Le compteur était placé à des distances comprises entre 30 et 90 cm de la source, les fréquences étaient comprises entre 25 et 81 Hz. Dans ces conditions le ralentissement des neutrons et la réflexion des ondes neutroniques aux limites de l'eau lourde n'apportent que des corrections négligeables. Les points expérimentaux relatifs au module se placent alors correctement sur des droites et conduisent à un coefficient de diffusion $D = 2{,}00 \pm 0{,}005\ 10^5\ \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'eau lourde pure à 13° C, on en déduit $\lambda_t = 2{,}45 \pm 0{,}07$ cm ([3]).

([3]) Horowitz et Raievski, *J. Phys. Rad.* (à paraître).

L'erreur provient en grande partie de la géométrie imposée par construction, et du fait que la pile n'a pu être utilisée pour ces expériences que pour une courte période ce qui n'a pas permis une mise au point parfaite de l'appareillage et une précision statistique suffisante pour les comptages. Les points relatifs à la phase ont une dispersion plus grande due principalement à un défaut de l'appareillage.

Conclusion. — La méthode utilisée conduit à un résultat en bon accord avec les valeurs précédemment publiées. La précision peut aisément atteindre celle obtenue par la méthode d'empoisonnement, d'ailleurs ces deux méthodes présentent de grandes analogies mathématiques, la modulation à la fréquence f équivalant à l'addition d'une capture $\Sigma_c = i\omega/v$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étalonnage d'un microcalorimètre au moyen d'une substance radioactive de débit thermique constant.* Note de MM. **Pierre Boivinet** et **Édouard Calvet**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étalonnage en « déviation » des microcalorimètres Tian-Calvet (1) consiste à évaluer la déviation du spot du galvanomètre relié aux thermocouples, lorsqu'on produit par effet Joule dans la cellule, une puissance thermique W.

L'un de nous a été chargé par la Commission de thermochimie de l'Union Internationale de Chimie de réaliser l'étalonnage des microcalorimètres destinés à la mesure des phénomènes lents au moyen de réactions chimiques ou de phénomènes physiques fidèles et reproductibles.

L'étalonnage par effet Joule présente, en effet, certains inconvénients :

1° Les fils de connexion constituent une voie de fuites thermiques fonctions croissantes du gradient de température qui s'établit entre la résistance et l'extérieur. Nous les avons réduites et rendues constantes en faisant passer à l'intérieur du bloc thermostat les fils amenant le courant. Nous supprimons ainsi la fuite thermique due à la différence de température entre le bloc et l'extérieur, mais non celles qui proviennent de l'excès de température de la résistance, par rapport au bloc. Cet artifice complique cependant le montage des cellules et rend difficile l'obtention de bons contacts électriques.

2° L'utilisation de l'effet Joule limite actuellement l'emploi de nos appareils aux laboratoires bien équipés pour les mesures électriques.

A la place des étalonnages électriques, nous avons d'abord utilisé l'effet thermique lié à l'évaporation d'un liquide : à partir de la masse de liquide vaporisé et de la chaleur latente de vaporisation, on obtient une très bonne évaluation de la quantité de chaleur absorbée, à condition d'employer un échangeur de température entre la vapeur et le liquide (2).

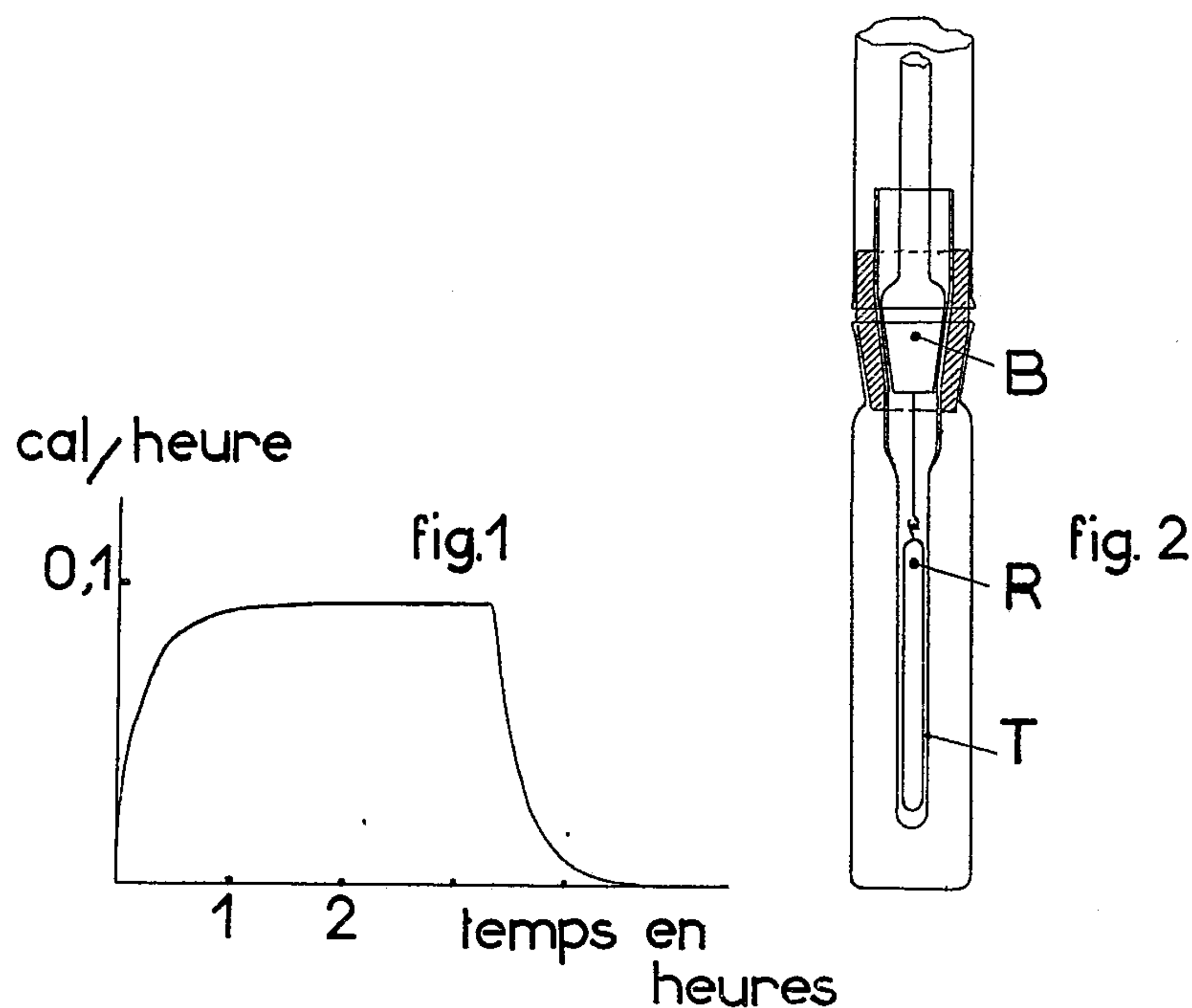
(1) E. Calvet, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1702 et 236, 1953, p. 377.

(2) E. Calvet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 486.

Avec cette méthode, on peut modifier à volonté le débit de chaleur en réglant l'ouverture du robinet reliant la cellule au condenseur de vapeur et en opérant sous pression plus ou moins réduite. Elle reste cependant délicate, surtout à cause de la pesée des très petites masses vaporisées.

Emploi d'un étalon radioactif. — Nous avons utilisé, comme étalon de débit thermique, du radium en équilibre radioactif.

Pour l'instant, nous ne considérons pas une telle source comme un étalon absolu, mais comme une tare parfaitement constante, comparée à un effet Joule aussi bien défini que possible. En procédant ainsi, nous ne préjugeons en rien du mode d'adsorption des divers rayonnements. Nous nous proposons ultérieurement, en liaison avec un laboratoire équipé pour de tels problèmes, de déterminer l'équivalent thermique exact de la source correspondant aux conditions expérimentales



Pour qu'un tel étalonnage soit valable, il suffit que les effets secondaires, radiochimiques ou photoélectriques dus à l'irradiation du milieu réactionnel et des thermocouples par le rayonnement non absorbé dans l'enveloppe de la source, soient négligeables dans les conditions de l'expérience : Sources faibles, de l'ordre de 0,5 à 10 mC placées dans des enveloppes absorbant totalement les rayons α et β, ainsi que les rayons γ mous. Nous avons en effet, fait varier le contenu de la cellule (eau, huile de paraffine, toluène, manchon de papier filtre, etc.) et utilisé des cellules de verre, d'aluminium et d'acier inoxydable : les déviations Δ sont les mêmes et la courbe est exactement super-

posable à celle qu'on obtient par effet Joule, pourvu que le contenu de la cellule reste le même.

En particulier (*fig.* 1) les phases ascendantes (A) et descendantes (B), sont identiques. On peut en conclure que dans la cellule, le champ de température est le même dans les deux cas, donc qu'il n'y a pas d'effet périphérique mesurable correspondant à une absorption thermique ou photoélectrique dans les thermocouples.

Nous avons utilisé deux sources :

1° Une source de 0,60 mC qui nous donnait une déviation du spot de $170 \pm 0,3$ mm. On peut donc considérer que le microcalorimètre permet de comparer deux sources radioactives de même nature, placées dans des conditions d'absorption identiques avec une précision de l'ordre de 2 millièmes.

2° 10 mg de radium en équilibre avec ses descendants, contenu dans un tube de platine de 0,5 mm d'épaisseur, et dans un filtre d'or de 1,3 mm; une plus faible sensibilité de notre appareil étant alors utilisée. Le mode opératoire est très simple (*fig.* 2) : la source R est suspendue à une longue tige de verre terminée par un bouchon rodé (B) qui vient obturer un petit tube de verre mince (T) traversant le bouchon de la cellule.

L'emploi d'une source radioactive à longue période, de l'ordre de 0,5 mC nous paraît bien adapté à l'étalonnage en déviation de nos microcalorimètres.

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination du courant d'ionisation du cuivre en électrolyse grâce à la méthode des traceurs radioactifs.* Note (*) de M. **René Audubert**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'emploi de traceurs radioactifs permet de calculer le coefficient de transfert β du processus inverse dans un phénomène d'électrolyse.

La formule liant l'intensité I d'électrolyse au potentiel v d'une électrode, dans le cas d'une solution de sel métallique, est donnée par

$$I = K[M^+]e^{-\frac{W-\alpha\mathcal{F}v}{RT}} - K'[M]e^{-\frac{W'+\beta\mathcal{F}v}{RT}},$$

où K et K′ représentent des constantes de vitesse, W et W′ les énergies d'activation de la décharge et du processus d'ionisation, α et β les deux coefficients de transfert, $\mathcal{F}$, R et T ayant leur signification habituelle.

Le tracé de la courbe expérimentale de la surtension ne permet d'obtenir que les valeurs de K, W et α.

(*) Séance du 12 avril 1954.

Ainsi que l'expérience le montre (¹), l'activité des atomes de métal est indépendante de la surtension η, et égale à sa valeur à l'équilibre, si bien que l'on peut écrire :

$$I = K[M^+]\, e^{-\frac{W - \alpha \mathcal{F} \nu}{RT}} \left(1 + e^{-\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}\eta}{RT}}\right).$$

Cette relation qui a été vérifiée dans le cas de nombreux anions et cations (N_3^-, OH^-, H^+, Cu^{++}, Cu^+, Hg_2^{++}, Hg^{++}, Co^{++}, ...) permet de calculer α et $(\alpha + \beta)$ d'où l'on déduit β.

Il était intéressant d'atteindre directement le coefficient β. Cette détermination peut être, en principe, obtenue en suivant, en fonction du potentiel de l'électrode, la vitesse de passage en solution du métal par emploi de traceurs radioactifs.

L'expérience a été faite avec une électrode de cuivre contenant l'isotope $^{64}_{29}Cu$ en contact avec une solution de sulfate de cuivre N. Grâce à une deuxième électrode de cuivre servant d'anode, il était possible de placer l'électrode marquée à des potentiels déterminés. Pour chaque potentiel on déterminait la vitesse de passage par mesure au compteur de Geiger.

Pour un potentiel donné, mesuré grâce à une électrode de référence (électrode à hydrogène normal), on constate que les réponses du compteur, en fonction du temps, corrections faites de la décroissance radioactive, sont d'abord linéaires puis tendent vers un palier qui correspond à l'équilibre d'échange. La vitesse de passage des ions en solution est naturellement déterminée à partir des pentes des portions linéaires.

Pratiquement les indications N, fournies par le compteur étaient rapportées au nombre de réponses N_0, pour les premières 5 minutes. De cette façon en portant en abscisses les temps et en ordonnées les valeurs de N/N_0, on obtenait des faisceaux de droites.

La courbe 1 représente, en fonction du potentiel, la vitesse de passage exprimée par les pentes de ces droites. Sur cette courbe les points $\odot$ et $\times$ correspondent à deux électrodes différentes.

Le potentiel de départ est celui de l'électrode sans surtension et la variation a été étudiée dans la région cathodique. On constate ainsi que l'augmentation des potentiels négatifs, diminue la vitesse de passage.

La région de la courbe 2 est linéaire si l'on exprime les variations du potentiel E_h en fonction de la vitesse de passage s.

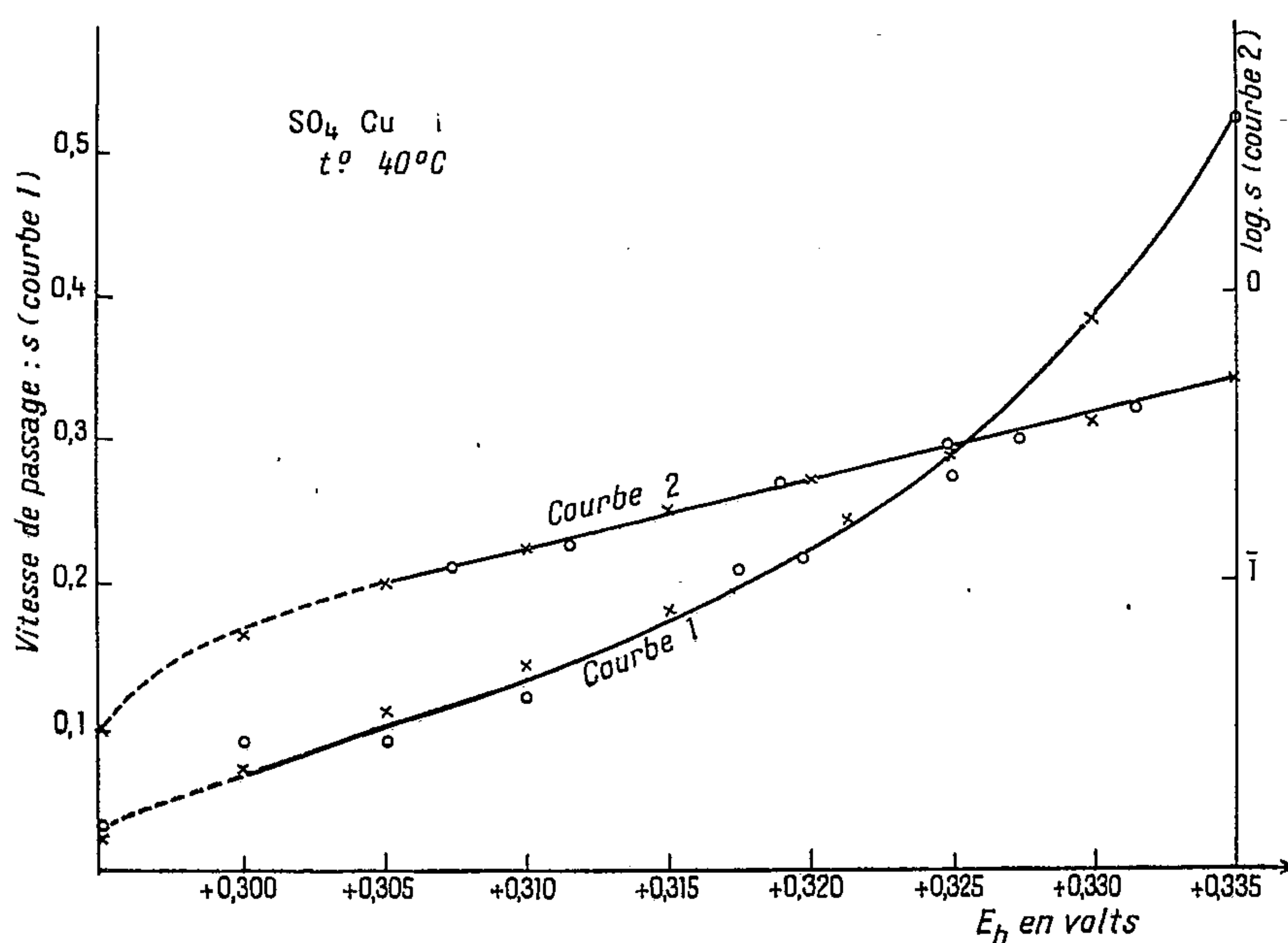
Dans ces conditions il est logique d'admettre que cette portion correspond à

(¹) R. Audubert, *J. Phys. Rad.*, 3, 1942, p. 81; R. Audubert et S. Cornevin, *J. Chim, Phys.*, 38, 1941, p. 46; R. Audubert et E. T. Verdier, *J. Chim. Phys.*, 39, 1942, p. 48; M. Bonnemay, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 61; M. Bonnemay, *J. Chim. Phys.*, 41, 1944. p. 218; E. Lewartowicz, *Comptes rendus*, 224, 1949, p. 1326; E. Lewartowicz, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1756; R. Audubert et M. Bonnemay, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 204.

l'intensité du processus d'ionisation. On peut donc écrire :

$$\text{Log}\, s = K'' - \frac{W + 2\beta\mathcal{F}\varphi}{RT}.$$

La pente $2\beta\mathcal{F}\varphi/RT$ permet de calculer β. On trouve ainsi $\beta = 0{,}70$.



L'incurvation que présente la droite à partir du point A doit correspondre à une absorption des couches de cuivre déposé dans cette région et qui commencent à devenir notables à partir du potentiel de ce point.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Sur une exception apparente à la loi d'additivité des coefficients d'aimantation.* Note de M. **Jean Gauthier**, transmise par M. Paul Pascal.

Ces dernières années, les sels de cuivre des acides aliphatiques normaux, et en particulier l'acétate cuivrique, ont été l'objet de nombreuses mesures magnétochimiques et cristallographiques.

Les coefficients d'aimantation du monohydrate et du sel anhydre ont été déterminés par J. Amiel (1) et les résultats montrent que la loi d'additivité s'applique à ces deux corps.

Guha (2) a trouvé que la susceptibilité du monohydrate passe par un

(1) *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 1097.

(2) *Proc. Roy. Soc.*, A, **206**, 1951, p. 353-373.

maximum vers la température ordinaire, pour s'annuler bien avant le zéro absolu, contrairement au comportement habituel des paramagnétiques.

Ces résultats sont confirmés par une étude récente de G. Foëx, T. Karantassis et N. Perakis (3), donnant une température de 75° K pour l'annulation du coefficient d'aimantation de l'acétate monohydraté.

Des mesures analogues sur le laurate de cuivre, par A. Gilmour et R. C. Pink (4) mettent en évidence une allure semblable pour ce sel.

Par ailleurs, l'étude de la résonance paramagnétique de l'acétate cuivrique a été faite par Bleaney et Bowers (5), Lancaster et Gordy (6), Abe et Shimada (7), T. Okamura, Y. Torisuka et M. Date (8).

L'étude cristallographique du monohydrate est due à J. N. van Niekerk et F. R. L. Schoening (9).

Des deux derniers groupes de recherches, il ressort que dans l'acétate de cuivre, il existe des « doubles ions cuivriques » quadrivalents Cu_2^{++++}, liés à quatre groupements CH_3COO^- et à deux molécules H_2O [*voir* (9), *fig.* 6], de sorte que chaque atome de cuivre est hexacoordiné, et lié à son voisin immédiat. Cette « liaison » correspond sans doute à un couplage des spins des électrons célibataires des ions Cu^{++} (pour Cu, $Z = 29$ et Cu^{++} a 27 électrons), ce qui expliquerait la faible valeur du paramagnétisme de l'acétate de cuivre aux températures ordinaires (7,17 magnétons de Weiss, d'après J. Amiel) et sa diminution aux basses températures.

Il semblait intéressant d'étudier le comportement d'un autre hydrate de ce sel. L'acétate cuivrique donne en effet un pentahydrate (10), (11), de couleur bleue, comme le sulfate pentahydraté, et qui présente vers 13-14° C, au contact de sa solution saturée, un point de transition avec le monohydrate (résultats non encore publiés, qui feront l'objet d'un mémoire dans une autre revue).

Les mesures sont difficiles à réaliser sur un sel rigoureusement pur; car celui-ci présente une tension de dissociation non négligeable dès 0° C et il se transforme facilement par chauffage en un mélange de monohydrate et d'eau. Les mesures ont dû être faites avec une balance de Curie-Chéneveau, au voisinage de 15° C.

---

(3) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 982.

(4) *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2198-2201.

(5) *Proc. Roy. Soc.*, A, 214, 1952, p. 451-465.

(6) *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1181.

(7) *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 316.

(8) *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 525.

(9) *Acta Crist*, 6, 1953, p. 227-232.

(10) Woehler, *Liebig's Annalen*, 17, 1836, p. 137.

(11) Astre, *J. Pharm. Chim.*, 28, 1893, p. 542.

Le résultat le plus remarquable est que le pentahydrate présente un fort paramagnétisme (déviation de + 1648 unités arbitraires, dans une expérience particulière), alors qu'après réchauffage et transformation en un mélange de monohydrate et d'eau, le même produit, qui n'a quitté *à aucun moment* le tube de mesure, ne donne plus qu'une déviation de + 540 (mêmes unités). Le tube, pour sa part, était diamagnétique et donnait une déviation de l'ordre de — 430.

L'étalonnage du tube vide et plein d'eau [pour l'eau on a pris $\chi = 0,7200$ (12)], a permis de calculer le coefficient d'aimantation du pentahydrate et du mélange (monohydrate + eau). Les résultats moyens sont les suivants :

$$\chi_{\text{penta}} = +5,55.10^{-6} \text{ à } 16^{\circ}\text{C}, \qquad \chi_{\text{mélange}} = +3,14.10^{-6}.$$

Pour le pentahydrate, en tenant compte du diamagnétisme des ions acétiques [$-28,8.10^{-6}$, d'après Pascal (13)] et du diamagnétisme sous-jacent du cuivre [$-19,2.10^{-6}$, d'après C. Courty (14)], on obtient pour l'ion cuivrique le coefficient d'aimantation atomique

$$\chi_{A} = 1649,65.10^{-6}, \qquad \text{soit } 1,95 \text{ magnétons de Bohr.}$$

En admettant la validité de la loi d'additivité pour le *mélange* (monohydrate + eau), on peut calculer le coefficient d'aimantation moléculaire du sel monohydraté, et on trouve

$$\chi_{M} = 905,0.10^{-6}, \qquad \text{soit } 1,51 \text{ magnétons de Bohr.}$$

Ainsi, le pentahydrate d'acétate de cuivre renferme des ions cuivriques dont le nombre de magnétons de Bohr correspond bien à la valeur trouvée pour les sels minéraux, sulfate, chlorure et nitrate, mais il semble mettre en défaut la loi d'additivité des coefficients d'aimantation, si on le compare au mélange (monohydrate + eau). En réalité, le désaccord apparent doit être interprété comme le signe d'une structure *totalement* différente suivant le degré d'hydratation, non seulement au sens cristallographique ordinaire (le réseau et le contenu de la maille élémentaire sont modifiés), mais encore d'une façon plus intime pour ainsi dire, dans la structure même de la molécule.

La loi d'additivité, lorsqu'elle ne sera pas vérifiée, pourra permettre de prévoir une anomalie de constitution.

Des expériences sont en cours sur les formiates, propionates et halogénoacétates de cuivre.

---

(12) F. G. BADDAR, O. M. M. HILAL et S. SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 132-135.
(13) P. PASCAL, *Rev. Gén. Sc.*, **34**, 1923, p. 388.
(14) C. COURTY, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1929.

CHIMIE MINÉRALE. — *Point de fusion et transformations allotropiques du chlorure de zinc.* Note de MM. **Jean Besson** et **Pierre Grange**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le chlorure de zinc anhydre possède au moins deux variétés allotropiques énantiotropes ayant respectivement pour point de fusion 315° ± 4° et 326° ± 4°.

La température de fusion du chlorure de zinc $ZnCl_2$ est mal connue. On trouve dans la littérature les chiffres suivants : 262° (1), 240-258° (2), 250° (3), 290-297° (4), 365° (5), 250-260 (6), 281-287° (7), et plus récemment, 313° (8), 304° (9), 318° (10). Ces divergences proviennent de la difficulté qu'il y a à purifier parfaitement $ZnCl_2$. Nous avons utilisé la distillation sous vide, en condensant directement le distillat dans le tube où se fera l'analyse thermique. On obtient ainsi un produit blanc partiellement vitreux, ne contenant pas de quantité dosable d'oxyde ZnO.

Résultats. — On peut les résumer de la façon suivante (*voir* figure) :

a. Refroidissement sans agitation. — Sur 18 courbes de refroidissement, relatives à 7 échantillons différents, 14 présentent un palier parfaitement net (courbe 1), dont la température, légèrement variable, peut être fixée à 315 ± 4°. On retrouve le même palier à la chauffe, parfois légèrement décalé vers les hautes températures. Les quatre autres courbes présentent aussi un palier unique, mais vers 320-322° et il semble que la différence de ces deux températures soit supérieure aux erreurs d'expériences. Il s'agirait donc d'un autre phénomène.

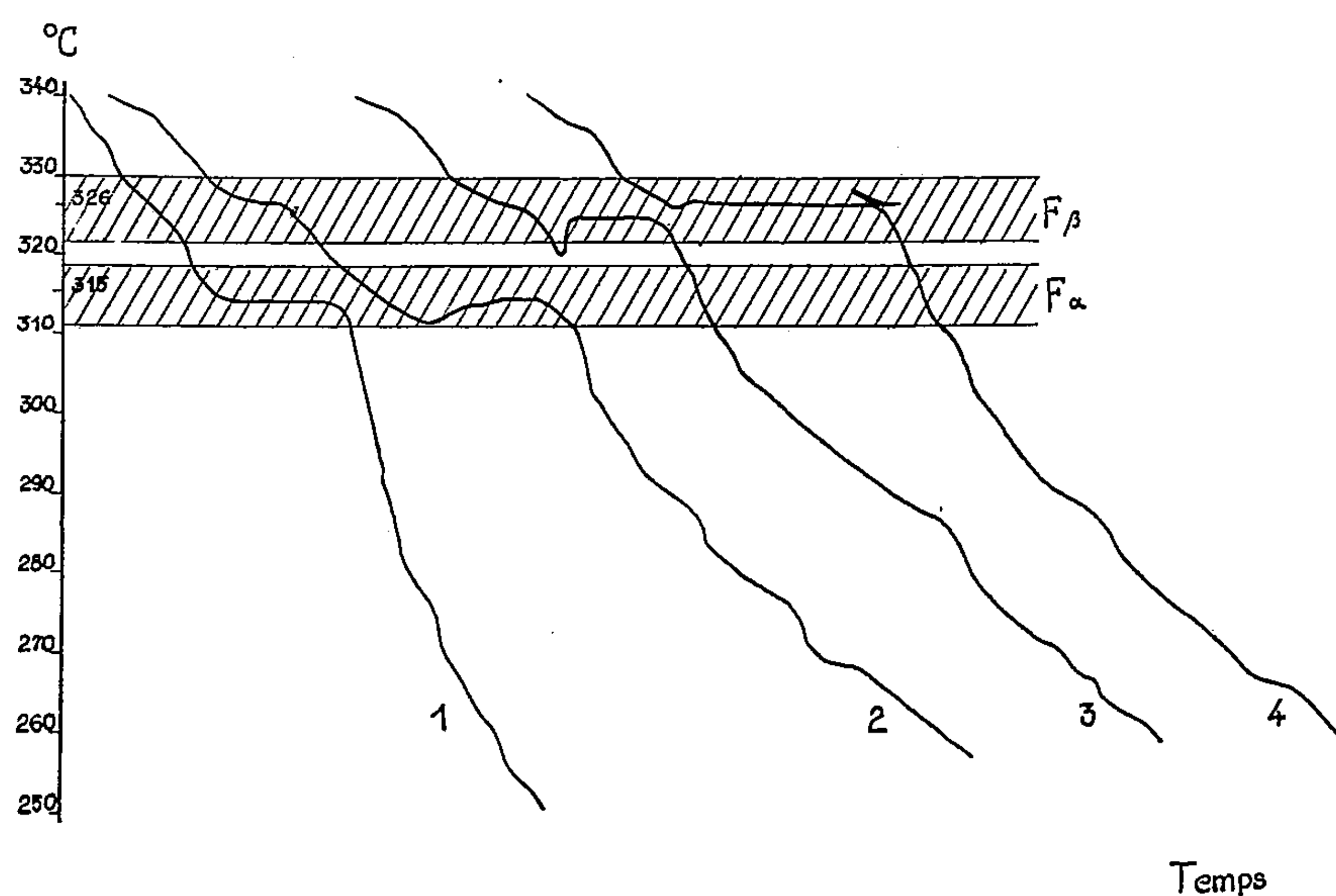
b. Refroidissement sans agitation mais très lent. — Avec un refroidissement de 25° par heure, nous obtenons la courbe 2, présentant un court palier à 326° ± 2° et un autre, beaucoup plus long, après surfusion, à 314° ± 2°.

c. Refroidissement avec agitation. — Dans ce cas, 12 courbes sur 16 présentent un palier unique vers 326° (courbes 3 et 4). Le palier de 315° a disparu. Les quatre autres courbes donnent un seul palier à 320°. La température de 326°,

(1) Braun, *Pogg. Ann.*, 154, 1875, p. 190; cité d'après (7).
(2) Foussereau, *Ann. Chim. Phys.*, 5, 1885, p. 241; cité d'après (8).
(3) Hampe, *Chem. Zeitg.*, 11, 1887, p. 846; cité d'après (9).
(4) Schultze, *Zeits. anorg. Chem.*, 20, 1889, p. 338.
(5) Grunauer, *Ibid.*, 39, 1904, p. 389.
(6) Lorenz, *Ibid.*, 53, 1906, p. 17.
(7) Hachmeister, *Ibid.*, 109, 1919-1920, p. 145.
(8) Basset et Bedwell, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2479.
(9) Ferrari et Trampetti, *Atti Accad. Lincei*, 16, 1932, p. 343.
(10) Nikonova, *Bull. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1941, p. 391; cité d'après *Chem. Abst.*, 36, 1942, p. 23.

correspondant au palier supérieur, est constante à 2 ou 3° près. Cependant, pour tenir compte des erreurs d'étalonnage du couple, nous donnerons encore dans ce cas une limite supérieure d'erreur de $\pm 4°$, limite probablement très large. Les chauffes suivant ces refroidissements donnent en général des courbes où seul apparaît le palier à 315° mentionné en (*a*). Dans quelques cas, cependant, ce palier est suivi d'un autre très court, à 326°, l'agitateur se débloquant d'ailleurs toujours au cours ou à la fin du premier palier.

d. Enfin, sur toutes les courbes, sans exception, on observe des anomalies thermiques très nettes, vers 300-305°, 280-290° et 260-270°. L'une d'entre elles au moins est accompagnée d'une dilatation brusque à la chauffe entraînant fréquemment la rupture de l'appareil.



Interprétation. — Ces résultats ne peuvent s'interpréter que de la façon suivante. *Le chlorure de zinc possède au moins deux variétés allotropiques énantiotropes que nous désignerons par α et β, fondant respectivement à* $315° \pm 4°$ *et* $326° \pm 4°$. Si l'on refroidit assez rapidement et sans agiter le chlorure fondu, la forme β reste en surfusion et l'on a cristallisation à 315° de la forme α stable à froid. Une température très voisine a déjà été trouvée par certains des auteurs cités. A la chauffe, la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ très lente, ne s'observe pas normalement et l'on retrouve le point de fusion de α. Si, par contre, on agite pendant le refroidissement, la cristallisation de la forme β est amorcée et se poursuit complètement à 326°. Par la suite, à l'état solide, β se transforme en α, au moins partiellement, et la chauffe suivante redonne à 315° le palier de fusion de α, suivi, éventuellement, si la transformation n'était pas complète, d'un court palier à 326°. Il ne peut donc s'agir d'une monotropie $\alpha \rightarrow \beta$ mais bien d'une énantiotropie $\alpha \rightleftharpoons \beta$. La température de transformation ne peut être encore

précisée. Il faut d'ailleurs noter que l'apparition de la forme β, soit à partir de la phase liquide par refroidissement, soit à partir de α par chauffage, est très facilement retardée, ce qui explique que cette variété soit passée inaperçue jusqu'ici.

Quant aux quelques paliers, parfois très nets, observés à des températures intermédiaires entre 315° et 326°, notamment vers 320°, ils pourraient résulter de l'amorçage accidentel de la cristallisation par un mélange des deux formes α et β, qui constitue, si α reste métastable, un système pseudo-binaire.

L'étude de ces phénomènes par analyse thermique différentielle permettra sans doute de les élucider plus complètement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation des acides benzylidène- et anisylidène-pyruviques par le borohydrure de potassium. Préparation des acides benzyl- et anisylpyruviques.* Note de MM. **Joseph Bougault** et **Paul Cordier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Sous l'action du borohydrure de potassium les acides benzylidène- et anisylidène-pyruviques conduisent aux acides alcools correspondants qui sont transformés sous l'action de la soude à chaud en acides benzyl- et anisyl-pyruvique.

L'hydrogénation de l'acide benzylidène-pyruvique réalisée par l'amalgame de sodium avait permis à Erlenmeyer (1) d'isoler l'acide benzylidène-lactique; l'un de nous (2) reprenant cette étude a montré que, par action ménagée du réactif hydrogénant, l'acide cétonique éthylénique donne naissance à l'acide benzylidène-lactique et à l'acide benzyllactique, un excès d'amalgame conduisant en plus à l'acide benzylpropionique. Dans les mêmes conditions de réduction douce l'acide anisylidène-pyruvique donne un mélange d'acide anisylidène-lactique et d'acide anisyllactique.

Plus récemment P. Cordier en collaboration avec Chafik (3) a montré que l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney des mêmes acides cétoniques éthyléniques conduit par fixation d'une et de deux molécules d'hydrogène à l'acide cétonique saturé $Ar—CH_2—CH_2—CO—CO_2H$ et à l'acide alcool saturé $Ar—CH_2—CH_2—CHOH—CO_2H$. Cependant l'affinité du carbonyle vis-à-vis de l'hydrogène rentrant en compétition avec celle de la double liaison au fur et à mesure de la réduction de celle-ci, il est malaisé par cette dernière méthode, même en s'arrêtant à la fixation d'une molécule d'hydrogène, d'obtenir uniquement l'acide cétonique saturé, celui-ci étant toujours mélangé d'une petite quantité d'acide alcool saturé et d'acide cétonique éthylénique.

---

(1) *Ber.*, 36, 1903, p. 2529.

(2) J. Bougault, *Ann. Chim.*, (8), 14, 1908, p. 178 et 181.

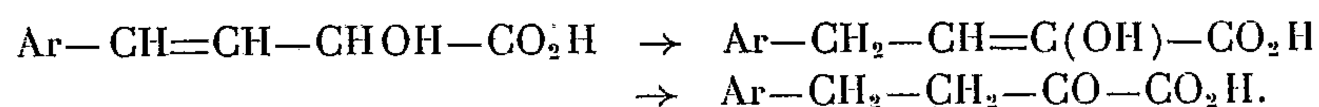
(3) *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1952.

Étant donné la sélectivité reconnue des hydrures mixtes et en particulier du borohydrure de potassium vis-à-vis de la fonction carbonylée nous nous sommes proposé d'examiner l'action de ce réactif sur les acides α cétoniques éthyléniques précédemment étudiés.

1. Les acides benzylidène- et anisylidène-pyruviques ont été préparés d'après le principe de la méthode d'Erlenmeyer ([4]) modifiée par nous : les aldéhydes benzoïque et anisique sont condensés avec l'acide pyruvique en milieu hydroalcoolique en présence de potasse à la température ordinaire; on obtient ainsi rapidement la précipitation sous forme de cristaux jaunes du sel de potassium de l'acide α cétonique non saturé qui est isolé par filtration, le rendement en produit pur est de l'ordre de 50 %.

2. Nous avons fait réagir le borohydrure de potassium en milieu aqueux sur les sels des deux acides cétoniques en solution à environ 4 %, nous avons ajouté par petites fractions un large excès de réactif, soit une molécule par molécule de sel employé. [Schlesinger ([5]) indique qu'une molécule de borohydrure de sodium réagit sur 4 mol. de composé cétonique]; la liqueur jaune au début se décolore rapidement après l'introduction du réactif, la réaction est donc instantanée, nous avons néanmoins abandonné le mélange 24 h à la température ordinaire et au bout de ce temps acidifié par ClH dilué. Les composés précipités obtenus, purifiés dans l'alcool dilué, correspondent analytiquement et par leurs points de fusion aux acides benzallactique F 137° et anisallactique F 145°. Le rendement est quantitatif.

3. Fittig ([6]) a montré que l'acide benzylidènelactique est transformé sous l'action des alcalis à chaud en acide benzylpyruvique; sous l'influence de l'agent alcalin il y a migration de la double liaison avec formation intermédiaire de la forme énolique de l'acide benzylpyruvique



$$\mathrm{Ar{-}CH{=}CH{-}CHOH{-}CO_2H} \rightarrow \mathrm{Ar{-}CH_2{-}CH{=}C(OH){-}CO_2H}$$
$$\rightarrow \mathrm{Ar{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CO_2H}.$$

Nous avons réalisé la transformation des acides benzal- et anisallactiques en acides α cétoniques saturés par chauffage avec de la soude à 5 %, nous avons constaté qu'il suffit de maintenir le mélange trois quarts d'heure au bain-marie bouillant pour réaliser l'isomérisation avec un bon rendement; après refroidissement, acidification, nous avons obtenu aisément les acides benzyl- et anisylpyruviques caractérisés par leurs points de fusion (45° et 84°) et leurs propriétés ([7]), ([8]), ([9]).

([4]) *Ber.*, 36, 1903, p. 2528.
([5]) *J. Chem. Am. Soc.*, 71, 1949, p. 122.
([6]) Fittig et Petkow, *Ann. Chem.*, 299, 1898, p. 28.
([7]) J. Bougault, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 477.
([8]) P. Cordier, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 848.
([9]) P. Cordier et Mlle R. Vedrine, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1042.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'éthers α-éthyléniques à partir des acétals.* Note de MM. **Jean Deschamps, Marcel Paty** et **Paul Pineau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par passage de vapeurs d'acétals sur du kaolin chauffé vers 300°, les auteurs désalcoolisent ceux-ci en éthers α-éthyléniques. Dans le cas d'un acétal dissymétrique, l'alcool le plus léger est enlevé par priorité.

La préparation d'éthers α-éthyléniques à partir des acétals a déjà été réalisée par Claisen en 1898, par action de P_2O_5 et de quinoléine, par Sigmund et Uchann ([1]) en 1929, par action du nickel réduit, par Mlle Cabanac ([2]) en 1930, par passage des acétals sur la thorine à 400°, par Hall et collaborateurs ([3]) en 1931, par action du sulfate d'isopropyle et de la quinoléine, et par M. G. Voronkov ([4]) en 1950, par action de SO_4HNa ou d'acide sulfanilique ou d'un sulfate d'anile.

Nous avons repris la préparation suivant la méthode exposée déjà par l'un de nous ([5]), après amélioration du dispositif.

Les vapeurs d'acétal sont mises en contact avec du kaolin chauffé, éventuellement sous pression réduite de manière à favoriser la réaction de désalcoolisation. La température du four est maintenue aux environs de 300°. Dans certains cas, l'alcool provenant de la désalcoolisation ayant une température d'ébullition voisine de celle de l'éther éthylénique formé, on a intérêt à opérer au voisinage de 450° : l'alcool est alors déshydraté en carbure éthylénique, ce qui permet d'obtenir plus facilement un produit pur, exempt d'alcool.

Après réaction, le mélange obtenu est lavé à l'eau et distillé; il ne reste pratiquement pas d'acétal n'ayant pas réagi. Les rendements varient de 55 à 85 % suivant les cas.

Nous avons désalcoolisé quelques acétals dissymétriques, pour essayer de voir quelle était la molécule d'alcool enlevée.

Dans le cas de l'acétal éthyl-*n*-amylique, nous avons obtenu principalement l'éther vinylamylique-*n* : c'est donc l'alcool le plus léger qui est enlevé par priorité. Nous avons retrouvé des résultats analogues avec l'acétal éthyl *n*-propylique et avec l'acétal éthyl *n*-butylique; mais dans ces deux cas, les différences sont moins nettes, les alcools étant plus voisins.

Les constantes physiques des divers éthers ainsi préparés ont été notées dans

(1) *Monatshefte*, 51, 1929, p. 234.
(2) *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 881.
(3) Hall, Philpotts, Stern et Thain, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3341.
(4) *Zhur. Obshchei Khim.* (*J. Chim. Gén. Russe*), 20, 1950, p. 2060.
(5) J. Deschamps, *Bull. Soc. Chim.*, (5e série), 21, 1954, p. 438.

le tableau ci-dessous. Pour les éthers propényl- et buténylalcooliques, la possibilité d'existence de formes *cis* et *trans* ([3]), ([4]), que nous n'avons pas cherché à séparer pour l'instant, laisse une certaine incertitude sur les valeurs indiquées pour ces corps.

	$É_{760}$.		n_D^{20}.		d_4^{20}.		R. M.	
Éthers.	Litt. ([4]).	Trouvé.	Litt. ([4]).	Trouvé.	Litt. ([4]).	Trouvé.	Calculée.	Trouvée.
Vinyl éthylique........	35,72	35-35,5	1,37657	1,3748	0,7531	0,7573	21,80	21,78
» propylique-*n*....	65	64-65	1,39084	1,3881	0,7674	0,7738	26,42	26,28
» butylique-*n*.....	93,82	92-94	1,40166	1,4008	0,7792	0,7822	31,04	31,10
» amylique-*n*.....	–	116-118	–	1,4095	–	0,8017	35,66	35,25
Propényl éthylique....	69,1-69,4	68-70	1,39862	1,3965	0,7754	0,7733	26,42	26,79
» propylique-*n*.	–	97-99	–	1,4055	–	0,7813	31,04	31,45
» butylique-*n*..	–	120,5-121,5	–	1,4131	–	0,7885	35,66	36,12
Buténył éthylique......	94,9-95,3	93-96	1,40627	1,4047	0,7761	0,7748	31,04	31,66

GÉOLOGIE. — *La tectonique de la Montagne-Noire et l'ennoyage de l'Orb, autour de Roquebrun (Hérault)*. Note de M. **Georges Denizot**, présentée par M. Charles Jacob.

J'ai interprété ([1]) la Montagne-Noire dans sa partie centrale comme un anticlinorium à plis aigus de Cambrien et Ordovicien, déversés de part et d'autre : au Nord vers le synclinal dévonien d'Olargues, qui sépare du domaine antécambrien et cristallin; au Sud vers la dépression biterroise.

Autour de la cluse de l'Orb en aval de Tarassac, Cambrien et Ordovicien sont remplacés par le Dévonien et le Dinantien, qui règnent en contre-bas vers l'Est. Ces terrains montrent du côté Nord des plis aigus, orientés E-N-E comme ceux du secteur cambrien, et déversés sur la dépression secondaire de Bédarieux qui prolonge le synclinal d'Olargues. Au Sud, en dehors de la nappe de Cabrières-Laurens, le Dinantien repose régulièrement sur le Dévonien, de Cabrerolles à Faugères ([2]) : il s'incline au Sud, avec plissement de détail.

Le raccord des deux territoires montre une bande dévonienne à forme de sigmoïde, dominée par le Cambro-Ordovicien à l'Ouest et dressée comme une muraille sinueuse, avec des renversements plus ou moins accusés vers l'extérieur. Sur le chemin de Roquebrun à Laurenque, le Dévonien se renverse à l'Est jusqu'à 30°, sur les lydiennes et calcaire du Dinantien moyen, assise à *Pericyclus Kochi*. Mais le Dinantien supérieur

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 923.

([2]) Un détail complexe figuré par B. Geze, *Montagne-Noire et Cévennes méridionales*, 1949, coupe 99 *bis*, provient de ce que cette coupe est en biais sur un décrochement de ce contact, visible au cimetière de Faugères.

qui constitue le territoire à partir de Laurenque et Saint-Nazaire ne participe pas à ce mouvement, le contact est un chevauchement local désolidarisant les deux séries (³). D'autre part à l'arrière, l'Ordovicien fait charnière en s'enracinant à la verticale, dans le village même de Roquebrun. Par contre au Mont Peyroux, le Dévonien n'est que très peu renversé.

Ces dispositions s'interprètent par la surrection en travers des lignes hercyniennes du massif cambro-ordovicien, qui se prolonge par l'éperon de Roquebrun en bout de l'anticlinal de Marcory. Cet éperon éventre en quelque sorte sa couverture dévono-dinantienne, et celle-ci s'est déversée alentour, par un effet de *collapse structure*.

En outre de ces dispositions, à droite de l'Orb on suit jusqu'à Berlou une file de lambeaux dévoniens, où se reconnaissent des éléments renversés (⁴), qui sont en contre-bas de pentes où l'Ordovicien est à son tour surmonté par les grès de Barroubio du Signal Naudet. Ce n'est pas un renversement systématique : les grès de Naudet s'inclinent à l'Est en reposant sur des schistes de Coulouma, ce n'est que plus bas que le renversement s'accuse, affectant l'Ordovicien et le Dévonien. Entre les lambeaux de Mézeilles à Berlou et l'extension principale du Dévonien de Vieussan à Roquebrun, l'Ordovicien ressort en un petit anticlinal particulier.

Le raccord du relief cambrien à la dépression dinantienne se fait donc par l'enfouissement d'une série plissée en travers des directions antérieures, lesquelles peuvent être cause du tronçonnement de la bande dévonienne de Mézeilles. C'est un ennoyage ayant déterminé un plissement transversal secondaire : il peut être imputé à une phase hercynienne tardive, comme l'on en connaît dans le bassin houiller d'Alès.

GÉOLOGIE. — *Age des séries schisteuses et dolomitiques de l'Ichkeul et de l'Haïrech (Tunisie septentrionale).* Note de M. **Jean Bolze**, présentée par M. Paul Fallot.

Le Djebel Ichkeul, situé à 25 km au Sud-Ouest de Bizerte, et le Djebel Haïrech, à quelques kilomètres au Nord-Ouest de Souk El Arba, ont depuis longtemps attiré l'attention par leur singularité tant morphologique que géologique.

(³) Ce contact est à 20 m au delà d'un petit calvaire, sur le talus du chemin de Laurenque.

(⁴) La coupe donnée par Bergeron, *Bul. Soc. géol. France*, 3-XXVI, p. 485, doit être modifiée : les grès « postdamien » de Naudet sont inclinés à l'Est et non à l'Ouest, leur superposition locale aux schistes de l'assise de Coulouma se montrant au début du ravin de Mézeilles. Ajoutons que plus à l'Ouest, vers Col-Fumat, on peut voir du calcaire à *Archæocyathus* sur ce même schiste : plutôt qu'un renversement, qui resterait local, nous y voyons une petite écaille extrusive. Ce détail avait d'ailleurs été correctement interprété par De Rouville, *Terrains primaires de l'arrondissement de Saint-Pons*, 1894, pl. I.

Leurs séries stratigraphiques montrent, de la base au sommet :

1. Un complexe de calcaires et de schistes à ripple-marks, avec passées lagunaires ou détritiques (400 à 500 m).

2. Des calcaires plus ou moins dolomitiques, puis des dolomies massives, parfois caverneuses (100 à 150 m).

3. Des dolomies saccharoïdes blanches, en masses compactes terminent cette coupe, à l'Ichkeul seulement.

Un métamorphisme léger affecte ces assises, rendant les schistes séricileux, faisant recristalliser calcaires et dolomies. Des cristaux de Pyrites, d'Albite, de Quartz apparaissent sporadiquement. Les bancs sont fréquemment silicifiés. Du mica s'y ajoute à l'Ichkeul.

Ayant vu récemment ces deux points, j'ai pu retrouver d'anciens gisements fossilifères, en découvrir de nouveaux et préciser comme suit l'âge de ces séries.

L'Ichkeul, attribué par P. Termier et M. Solignac [1] au Jurassique supérieur et au Crétacé sur la foi d'empreintes d'*Aptychus*, à la Pointe est, et d'Orbitolines, sur le versant sud, avait fait l'objet de travaux personnels, puis d'une tournée commune avec G. Castany en 1951-1952. Seules les empreintes de la Pointe est purent être alors retrouvées et l'ensemble du massif fût considéré comme étant d'âge jurassique supérieur [2].

Or, les carrières exploitées sur le versant sud, à la base de l'éperon de Kreloua, m'ont permis d'observer récemment un banc marneux parfois dolomitique, avec passées d'Anhydrite. Cet horizon, situé vers le tiers inférieur de la série schisteuse, contient en abondance de petites Myophories indiquant une zone assez élevée du Trias. Il s'agit d'espèces voisines de *M. elegans* (déterminations dues à M. J. Ricour), appartenant au Trias moyen-supérieur, mais indiquant des faciès plus marins que dans le cas des séries germaniques. Quant aux empreintes de la Pointe est, elles paraissent plutôt être des Lamellibranches écrasés que des *Aptychus*.

L'Haïrech est considéré comme triasique depuis la découverte par E. Berkaloff, en 1932, d'*Equisetum* et de Myophories [2]. J'ai pu découvrir à la base du versant sud-est un banc peu épais, situé au tiers inférieur de la série des schistes, qui m'a livré d'abondantes empreintes végétales. On y reconnaît *Equisetites mytharum* Heer, espèce déjà déterminée par J. Ricour dans les premières flores récoltées à l'Haïrech, ainsi que des *Sphenophyllum*. Les dolomies, sur le versant ouest du Kef el Agab, montrent, dans un banc plus calcaire affleurant au premier tiers de la pente, des Lamellibranches peu déterminables.

Ainsi, malgré les interprétations diverses proposées pour l'Haïrech et pour l'Ichkeul, on doit noter que :

---

(1) P. TERMIER, *La vocation de savant*, p. 222.

(2) *Notice explicative de la Carte géologique de la Tunisie au* 1/500 000e Tunis, 1953.

1° les terrains formant ces deux massifs, de faciès très semblables, appartiennent à une même série stratigraphique;

2° la partie schisto-calcaire de cette série, dont les niveaux inférieurs sont datés comme Keuper inférieur (Carnien), est sans doute entièrement attribuable au Keuper;

3° les formations dolomitiques qui font suite peuvent soit appartenir à la partie supérieure de ce même étage (Norien), soit être d'un âge plus récent, liasique probablement.

Il apparaît ainsi, depuis la frontière algéro-tunisienne jusqu'au lac de Bizerte, un faciès très particulier du Trias.

Parfois saumâtre, mais plus marine à l'Ichkeul, la sédimentation est d'abord schisto-calcaire, peu profonde, comprenant même des épisodes continentaux à l'Haïrech. Elle s'achève aux deux endroits par des formations détritiques. Des conglomérats locaux, puis des dépôts de plus en plus dolomitiques font suite.

Ces séries représentent sans doute les derniers termes d'une épaisse sédimentation marine, de plus en plus néritique. Elles sont comparables à celles, permo-carbonifères, du Sosio en Sicile occidentale et du Tebaga dans l'Extrême-Sud tunisien.

En outre, un métamorphisme, moins sensible à l'Haïrech, plus net à l'Ichkeul, a accentué le caractère singulier de ces terrains triasiques, à une époque postérieure à leur dépôt, mais certainement antérieure au Miocène.

GÉOLOGIE. — *Découverte d'un nouvel accident anticlinal aux environs de Bordeaux.* Note (*) de M. **Michel Vigneaux**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La région des Landes de Gascogne, uniformément recouverte par des sédiments quaternaires d'épaisseur variable qui masquent les caractéristiques du sous-sol, voit sa monotonie géologique troublée çà et là par des pointements crétacés, dont le plus rapproché de Bordeaux est l'anticlinal de Villagrains-Landiras. L'apparition sporadique de ces « rides aquitaines », connues depuis longtemps des géologues, laissait supposer, sans qu'il soit possible d'en déterminer les limites, l'existence d'autres accidents plus ou moins cachés par les formations récentes. Des forages effectués ces dernières années ont parfois révélé l'existence de ces accidents recouverts. Récemment l'un d'entre eux a rencontré un dôme profond à noyau crétacé dans les environs de Biganos (Gironde). Cette bourgade se situe dans l'angle oriental du Bassin d'Arcachon, à une quarantaine de kilomètres au Sud-Ouest de Bordeaux. Le forage implanté non loin du village de Facture a traversé les formations tertiaires suivantes :

(*) Séance du 10 mai 1954.

a. sables grossiers, souvent mêlés de graviers représentant le *Quaternaire* (épaisseur (18,50 m);

b. sables généralement argileux, à grain moyen, avec particules ferrugineuses constituant le *Pliocène* (épaisseur 12,60 m);

c. sables fins, calcaires et argileux, en général riches en glauconie et très fossilifères (Foraminifères, Bryozoaires, etc.), d'âge *Aquitanien-Burdigalien* (épaisseur 81,20 m);

d. calcaires grossiers détritiques, à faciès récifal, renfermant des lentilles sableuses, riches en fossiles de zone néritique, comprenant des Foraminifères (nombreuses Nummulites), des Bryozoaires (Cheilostomes) et des Algues calcaires, qui constituent le *Stampien*, avec son faciès aquitain, communément appelé « Calcaire à Astéries » (épaisseur 67,70 m).

Cet ensemble dont la puissance atteint 180 m, repose, non sur des sédiments éocènes comme cela se produit dans les synclinaux de Bordeaux et d'Arcachon, mais sur le *Crétacé supérieur*. Ce dernier est représenté par un calcaire jaunâtre détritique, sablo-marneux, riche en Foraminifères du groupe des Orbitoïdes (*O. socialis*, *O. media*, etc.) qui caractérise le *Maëstrichtien*. Lui fait suite en profondeur, un calcaire marneux grisâtre, parsemé de silex foncés et renfermant des Lagénidés, faciès typique de l'étage *Campanien*. Ces deux étages ont des caractères absolument semblables à ceux des formations du même âge, connues plus à l'Est, dans l'anticlinal de Villagrains-Landiras.

Si l'on compare la succession stratigraphique rencontrée dans le forage de Facture à celles observées antérieurement à Bordeaux au Nord-Est et aux Abatilles à l'Ouest, on peut noter les différences fondamentales suivantes :

a. L'Helvétien est représenté à la fois dans les environs de Bordeaux et dans la coupe du forage des Abatilles. Il manque sous Facture.

b. Le Stampien présente aux Abatilles un faciès assez différent du type « Calcaire à Astéries » développé sous Facture et à Bordeaux.

c. L'Éocène est bien développé aux Abatilles (jusqu'au Lutétien inclus) et sous Bordeaux (jusqu'à l'Yprésien-Cuisien inclus). Il est inconnu sous Facture.

d. Le Crétacé est seulement observé sous Facture. Sa limite supérieure s'établit aux environs de la cote — 167. Sous Bordeaux, à la cote — 485 (forage du Parc Bordelais) se situe l'Éocène inférieur; aux Abatilles, à la cote — 460, l'Éocène moyen est encore représenté.

La coupe du forage de Facture nous révèle par conséquent l'existence d'un nouvel accident anticlinal à noyau Crétacé, comparable au dôme de Villagrains-Landiras, mais enterré sous une masse de 180 m de sédiments plus récents.

L'histoire de cet accident semble être passée, à partir du Crétacé supérieur, par les étapes successives suivantes :

a. surrection après le Crétacé supérieur et émersion pendant toute la période éocène.

b. immersion dès le début de l'Oligocène (avec persistance d'un haut-fond), se poursuivant jusqu'au Burdigalien inclus, (ce dernier marqué par un léger affaissement).

e. émersion à l'Helvétien de caractère définitif.

d. recouvrement par les dépôts de démantellement du Pliocène et du Pleistocène.

Il est d'autre part probable que l'axe de l'anticlinal, sans en être très éloigné (Stampien directement transgressif sur le Crétacé supérieur), ne se situe pas exactement sous Facture. En effet, le Maëstrichtien, le plus souvent érodé sur l'axe des accidents déjà connus, nous invite par sa présence, dans la coupe étudiée, à localiser le forage de Facture sur l'un des flancs de ce nouvel anticlinal aquitain.

GÉOLOGIE. — *Sur les phénomènes d'altération pédogénétique des roches silicatées alumineuses en Malaisie Britannique et à Sumatra.* Note (*) de M. **Henri Erhart**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les granites qui forment l'ossature de la presqu'île malaise montrent partout, lorsqu'ils sont couverts de forêt intacte, un manteau d'altération rouge dont l'épaisseur atteint souvent une dizaine de mètres. Il présente les carctéristiques morphologiques classiques des sols latéritiques forestiers anciens, dont j'ai donné la description dans mes études sur les sols de Madagascar. Comme dans tous les sols de ce type, les minéraux primaires ont entièrement disparu. Le constituant argileux est uniquement de la kaolinite, laquelle se trouve mélangée à des quantités variables d'hydroxydes d'alumine et de fer. La lessivation complète des bases alcalines et alcalino-terreuses laisse un milieu résiduel acide, dont les pH varient entre 4 et 5.

Le même type d'altération latéritique affecte également les roches volcaniques anciennes de la « Série de Pahang ». Il est évident que le phénomène de latéritisation que l'on observe sur les diverses roches silicatées alumineuses de Malaisie est un phénomène ancien.

Le territoire de la Malaisie britannique n'offre malheureusement pas d'exemple de formations volcaniques récentes qui permettraient de saisir les phénomènes d'altération actuelle affectant les roches silicatées alumineuses. Mais des observations que j'ai pu faire sur la Côte Nord-Est de Sumatra m'ont apporté des précisions intéressantes à ce sujet.

(*) Séance du 10 mai 1954.

Dans la région de Medan, située de l'autre côté du détroit de Malacca, des roches volcaniques récentes couvrent d'immenses surfaces. On peut y étudier les phénomènes d'altération presque à partir du niveau de la mer jusqu'à des altitudes très élevées, en suivant la route de Medan à Brastagli, localité située à environ 1 200 m d'altitude, d'où l'on aperçoit le volcan encore fumant du Sibayac (2212 m).

Les observations sont rendues assez difficiles par suite de la diversité des roches que l'on rencontre, de leur âge variable, et du relief très accidenté qui permet rarement de trouver un profil bien en place. D'une manière générale, on distingue facilement les sols provenant des coulées anciennes par le fait qu'ils sont rouges, tandis que les coulées de lave récentes donnent des sols de couleur chocolat.

Une étude de ce dernier type a été faite sur des matériaux provenant d'un profil observé sur la route de Medan à Brastagli, dans une région de collines couvertes de forêt, d'environ 400 m d'altitude. La roche-mère est une andésite mésocrate à mica biotite. L'épaisseur du sol atteint 2 m. Il est de couleur chocolat assez foncé, et passe par des teintes progressivement plus claires à la couleur grise de la lave. L'horizon humifère est assez épais et atteint au moins 50 cm. Les racines des arbres descendent jusqu'au niveau de la roche-mère.

Un deuxième profil étudié provient d'une plantation d'Elaeis de Bangunbandar, à 60 km de Medan, dans la plaine qui s'élève à quelques dizaines de mètres au-dessus du niveau de la mer. Dans cette région, des matériaux alluviaux et colluviaux, composés entièrement de produits volcaniques provenant des montagnes toutes proches, reposent sur des alluvions anciennes grises de caractère argileux et argilo-sableux. L'épaisseur de la couverture volcanique est de 2 à 3 m, et les matériaux sont transformés en un sol homogène, de couleur chocolat foncé. Les racines des arbres s'arrêtent net au niveau des argiles grises et n'y pénètrent pas.

Ces deux profils, dont l'un est en place et l'autre composé de matériaux remaniés, révèlent une composition très semblable, à tous points de vue. Les pH y sont respectivement de 5,2 et de 5,4 en surface, et de 5,8 et 5,9 au bas du profil. D'abondants minéraux silicatés primaires subsistent dans les deux sols. Pour ce qui est du constituant argileux, l'examen aux rayons X a révélé, dans les deux cas, l'abondance du minéral illite, à côté de la métahalloysite. Les courbes thermiques accusent, dans les deux cas également, la présence de petites quantités d'hydroxydes d'alumine et de fer.

Une des différences essentielles entre les sols latéritiques anciens et ces sols récents, dérivant tous deux de roches silicatées alumineuses, réside donc dans leur composant argileux qui est uniquement de la kaolinite dans les argiles latéritiques anciennes, alors que dans les sols récents c'est l'illite qui domine. Je n'insiste pas sur la différence de teneurs en bases totales et échangeables qui

caractérise chacun de ces types de sols. Ces teneurs sont une conséquence directe de la composition minéralogique du sol, aussi bien en ce qui concerne la nature du constituant argileux, qu'en ce qui concerne la présence ou l'absence de minéraux silicatés en voie d'altération.

On a souvent prétendu que les sols volcaniques récents d'Indonésie, réputés pour leur extraordinaire fertilité, devaient celle-ci à la présence de montmorillonite, laquelle possède le pouvoir d'échange de bases le plus élevé parmi les minéraux argileux. Cette opinion n'est pas confirmée par mes études. Je ne pense pas que la montmorillonite puisse se former, par voie pédogénétique, dans les conditions d'un climat chaud et humide et sous la couverture forestière naturelle qui caractérisent des pays comme Sumatra. Ainsi que je l'ai montré ([1]), l'élaboration de la montmorillonite réclame, au contraire, un climat sec et des conditions chimiques qui s'opposent au départ de la silice des silicates en voie d'altération pédogénétique. Si la montmorillonite devait se trouver réellement présente dans un sol de climat tropical humide, sa genèse ne pouvant être en relation avec les phénomènes pédogénétiques actuels, il faudrait l'attribuer à une époque antérieure ou contemporaine de la formation de la roche-mère.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur l'évolution des composés du phosphore dans quelques feuilles et dans les glumes d'un blé de printemps.* Note (*) de M. **Victor Caumartin**, présentée par M. Roger Heim.

Les feuilles et les glumes ont été échantillonnées, dès leur apparition, puis à plusieurs reprises jusqu'à maturité complète des grains, sur un peuplement homogène. Nous les avons soumis chaque fois à la recherche du P_2O_5 total et de ses formes lipidique, protidique, glucidique et minérale ([1]). Les résultats ont été étudiés en fonction de la croissance et de la décroissance de l'organe moyen ([2]).

La huitième et dernière feuille a donné successivement, en grammes de matière sèche : 0,009, 0,159, 0,166, 0,229, 0,121, 0,085, 0,081 et en % de P_2O_5 total : traces, 0,42, 0,44, 0,68, 0,32, 0,23, 0,13, ce qui montre clairement que l'assimilation et la désassimilation du P_2O_5 total vont de pair avec la croissance et la décroissance. Entre le deuxième et le troisième échantillonnage qui encadrent la montée de l'épi, croissance et assimilation sont stationnaires; l'organe accumule cependant du P_2O_5 glucidique, matière

---

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 401.

(*) Séance du 10 mai 1954.
([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 743.
([2]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1154.

première du métabolisme phosphoré (0 → 0,35) — cette réserve est utilisée après la fécondation (0,35 → 0,04 → 0,06 → 0) — en revanche, il s'appauvrit momentanément en P_2O_5 lipidique (0,19 → 0,02 → 0,16) et en P_2O_5 protidique (0,23 → 0,06 → 0,19). Les composés phosphorés lipidique et protidique que nous avons toujours rencontrés, en quantité croissante, dans les analyses d'organes végétaux en développement, semblent devoir être considérés, sans distinction, comme métabolites primordiaux; ils sont sans aucun doute attirés, pendant l'épiaison, par les zones de croissance de l'épi, ce qui stopperait la croissance de la huitième feuille et l'utilisation des glucides phosphorés qui en est la conséquence. Ceci montrerait, en outre, que les lipides et les protides phosphorés prennent part aux migrations.

Le rapport P_2O_5 protidique : P_2O_5 lipidique est supérieur à l'unité pendant la croissance, inférieur pendant la nécrobiose; l'inversion se produit entre le maximum de croissance et le début de la nécrobiose. Cette remarque semble confirmer l'hypothèse de Nageotte : Les phosphatides à molécules bipolaires interviendraient, suivant le degré d'hydratation du milieu, par leurs groupements hydrophiles (dans les tissus riches en eau de la période de croissance) ou hydrophobes (dans les tissus en voie de déshydratation de la période de nécrobiose) permettant ainsi à leurs valences secondaires de capter les molécules de nucléoprotéines ou de s'en décharger. S'il en est ainsi, la carence phosphatidique observée sur la huitième feuille au moment de l'épiaison, rendant impossible la stabilisation des protéines, serait à l'origine de l'arrêt de croissance.

Nous avons tiré de l'étude de deux feuilles primaires ayant subi les gelées nocturnes d'avril, d'autres remarques. La croissance est ralentie pour la première feuille, elle est définitivement stoppée pour la deuxième feuille qui subit ensuite la nécrobiose. L'assimilation du P_2O_5 total subit d'abord une marche analogue pour les deux feuilles. Le rapport P_2O_5 protidique : P_2O_5 lipidique, momentanément égal à l'unité dans la première feuille, redevient normal (0,01/0,01 → 0,07/0,01); il est définitivement inversé sur la deuxième feuille (0,26/0,04 → 0,26/0,31 → 0,05/0,28) tandis que la synthèse du P_2O_5 lipidique s'accentue (0,04 → 0,31). Cette différence de comportement s'explique par la protection de la première feuille dans la gaine de la seconde; protégée, sa déshydratation est insuffisante pour provoquer l'inversion du rapport de croissance et la destruction des protéines qui en est la conséquence.

La gelée aurait par conséquent pour effet de stopper la croissance et l'assimilation du P_2O_5, d'inverser le rapport protides-lipides phosphorés et de provoquer une nécrobiose particulière, ou synthèse phosphatidique; la vernalisation naturelle, en stase hivernale, de nos graminées, ne peut donc qu'être favorable à l'accumulation des phosphatides.

Les recherches sur l'épi, avant la fécondation, puis pendant la maturation, en période de forte sécheresse, sur des pieds ayant subi l'échaudage, ont montré que les glumes sont les premières atteintes par cet accident et

n'évacuent plus de P_2O_5 total depuis la fécondation jusqu'à la fin de la maturation. Le rachis, mieux protégé, n'est le siège que d'un blocage provisoire ou d'une lente circulation permettant quand même la maturation normale de quelques grains. Le phénomène semble lié à la lipocinèse; la sécheresse active cette dernière dans les glumes, rendant ainsi les tissus imperméables et impropres aux échanges; elles est sans effet sur celle du rachis qui garde de ce fait une perméabilité suffisante pour permettre les apports et migrations de P_2O_5 glucidique et de P_2O_5 protidique. En fin de maturation le métabolisme protidique semble se poursuivre anormalement dans les glumes, aux dépens des glucides phosphorés; ce phénomène, d'ailleurs de faible amplitude, est difficile à interpréter; il est possible que des glucides phosphorés aient été adsorbés par des protéines neutres.

La croissance et la nécrobiose des feuilles sont pour les blés de printemps étroitement liées au rapport P_2O_5 protidique/P_2O_5 lipidique. Le P_2O_5 lipidique jouerait le rôle de substratum de métabolisme et de facteur de perméabilité, la lipogénèse pouvant être activée par le froid, la lipocinèse par la chaleur. Le poids de matière sèche élaborée est proportionnel à la quantité de P_2O_5 total accumulé quand les organes sont normalement pourvus en phosphatides, mais la croissance est toujours accompagnée d'une active protéogénèse phosphorée. Les glucides interviennent comme matière première du métabolisme phosphoré.

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la réalisation, chez une souche de* Saccharomyces cerevisiæ, *du caractère « besoin en thiamine »*. Note (*) de M. **Jean Tavlitzki**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

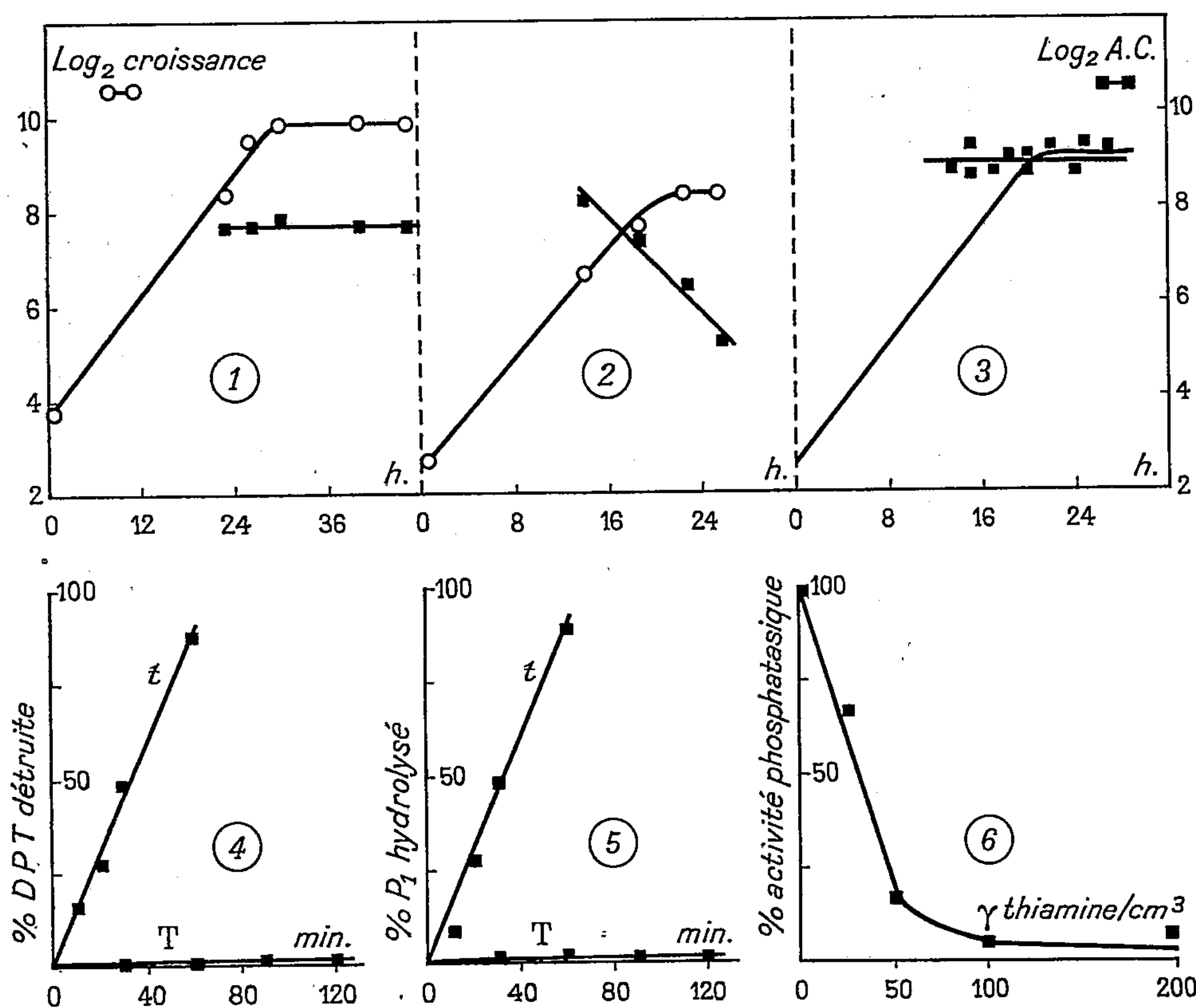
Mise en évidence d'une phosphatase hydrolysant la cocarboxylase chez une souche de levure exigeant la thiamine. Chez une souche non exigeante, l'activité de cette phosphatase est très petite. La thiamine inhibe l'activité phosphatasique de la souche exigeante.

On sait que certaines souches mutées de *S. cerevisiæ* ne peuvent proliférer dans le milieu synthéthique qui permet la croissance de souches normales. Quelques-unes de ces souches requièrent, en plus des constituants habituels du milieu, la présence de thiamine. Ce caractère héréditaire est sous la dépendance d'un gène récessif *t* (1). Nos recherches ont porté sur deux souches haploïdes, l'une (*t*) exigeant la thiamine, l'autre (T) ne l'exigeant pas. Nous avons étudié chez ces deux souches les variations de l'activité carboxylasique et de la teneur en cocarboxylase (DPT).

(*) Séance du 10 mai 1954.

(1) B. Ephrussi, H. Hottinguer et J. Tavlitzki, *Ann. Inst. Pasteur*, 76, 1949, p. 419.

1. L'activité carboxylasique spécifique (A. C.) (²) reste constante au cours de la croissance (³) de la souche T en milieu glucosé dépourvu de thiamine (*fig.* 1). La teneur en DPT (⁴) reste également constante.



2. La souche *t* a été cultivée dans un milieu glucosé où la thiamine est le facteur limitant le rendement de croissance. Les cellules prélevées à la fin de leur croissance dans un tel milieu ont une A. C. très faible. Si on les ensemence alors dans un milieu frais, on constate que l'A. C. est élevée après quelques heures de croissance, et décroît ensuite régulièrement (*fig.* 2). Cette diminution d'activité suit une loi exponentielle, autrement dit, la vitesse à laquelle s'effectue la perte de l'A. C. est indépendante des variations du taux de croissance au cours de la prolifération. Il ne s'agit donc pas d'un simple phénomène de dilution : l'A. C. est « détruite » au fur et à mesure que la thiamine disparaît du milieu. Les cellules n'ayant qu'une faible A. C. ne meurent pas, mais paraissent incapables d'utiliser le glucose.

(²) Millimètres cubes de CO_2 dégagés à partir du pyruvate de Na par heure et par milligramme de protéines de broyat.

(³) La croissance est exprimée en milligrammes de protéines cellulaires par litre de culture.

(⁴) Gammas de DPT par milligramme de protéines de broyat; dosage selon S. Ochoa et R. A. Peters, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 1501.

Les résultats des dosages de DPT effectués parallèlement aux mesures d'A.C. suggèrent que la diminution de l'A. C. est due à la destruction de la DPT.

3. Lorsque la souche *t* est cultivée dans des conditions telles que l'arrêt de la croissance est dû à l'épuisement du glucose et non à celui de la thiamine, l'A. C. reste constante au cours de la croissance (*fig.* 3); la teneur en DPT reste constante également. Tout se passe comme si la thiamine inhibait la destruction de la DPT.

Ces résultats nous ont conduit à mettre en évidence chez la souche *t* une phosphatase qui hydrolyse la DPT et est inhibée par la thiamine ([5]) : ajoutée à un broyat de souche *t*, la DPT disparaît rapidement. Cette disparition s'accompagne de la libération du groupe orthophosphorique hydrolysable en milieu chlorhydrique. Dans les mêmes conditions, l'activité hydrolysante du broyat T est très petite ([6]) (*fig.* 4 et 5). Des résultats identiques sont obtenus, que les broyats soient ou non dialysés. Enfin, la thiamine empêche la disparition de la DPT mise en présence du broyat *t* (*fig.* 6). La thiamine ne figurant pas parmi les produits de l'hydrolyse phosphatasique, ceci suggère que l'inhibition produite est du type compétitif.

Ces résultats nous permettent de schématiser ainsi la réalisation du caractère « besoin en thiamine » chez la souche *t* étudiée : gène *t* → phosphatase « activée » → DPT détruite → activité carboxylasique abolie → non utilisation du glucose → incapacité de multiplication. La thiamine, inhibant la phosphatase, permet au métabolisme normal de reprendre son cours.

Ainsi, la présence du gène *t* provoque, chez la souche étudiée, la formation d'un enzyme de dégradation plus actif et non la perte d'un enzyme de synthèse. Nous nous efforçons actuellement d'éclaircir le mécanisme de l'« activation » de la phosphatase chez la souche *t*.

ALGOLOGIE. — *Sur les propriétés antibiotiques énergiques d'une algue du sol :* Nostoc muscorum *Ag.* Note (*) de Mlle **Hedwig Jakob**, présentée par M. Roger Heim.

Les filtrats de *Nostoc muscorum* ont une action inhibitrice énergique sur la plupart des espèces d'algues mises en leur présence. Cette Cyanophycée doit donc jouer un rôle assez important, dans les sols, du fait des substances excrétées, diffusant dans le milieu extérieur. En sa présence, la flore algale du sol est pauvre en espèces et il est vraisemblable que les flores bactérienne et fongique sont en partie détruites.

([5]) *Cf.* H. G. K. Westenbrink, D. A. van Dorp, M. Gruber et H. Veldman, *Enzymol.*, 9, 1940, p. 73.

([6]) Les incubations sont faites dans des conditions telles que toute synthèse de thiamine et de DPT est rendue peu probable. Nous mesurons ainsi les vitesses brutes de destruction de la DPT.

(*) Séance du 10 mai 1954.

Les cultures de *Nostoc muscorum* ayant servi à nos expériences ont été obtenues à partir d'échantillons de terre prélevés en surface ou à faible profondeur dans un terrain sablonneux des environs des laboratoires de Gif-sur-Yvette. Cet organisme se rencontre fréquemment dans ce type de sols et y est souvent très fortement dominant au printemps et en été.

Les filtrats expérimentés ont été obtenus, dans la plupart des cas, en milieu d'après Chu n° 10, ou encore par le procédé dit de la « plaque de contact » (lavage d'une culture en boîte de Roux, sur Chu gélosé, avec un faible volume de milieu neuf, puis filtration après 48 h de contact).

L'activité de ces filtrats vis-à-vis d'autres Algues a été testée, d'une part sur la série d'Algues d'eau douce, dont nous nous sommes servis pour nos études antérieures et d'autre part sur un certain nombre d'Algues récemment isolées à partir de sols.

Une partie des filtrats a été utilisée à l'état brut, une autre partie après ébullition pendant 45 mn sous réfrigérant ascendant et une troisième après contact avec du charbon activé (contact 24 h avec 5 g de charbon bien lavé et séché pour 100 cm^3 de liquide), puis filtration.

Les filtrats se présentent sous forme d'un liquide jaune brunâtre dont le pH se situe aux environs de 7,2. Ils possèdent pour la plupart une action extrêmement énergique sur les diverses Algues mises en leur présence.

Voici quelques-uns de ces résultats :

Cosmarium Lundellii Delp. perd la faculté de se multiplier. Les examens en coloration vitale au bleu brillant de crésyl montrent déjà, après quelques heures d'action du filtrat, une vacuolisation très forte des cellules. Il n'y a presque plus de corpuscules trépidants dans les vacuoles. Après 3 jours de contact seuls les pyrénoïdes restent visibles; le chloroplaste semble rétracté autour des pyrénoïdes; les réserves d'amidon ont disparu. Le noyau coloré à l'hémalun de Mayer après fixation, reste bien visible. Les cellules reprises dans ces filtrats et remises en milieu neuf ont perdu la faculté de se diviser. L'ébullition préalable du filtrat n'affaiblit en rien cette action. Le passage sur charbon activé atténue la toxicité : les cellules peuvent se multiplier une ou deux fois normalement, puis les divisions s'arrêtent, les cellules se bourrent de corpuscules trépidants, deviennent entièrement opaques, puis périclitent.

Le séjour à l'obscurité ne change en rien cette action. La vacuolisation est aussi rapide, et encore plus complète qu'à la lumière. L'amidon disparaît tout à fait après 48 h de contact avec le filtrat. On n'observe aucune division. Le noyau se colore encore à l'hémalun. Remises à la lumière après un séjour de 24 ou 48 h à l'obscurité les cellules ne se multiplient plus, contrairement à ce qui se passe chez le témoin, dans lequel les divisions reprennent normalement après 8 à 12 h d'exposition à la lumière.

Une autre Desmidiacée, *Closterium acerosum* Schrank, se comporte

de la même façon. Les cellules introduites dans les filtrats subissent une vacuolisation, une rétraction du chloroplaste et une disparition de l'amidon. Le noyau persiste, mais il n'y a plus de divisions. Le comportement de *Closterium acerosum* à l'obscurité est semblable à celui de *Cosmarium Lundellii.*

Parmi les autres Algues soumises à l'action de ces filtrats, signalons l'effet sur *Pediastrum clathratum* var. *punctulatum* Lemm. qui ne peut non plus se multiplier. Les cellules augmentent de volume et donnent des cénobes à formes aberrantes, même avec des filtrats dilués.

Chlorella pyrenoidosa Chick, *Nitzschia palea* Kutz. et *Euglena mutabilis* Schmitz sont détruits en peu de jours.

Des Cyanophycées rencontrées dans les sols, appartenant à différents genres, présentent des sensibilités variables à l'action de ces filtrats.

Les ensemencements bruts d'un mélange d'organismes d'eau douce et de Bactéries dans diverses dilutions du filtrat (1/10, 1/2, 3/4 et filtrat pur) montrent que les Bactéries qui pouvaient encore se multiplier dans les deux premières dilutions ne se multiplient plus dès que le filtrat devient plus concentré. Des expériences plus précises ayant trait à l'action des filtrats de *Nostoc muscorum* sur les Bactéries en provenance des sols sont en cours.

En définitive, les filtrats de ce *Nostoc* contiennent une substance qui, agissant sur diverses autres Algues, ou sur des Bactéries, provoquent dans leurs cellules des modifications, d'ordre pathologique, irréversibles. Quand ces modifications n'entraînent pas la destruction des cellules, elles leur font perdre, et cela de façon également irréversible, tout pouvoir de multiplication, ce qui leur donne le caractère de cellules désormais purement « somatiques », et sans doute vouées, à plus ou moins longue échéance, à la mort.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Obtention de raffinose et saccharose par hydrolyse α-galactosidasique du stachyose.* Note de MM. **Jean Émile Courtois, Constantin Anagnostopoulos** et **Fahrettin Petek**, transmise par M. Maurice Javillier.

L'α-galactosidase des graines de Café hydrolyse le stachyose en deux étapes; il y a d'abord détachement d'une molécule de galactose et formation de raffinose; ce dernier est ensuite scindé en galactose et saccharose. Nous avons isolé et identifié le raffinose et le saccharose qui dérivent du stachyose.

L'étude de l'oxydation du stachyose par l'acide periodique a permis à H. Herissey, A. Wickström, J. E. Courtois et P. Le Dizet [1] de lui attribuer

[1] *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 642; 34, 1952, p. 856 et 1121; 35, 1953, p. 1111 et 1117.

la structure d'un α.D-galactopyrannosido-1.6 α.D-galactopyrannosido-1.6 α.D-glucopyrannosido-1.2 D-fructofurannoside. Par la suite, D. French, G. Wild et W. James (²) confirmèrent cette structure en étudiant le mannitotriitol et isolant du raffinose après action de l'émulsine d'amandes sur le stachyose.

Nous avons pu confirmer la structure proposée pour le stachyose en le soumettant à l'action de l'émulsine des graines de café qui renferme une α-galactosidase très active. [B. Helferich et E. Vorsatz (³), J. E. Courtois, C. Anagnostopoulos et F. Petek (⁴).]

Cette préparation dédouble le stachyose selon les deux étapes successives :

(1) stachyose + OH_2 → galactose + raffinose.

(2) raffinose + OH_2 → galactose + saccharose.

Nous avons suivi, en fonction du temps, l'hydrolyse du stachyose par l'α-galactosidase du Café. La détermination du pouvoir réducteur, vis-à-vis du réactif cupro-alcalin, montre que la réaction est terminée lorsque deux des quatre hexoses associés dans le stachyose sont libérés. La détermination des aldoses par l'hypoïodite indique que les hexoses libérés sont uniquement des aldoses. La rotation dextrogyre diminue progressivement au cours de l'hydrolyse et se stabilise pour une valeur correspondant à un mélange de deux molécules de D galactose et une de saccharose à partir d'une molécule de stachyose initial.

L'hydrolysat fut versé sur une colonne de poudre de papier et soumis à une élution fractionnée par le mélange solvant : *n*-butanol, 75 parties; éthanol, 7,5 parties; ammoniaque à 1 %, 17,5 parties. Nous avons pu éluer successivement le galactose, puis un corps purifié par cristallisation et identifié au saccharose : point de fusion au tube +176°, saccharose témoin +180°, mélange des deux corps +176°; sur le bloc Maquenne le corps isolé fond à 189° (non corrigé) et le saccharose témoin à 189° (non corrigé). Le pouvoir rotatoire du corps isolé est $[\alpha]_D^{18}$ + 66° (A = + 0,66°, l = 0,5, c = 2 %) et correspond à celui du saccharose $[\alpha]_D^{18}$ + 66°,5.

Le raffinose identifié par chromatographie sur papier dans l'hydrolysat partiel, ne put être séparé à partir de la colonne de papier, par suite de sa lenteur de cheminement dans la colonne et sa faible solubilité dans le solvant utilisé.

Des microgouttes du produit d'hydrolyse galactosidasique partielle furent soumises à une chromatographie descendante en utilisant le mélange : *n*-butanol 5 ml, pyridine 3 ml, eau distillée 3 ml, benzène 1 ml; la phase

(²) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3664.

(³) *Zeits. physiol. Chem.*, 237, 1935, p. 254.

(⁴) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, p. 731.

supérieure est utilisée comme solvant et la couche inférieure pour saturer l'atmosphère de la cuve. Après 10 jours à la température du laboratoire, nous découpons en longueur les bandes correspondant aux zones où le raffinose était révélé dans les essais témoins. Les bandes obtenues à partir de 8 feuilles de papier furent réunies et épuisées par 200 ml d'eau distillée bouillante. La solution concentrée sous vide à 1 ml est reprise par 25 ml de *n*-butanol et acidifiée par une goutte d'acide acétique. Après une semaine à la glacière les cristaux déposés sont recueillis; nous obtenons 10 mg d'un solide blanc cristallisant comme le raffinose, homogène par chromatographie sur papier où il migre comme le raffinose. Cet échantillon fournit le même diagramme de diffraction aux rayons X que le raffinose recristallisé dans les mêmes conditions.

PHYSIOLOGIE. — *Rôle respectif du traumatisme opératoire et de l'insuline dans la glycogénolyse hépatique observée chez le Rat après injection d'insuline.* Note de M. **Léon Képinov**, présentée par M. Paul Portier.

La glycogénolyse observée dans le foie de rat après injection d'insuline n'est pas due à l'action de cette hormone, mais uniquement au traumatisme opératoire que le rat subit à cause du prélèvement d'un lobe du foie.

Quand on injecte dans la veine d'un rat une dose massive d'insuline (20 unités) et quand on pratique en même temps que la glycémie le dosage du glycogène dans le foie, avant l'injection d'insuline et 1 h à 1 h30 après, on constate qu'une forte glycogénolyse accompagne l'hypoglycémie; il y a une véritable fonte du glycogène hépatique.

Aussi nous sommes-nous posé la question de savoir si l'insuline était responsable de cette forte glycogénolyse comme elle l'est de l'hypoglycémie.

Afin d'établir le rôle de cette hormone dans le déclenchement du phénomène précité, nous avons examiné l'effet que pourraient exercer sur le foie certains facteurs non spécifiques qui interviennent inévitablement au cours de l'expérience sur l'animal, tels que le traumatisme opératoire, lié dans nos expériences au premier prélèvement d'un lobe du foie, et la narcose (à l'éther).

Nous avons effectué les expériences sur quatre groupes de rats comportant trois rats par groupe, et nous avons procédé ainsi :

1° premier prélèvement d'un lobe du foie sans narcose, puis injection d'insuline 10 mn avant le deuxième prélèvement;

2° premier prélèvement sous narcose et aussitôt après injection d'insuline;

3° prélèvement sous narcose, mais pas d'injection d'insuline;

4° premier prélèvement d'un lobe du foie mais sans narcose, ni insuline.

Dans tous les cas, le deuxième prélèvement, cette fois-ci de la totalité du foie restant, est fait 50 mn après le premier.

Les résultats de ces expériences sont réunis dans le tableau ci-dessous.

	Nº des Rats.	Poids des Rats (g).	Poids du foie (g).	Rapport $\frac{\text{foie}}{\text{corps}}$.	Glycogène par foie total (mg). 1er prélèvement.	2e prélèvement.	Perte.	Perte (%).
	Prélèvement du foie sans narcose, injection d'insuline.							
1.......	55	298	11	3,69	712	495	217	30
	56	303	11,9	3,9	1080	829	250	23
	60	290	11,3	3,9	773	442	330	42
	Prélèvement sous narcose, injection simultanée d'insuline.							
2.......	69	205	9	4,4	605	345	259	42
	70	242	8	3,3	276	41,6	235	85
	71	275	10,4	3,7	624	375	249	40
	Prélèvement du foie sous narcose, sans injection d'insuline.							
3.......	75	240	8,5	3,5	224	91	132	59
	76	226	9,5	4,2	382	190	192	50
	77	268	10,8	4,0	482	270	212	44
	Prélèvement du foie sans narcose et sans injection d'insuline.							
4.......	38	250	9	3,6	459	248	211	45
	39	250	9,7	3,8	80	21	59	73
	40	233	7,7	3,3	216	50	165	76

Sur ce tableau on remarque qu'il y a une variation comparable du taux du glycogène hépatique dans les quatre groupes d'expériences; il y a partout une diminution considérable du glycogène qui atteint en moyenne 30 % dans les expériences du premier groupe, 50 % dans celles des 2e et 3e groupes et 64 % dans celle du 4e groupe.

La constatation la plus frappante et aussi la plus décisive est que, sans insuline et sans narcose (4e groupe), du seul fait du traumatisme opératoire, il y a une disparition encore plus massive du glycogène hépatique [1]. Donc, dans les trois autres groupes d'expériences, le traumatisme opératoire est la véritable cause de la glycogénolyse, à laquelle l'insuline n'apporte aucune aggravation.

Ainsi, il ressort de ces résultats que la glycogénolyse hépatique, observée dans nos conditions expérimentales, résulte non pas de l'action de l'insuline, comme on pourrait le penser, mais exclusivement du traumatisme opératoire que le Rat, et particulièrement le foie, subit à la suite du premier prélèvement d'un lobe. Cette constatation, ainsi que le fait sur lequel nous insistons, que l'intervention de l'insuline n'apporte pas d'aggravation de la glycogénolyse déclenchée par le traumatisme opératoire, nous permet de conclure que l'insuline,

(1) L. Képinov, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 88.

contrairement à l'opinion de certains auteurs, n'exerce pas d'action glycogénolytique directe dans le foie de rat.

L'effet glycogénolytique du traumatisme opératoire explique aussi les résultats divergents obtenus par les auteurs qui ont recherché l'action de l'insuline sur le glycogène du foie en opérant des prélèvements successifs de tissu hépatique au cours de leurs expériences; la plupart de ces auteurs ont observé en effet la glycogénolyse, mais ils n'ont pas supposé que cette glycogénolyse pouvait être provoquée par le seul traumatisme opératoire.

PHYSIOLOGIE. — *Le retour d'anesthésie cornéenne chez le Lapin, moyen indirect d'étude des phénomènes émotifs*. Note (*) de MM. **Raymond Charonnat** et **Paul Lechat**, transmise par M. Léon Binet.

Les émotions provoquent chez le Lapin le retour d'une anesthésie cornéenne qui vient de se terminer. L'action d'une injection préalable d'yohimbine permet de penser que l'adrénaline et la noradrénaline interviennent simultanément dans ce phénomène.

A la suite de ses classiques expériences sur le Chat, Cannon a admis que les émotions provoquent dans l'organisme une décharge d'adrénaline : cette hormone, qui serait libérée par la médullo-surrénale, entraîne les diverses manifestations de l'excitation sympathique. Il est difficile, chez l'animal intact, d'évaluer la quantité d'adrénaline mise en jeu dans ce phénomène et de savoir si son origine est uniquement médullo-surrénale ou non; depuis quelques années, la question se pose également de savoir s'il s'agit d'adrénaline ou de noradrénaline. Nous proposons ici un moyen indirect d'étude, capable d'apporter quelques précisions sur ce sujet.

Nous avons montré [1], [2] que l'injection intraveineuse d'adrénaline ou de noradrénaline permet de faire réapparaître chez le Lapin une anesthésie cornéenne terminée : si une décharge de telles substances entre bien en jeu dans les émotions, ces dernières doivent être suivies de ce même effet de retour d'anesthésie.

Effectivement, en déclenchant des émotions par deux procédés courants (chutes dans l'espace, ou bruits soudains et intenses), nous avons obtenu un retour très net de l'anesthésie cornéenne venant de se terminer. Lorsque les émotions sont produites avant la fin de l'anesthésie, c'est-à-dire vers le milieu de sa défervescence, on assiste à une remontée très vive de son intensité [3].

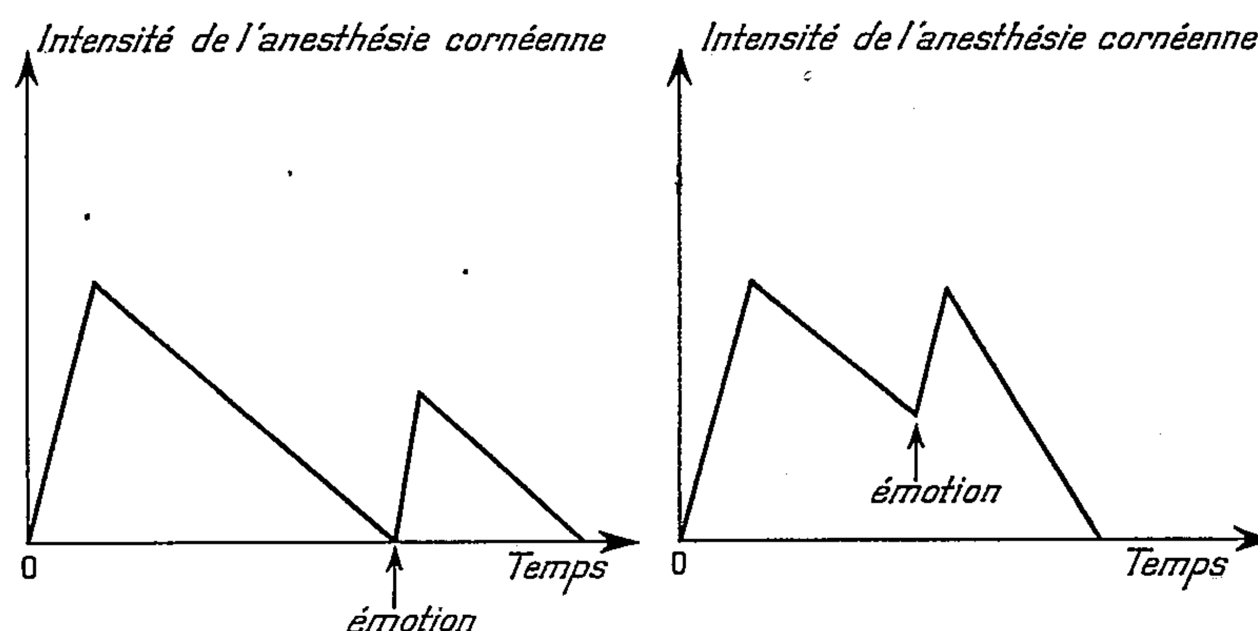
(*) Séance du 10 mai 1954.

(1) R. Charonnat et P. Lechat, *Thérapie*, 8, 1953, p. 704-711.

(2) R. Charonnat et P. Lechat, *Société de Biologie*, séance du 13 février 1954.

(3) Toutes nos anesthésies de la cornée ont été obtenues avec une solution de chlorhydrate de cinchocaïne à 0,25 ‰. Des chutes, d'une hauteur de 2 m, ont été répétées 2,5 ou 10 fois selon les expériences.

La méthode de J. Régnier ([4]) permet de fournir une expression quantitative précieuse de ces phénomènes qui peuvent être schématisés comme l'indique la figure.



L'importance de l'anesthésie de retour, ou secondaire, représente un certain pourcentage de celle de l'anesthésie primaire provoquée par l'instillation de cinchocaïne dans l'œil du Lapin. Avec des doses de 20 à 60 μg/kg d'adrénaline ou de noradrénaline, nous avons observé des anesthésies de retour représentant le plus souvent 8 à 10 % de l'anesthésie initiale; même avec 100 μg/kg le taux n'atteint que 16 %. Or, avec les émotions nous obtenons des taux de 30 à 40 % : comment expliquer cette intensité d'action ?

On peut invoquer une libération de grandes quantités d'hormone par la médullo-surrénale. Mais cette hormone se diluera dans tout l'organisme de l'animal, et lorsqu'elle atteindra le point où elle agit électivement, sa concentration y sera très faible; de plus cette hormone aura pu subir des altérations pendant son transport. Si l'on admet au contraire une libération de substance active en un point du trajet emprunté par le réflexe oculo-palpébral (le long des nerfs ou dans les centres), la quantité mise en jeu peut se trouver très faible, puisqu'elle agit *in situ* sans subir ni dilution, ni altération.

Quoiqu'il en soit du lieu où se trouve libérée l'hormone, la nature de celle-ci doit être précisée, car il peut s'agir d'adrénaline, de noradrénaline, ou d'un mélange des deux.

Nous avons indiqué ([2]) que l'yohimbine permet de différencier ainsi ces deux substances : elle supprime totalement l'effet de l'adrénaline sur le retour de l'anesthésie cornéenne, tandis qu'elle atténue seulement celui de la noradrénaline.

Nous avons utilisé ce réactif pharmacodynamique dans le cas des émotions et avons observé que chez les Lapins ayant reçu au préalable 1 mg/kg de

([4]) *Bull. Sc. pharmacol.*, 30, 1923, p. 580 et 646.

chlorhydrate d'yohimbine par voie intraveineuse, les chutes et les bruits entraînent encore un retour de l'anesthésie cornéenne. Mais ce dernier devient deux à trois fois moins intense qu'en l'absence d'yohimbine. Ce résultat peut s'interpréter ainsi : l'yohimbine supprime l'effet de l'adrénaline libérée, et le retour d'anesthésie qui subsiste est dû à une libération simultanée de noradrénaline, dont l'action ici n'est pas abolie par l'yohimbine.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Contribution à l'étude des fonctions corticales chez l'homme. IV. Action du café sur les images consécutives et les images consécutives conditionnées.* Note de (*) M. **Nicolas A. Popov** et Mme **Catherine Popov**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A la suite des travaux effectués dans le laboratoire de Pavlov par Nikiforovsky ([1]), sur l'action de certains produits pharmacologiques, nous avons étudié l'action de l'alcool, l'éther et l'uréthane (ces deux derniers sur les lapins) sur les réflexes conditionnés électrocorticaux. Le présent article est destiné à apporter les résultats que nous avons obtenus en étudiant l'action de la caféine sur les réflexes conditionnés électrocorticaux chez l'Homme.

L'expérience était faite sur un sujet se reposant sur un fauteuil placé dans une pièce obscure. On enregistrait les dérivations temporo-frontale et occipito-temporale, ces dernières surtout étant prises en considération. Au cours de l'expérience le sujet ingère du café en poudre dans de l'eau chaude sucrée, correspondant à une dose de 0,05 à 0,15 de caféine par expérience. Puis on compare les électroencéphalogrammes et les images consécutives obtenues avant et après l'ingestion.

1. *Du nombre des images consécutives.* — L'observation générale a montré que la caféine ne produit pas de changements considérables sur l'électroencéphalogramme. La seule modification est la prolongation de l'action d'arrêt α qui correspond bien au changement observé dans le nombre des images consécutives et des images consécutives conditionnées.

La figure présente les résultats d'une expérience avec une dose de café correspondant à 0,05 g de caféine.

Nous notons :

1° l'augmentation du nombre des images consécutives (33 au lieu de 8).

2° l'augmentation du nombre des images consécutives conditionnées (10 au lieu de 4).

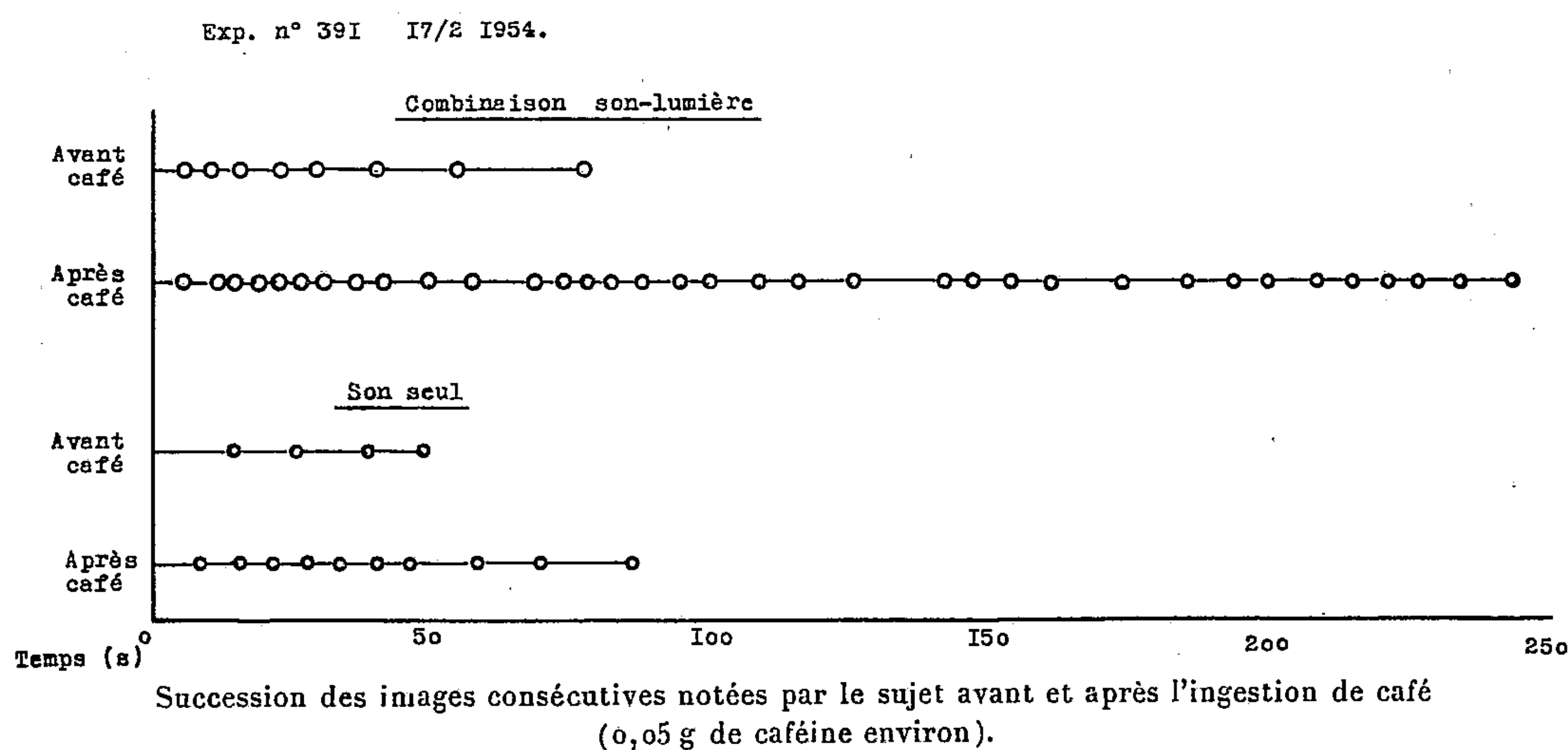
D'autres résultats d'expériences sont rapportés dans le tableau suivant :

(*) Séance du 10 mai 1954.

([1]) Nikiforovsky, *Thèse*, 1910, Russie.

N° et date de l'expériencs.	Dose de caféine (g) (évaluée d'après la teneur en caféine du café en poudre).	Stimulation reçue.	Nombre d'images avant café.	Nombre d'images après café.
374 (1-2-1954)............	0,05	combinaison	9 9	29
376 (3-2-1954)............	0,05	son seul combinaison	4 6	9 20
383 (10-2-1954)...........	0,05	combinaison	8	22 16
386 (12-2-1954)...........	0,05	combinaison	8	60
387 (15-2-1954)...........	0,10	combinaison son seul	8	100 10
391 (17-2-1954)...........	0,05	combinaison son seul	8	34 10
403 (15-3-1954)...........	0,15	combinaison son seul	8 7	26 4
410 (1-4-1954)............	0,05	combinaison son seul	8	24 8

Dans tous les cas sans exception, la caféine a augmenté de 3 à 5 fois le nombre des images consécutives. Cela signifie que la caféine exerce une action très intense sur la reproduction électrocorticale du cortex.



Succession des images consécutives notées par le sujet avant et après l'ingestion de café (0,05 g de caféine environ).

Ces résultats nets ne pouvaient être obtenus que chez des sujets non habitués au café. Nous avons effectué des expériences également chez des sujets prenant du café plusieurs fois par jour. Nous n'avons alors constaté nettement l'action positive du café que dans un cas. Dans deux cas, elle ne fut pas bien exprimée et dans trois cas, elle fut négative.

2. *Des couleurs et mouvements des images consécutives et images consécutives conditionnées.* — On a remarqué que les couleurs sont plus vives après l'ingestion du café, avec une dominante rouge.

En augmentant la dose, on arrive à agir sur les couleurs des images consécutives conditionnées. Pour une dose de café correspondant à 0,10 g de caféine, les premières images conditionnées de la série sont blanches (et immobiles), les suivantes oranges (et en mouvement). Quand la dose de caféine atteint le maximum supportable, toutes les images consécutives conditionnées deviennent blanches (et immobiles).

Dans les séries habituelles, sans caféine, les images consécutives sont pratiquement immobiles. Après une petite dose de caféine, les images consécutives et les images consécutives conditionnées présentent un mouvement parabolique. Quand on augmente la dose, les mouvements accentuent leur courbe jusqu'à dessiner des cercles, trois cercles pour chacune des premières images, puis deux, et un seul cercle pour les dernières images de la série.

Les images consécutives conditionnées blanches, apparues après une certaine dose de caféine sont toujours immobiles.

En se basant sur ces résultats, on peut élaborer un système d'action des agents chimiques sur la fonction cérébrale dans des conditions normales et pathologiques.

BIOLOGIE. — *La formule d'allométrie et la croissance chez les Isopodes terrestres.* Note (*) de MM. **Roger Huron** et **Jean Matsakis**, transmise par M. Albert Vandel.

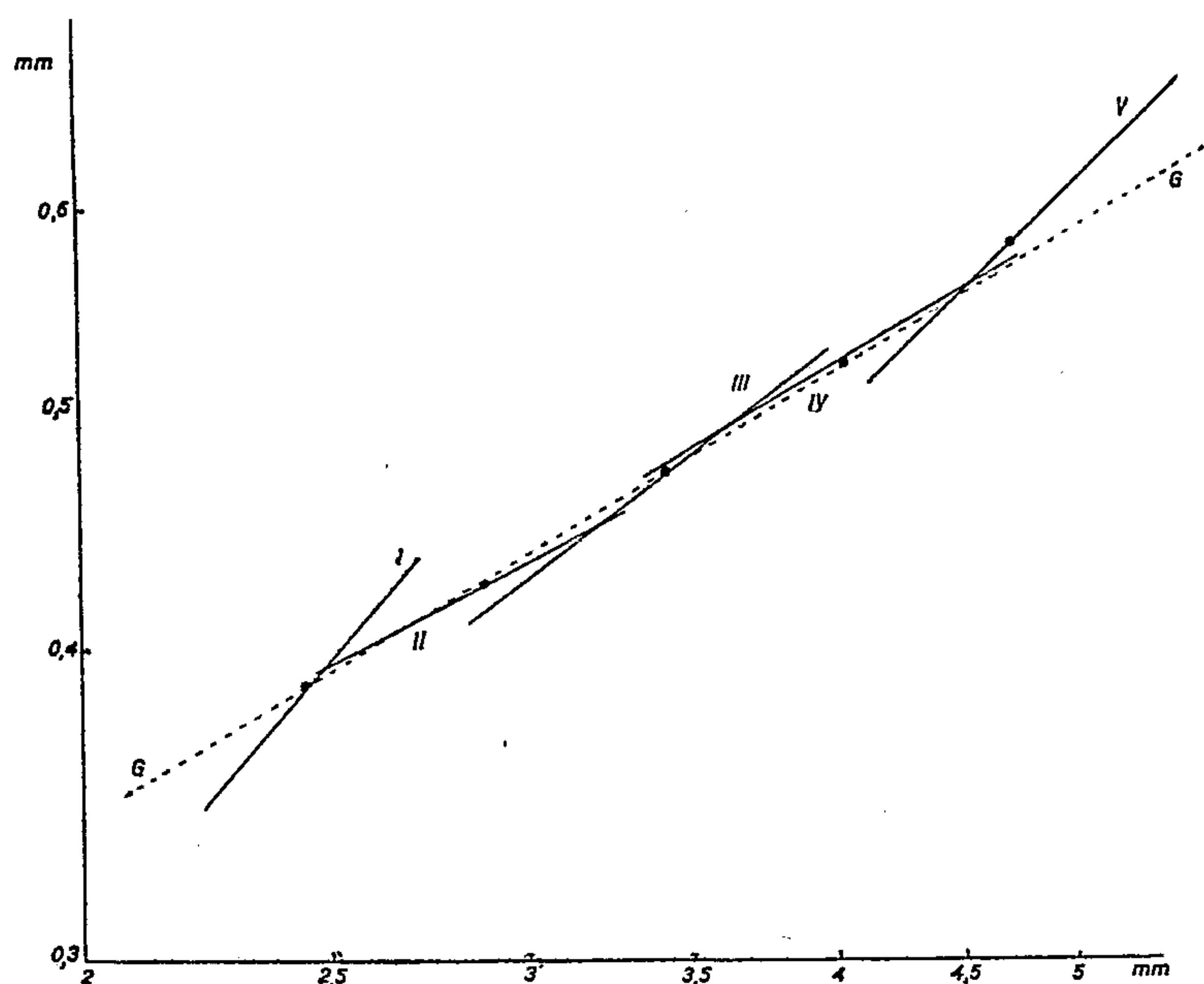
Nous avons entrepris une étude du développement postembryonnaire de quelques Oniscoïdes sur des individus suivis en élevage depuis leur naissance. Cette étude a été complétée par un examen biométrique de la croissance, envisagé *stade* par *stade*.

On sait que la loi d'allométrie est exprimée par la formule $y = b.x^\alpha$ où y est la dimension d'un organe, x celle du corps tout entier, b et α des constantes (1). L'exposant α est désigné sous le nom de « constante d'équilibre » et le paramètre b est désigné sous le nom d'« indice origine ». A l'heure actuelle, nous pouvons résumer ainsi nos observations sur cette formule et ses applications à la croissance des Isopodes :

1. Pour chaque stade, il existe une *allométrie de taille.* Des animaux provenant de générations et d'élevages divers, mais ayant eu dans des conditions normales le même nombre de mues depuis leur naissance, ont des tailles variables. L'étude de la croissance relative d'un segment quelconque du corps montre que la formule d'allométrie s'applique. Autrement dit, en désignant par x la taille et par y la longueur d'un segment, et pour

(*) Séance du 10 mai 1954.

(1) J.-S. Huxley et G. Teissier, *C. R. Soc. Biol.*, **121**, 1936, p. 931.



Graphique 1 : Allométries de taille. — *Porcellio lævis;* longueur de la tête en fonction de la longueur du corps entier. I à V : stades I à V. ● : points moyens des stades. G : croissance moyenne non tenu compte des stades. (Coordonnées logarithmiques.)

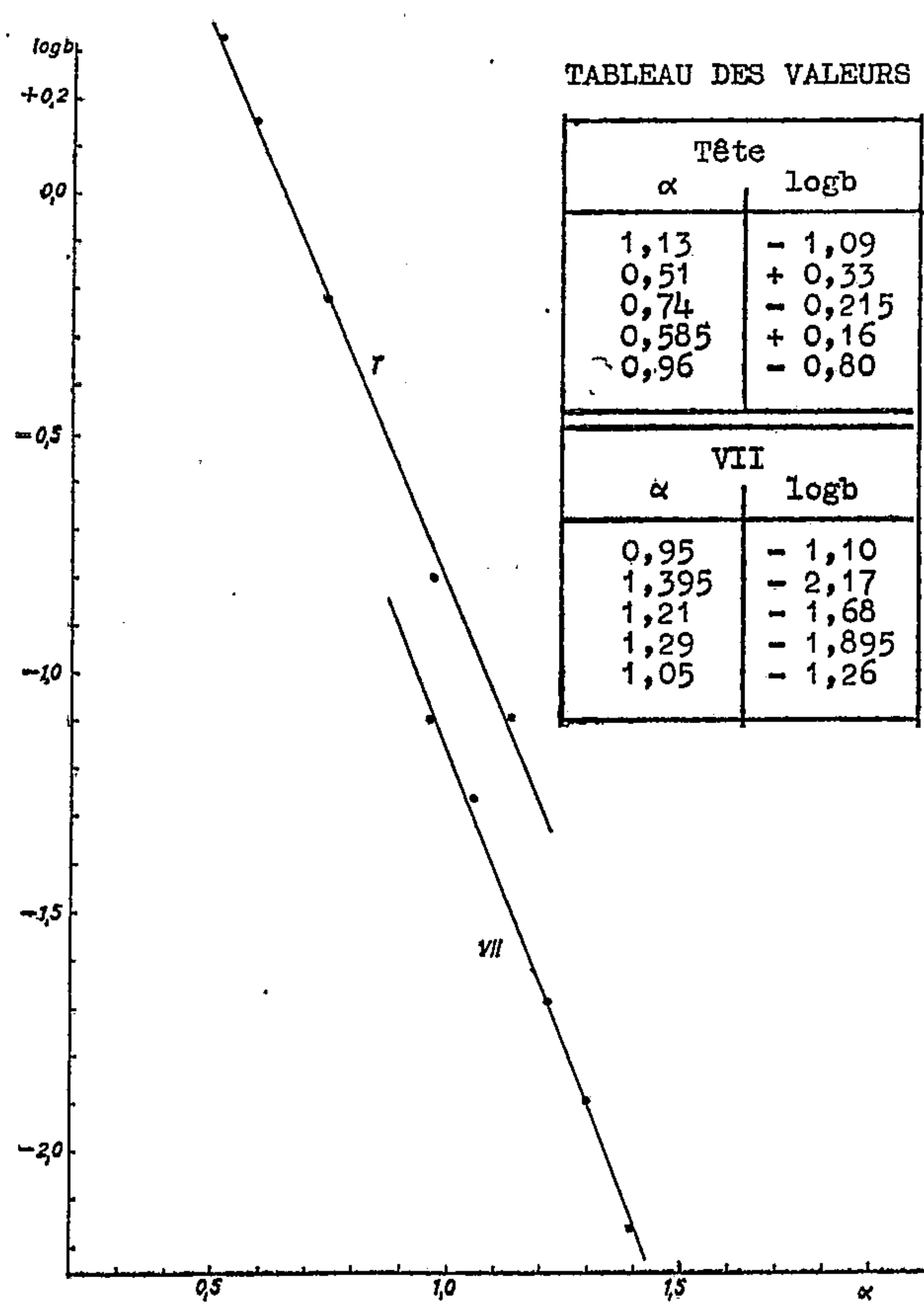


TABLEAU DES VALEURS

Tête α	Tête logb
1,13	- 1,09
0,51	+ 0,33
0,74	- 0,215
0,585	+ 0,16
0,96	- 0,80

VII α	VII logb
0,95	- 1,10
1,395	- 2,17
1,21	- 1,68
1,29	- 1,895
1,05	- 1,26

Graphique 2 : Relation entre log *b* et α. — *Porcellio lævis;* log *b* en fonction d'α pour les cinq premiers stades. T : tête. VII : septième segment du péréion.

les cinq premiers stades qui suivent l'éclosion, on peut *statistiquement* admettre qu'il existe une relation linéaire entre log x et log y (graphique 1).

On a donc un phénomène comparable à celui qui a été observé pour la première fois chez les Insectes holométaboles adultes.

Pour le stade VI, stade où il est possible de distinguer les sexes, l'hypothèse d'une *régression linéaire* unique n'est plus statistiquement acceptable. Il convient d'étudier séparément les mâles et les femelles. Cette étude sera reprise ultérieurement.

2. Si par une analyse de covariance on compare les régressions précédentes deux à deux : I, II; II, III; etc., on constate qu'elles sont significativement différentes. Autrement dit, on doit admettre que les paramètres figurant dans les formules d'allométrie relatives à chaque stade : $y = b_1 . x^{\alpha_1}$; $y = b . x^{\alpha_2}$, etc., caractérisent, pour un segment déterminé, le stade considéré et varient d'un stade à l'autre.

3. On constate que les valeurs b_1, b_2..., *ne sont pas indépendantes* des valeurs α_1, α_2..., et qu'il existe une *relation linéaire* $\log b = A\alpha + B$, entre $\log b$ et α.

On sait que seul b dépend de l'unité de mesure des longueurs choisies. Si on change cette unité, b prend une nouvelle valeur b'; on vérifie facilement que la relation linéaire entre log b' et α est encore linéaire, mais A et B varient tous deux.

Si l'unité de mesure est fixée, A et B caractérisent le segment considéré (graphique 2). Dans les mêmes conditions et en raison de ce qui a été exposé dans le paragraphe 1, chaque stade est caractérisé par un seul paramètre α_1.

4. Il convient de remarquer que si l'on ne tient pas compte des stades, c'est-à-dire si l'on envisage l'ensemble des individus des stades I à V inclus, le diagramme de dispersion obtenu est statistiquement assimilable à une droite de régression unique (graphique 1). On peut donc conclure qu'il existe globalement une *allométrie de croissance*.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Induction des caractères sexuels secondaires mâles chez les femelles des Crustacés Isopodes terrestres par implantation testiculaire. Premiers résultats.* Note de M. **Jean-Jacques Legrand**, présentée par M. Louis Fage.

L'implantation de testicules chez des femelles, avant ou pendant la période de reproduction, entraîne à la deuxième mue l'apparition des caractères sexuels secondaires mâles sur l'ensemble des pléopodes et de soies mâles sur les péreiopodes antérieurs. Les femelles n'en acquièrent pas moins des oostégites à la mue normale, malgré une régression ovarienne provoquée par l'implantat.

Une série d'expériences d'implantations hétérologues de gonades a été entreprise en février sur diverses espèces d'Oniscoïdes : *Oniscus asellus* L.,

Porcellio dilatatus Brdt, *Porcellio laevis* Latr., *Armadillidium nasatum* B. L. et *Armadillidium vulgare* Latr. La présente Note expose les résultats enregistrés à la 1re ou à la 2e mue post-opératoire chez les ♀ ayant reçu un implantat testiculaire dans la cavité périviscérale.

L'*Oniscus asellus* adulte ♀ NGt_1 a mué une première fois 38 jours après l'implantation et a présenté les caractères suivants : pas de changements dans les péreiopodes, par contre l'ensemble des pléopodes avait acquis une forme mâle immature, caractérisée par un allongement du lobe distal des exopodites 1 à 5 et la transformation des endopodites 1 et 2 en petits gonopodes. L'animal, sacrifié après la 2e mue, présente une accentuation de la différenciation mâle des pléopodes : les gonopodes ont acquis leur structure caractéristique, mais non le développement qu'ils offrent chez un ♂ adulte. La différenciation des exopodites peut être jugée d'après l'aspect de l'exopodite 5 : sa forme est typiquement mâle, avec allongement en pointe de l'angle distal interne et différenciation des replis à l'origine de la gouttière coaptative caractéristique du ♂ adulte. Cette gouttière par contre n'est pas creusée, faute d'un allongement suffisant de l'endopodite 2.

L'examen des péreiopodes montre que le carpopodite et le méropodite des deux premières paires offrent des soies plus nombreuses et plus longues que chez une ♀, et que la plupart d'entre elles présentent la forme mâle, à pointe effilée et bifurquée, nettement différente des soies trapues et quadrifurquées des ♀. Par contre les autres péreiopodes et notamment ceux de la 7e paire ont conservé l'aspect femelle.

A aucune de ces deux mues l'apophyse génitale mâle ne s'est développée. Par contre lors de cette deuxième mue les oostégites sont apparus.

Les ovaires ont été observés *in toto* après coloration par le carmin acétique : les ovocytes sont beaucoup moins nombreux et moins développés que chez une ♀ adulte normale. Par contre les cellules folliculaires sont très nombreuses, surtout à la périphérie de la gonade.

Des implantations analogues ont été réalisées avec succès chez 9 ♀ de *Porcellio dilatatus* à divers stades de développement.

a. 4 femelles adultes ont reçu un implantat testiculaire en mars, à une époque variable avant la mue d'apparition des oostégites :

Deux d'entre elles ont mué respectivement 7 et 12 jours après l'opération : elles n'ont subi aucune modification des caractères sexuels secondaires dans le sens mâle. Les oostégites sont apparus, la ponte s'est effectuée : la première ♀ a mis bas 41 jours plus tard une portée de 24 pulli, la deuxième a mis bas, au bout de 36 jours, 36 pulli.

Les deux autres ont mué respectivement 27 et 26 jours après l'opération : elles ont présenté simultanément une différenciation mâle des pléopodes 1 à 5, anologue à celle d'*Oniscus asellus* NGt_1 à sa première mue, et la formation d'un marsupium normal où s'est

effectué la ponte. L'observation du développement par transparence montre qu'un certain nombre d'œufs ne se sont pas développés en embryons. Seule NGt_2 a présenté une minuscule apophyse génitale mâle.

b. 5 ♀ plus jeunes, de taille comprise entre 0,5 et 0,7 mm, ont reçu des implantats analogues en février, mars et avril.

L'une est morte avant d'avoir mué, 22 jours après l'opération. L'examen de ses ovaires montre une réduction très sensible du nombre des ovocytes et un développement considérable des cellules folliculaires qui supplantent les ovocytes. Le greffon a été retrouvé : tous les stades de la spermatogenèse y sont représentés.

La ♀ NGt_5 a mué 20 jours après l'opération, sans présenter de différenciation mâle. Lors de sa deuxième mue elle a offert par contre un très faible développement des endopodites copulateurs.

Les trois autres ont mué respectivement 33, 21 et 22 jours après l'opération : toutes ont présenté une différenciation mâle des pléopodes 1 à 5, accompagnée de l'apparition d'une petite apophyse génitale mâle.

Conclusion. — Ces résultats confirment, en les amplifiant de façon notable, ceux qu'ont obtenu de Lattin et Gross (1953) sur *Oniscus asellus.* Ils précisent notamment que l'action endocrine des implantats testiculaires nécessite une période de 21 jours au moins avant la mue pour se traduire par une induction des caractères sexuels secondaires mâles chez une ♀. Dans ce laps de temps n'intervient pas seulement, semble-t-il, la préparation de la mue, mais sans doute un seuil de concentration de l'hormone mâle. Celle-ci n'agit pas seulement sur les gonopodes, mais aussi sur tous les pléopodes et également sur les péreiopodes, en respectant l'ordre d'apparition des caractères sexuels secondaires chez les jeunes ♂. S'il y a antagonisme entre hormone mâle et développement des ovocytes, la concentration efficace d'hormone mâle n'empêche pas l'apparition des oostégites, la ponte et l'incubation. La ponte est cependant moins forte et l'incubation semble perturbée.

Enfin l'apparition capricieuse de l'apophyse génitale peut s'expliquer ainsi : j'ai montré d'une part (1946) que l'apophyse génitale est induite par les canaux déférents, d'autre part (1950) que les gonades des deux sexes présentent les mêmes tractus, et notamment que les ♀ conservent toute leur vie l'équivalent des canaux déférents mâles plus ou moins atrophiés. Si l'on admet que l'hormone mâle diffusée par l'implantat agit sur la structure de la gonade du porte greffe en « réveillant » la croissance des vestiges de canaux déférents, on comprend que chez les jeunes ♀ ce réveil soit possible et se traduise par l'apparition d'une apophyse génitale, tandis que chez les ♀ adultes ce réveil est plus ou moins impossible.

PHARMACOLOGIE. — *Sur les propriétés hypno-anesthésiques et sympathicolytiques des écorces du tronc d'un* Rauwolfia *arborescent; Le* R. caffra *Sonder*. Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

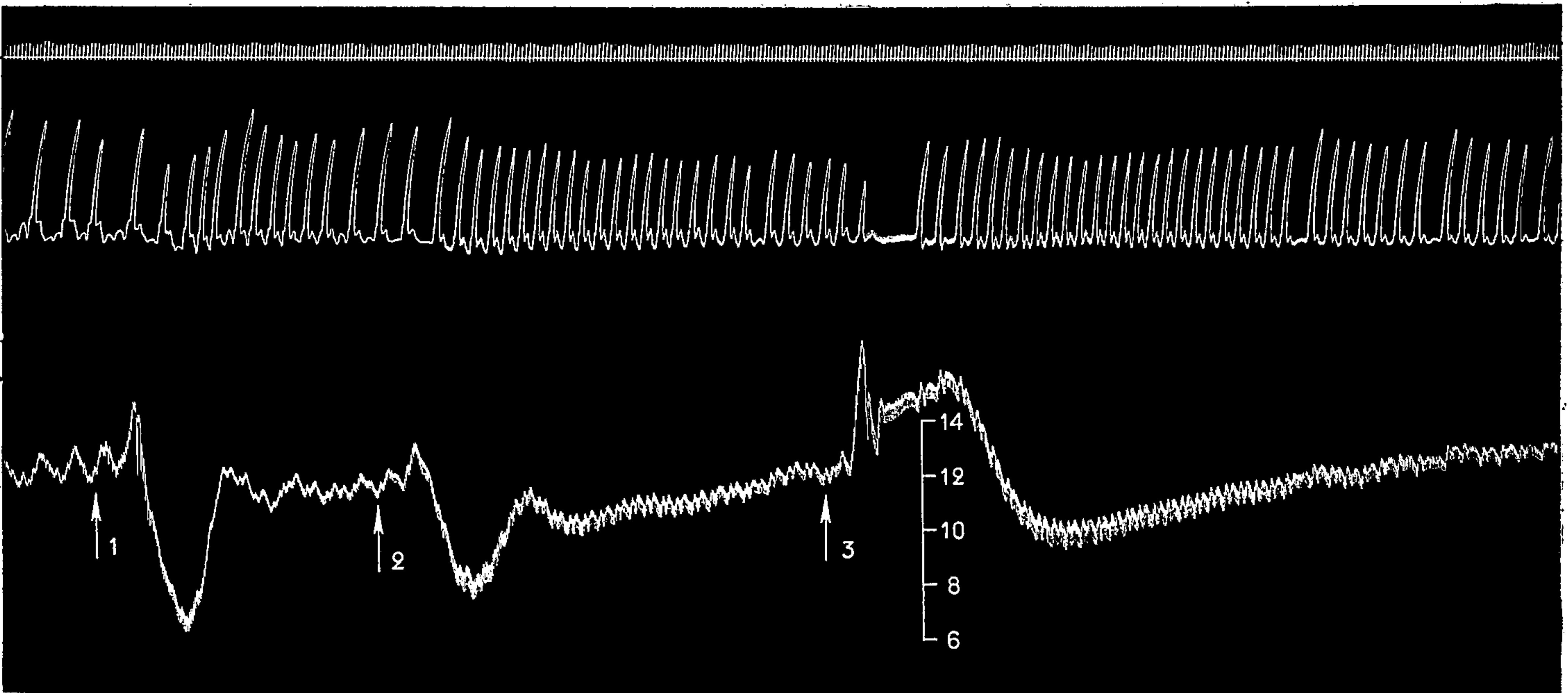
Bien que l'on sache depuis 1818 que certaines peuplades nègres connaissent et utilisent les propriétés émétiques du *Rauwolfia vomitoria* Afzelius, c'est seulement en 1939 qu'ayant le premier étudié cette Apocynacée, nous avons montré que, si elle provoque bien des vomissements, elle est douée en outre d'une activité hypno-anesthésique et d'un pouvoir sympathicolytique majeur. A la suite de notre publication, R. Paris a tenté une étude chimique de ce *Rauwolfia* et a cru y retrouver cinq des alcaloïdes que S. et R. H. Siddiqui avaient précédemment isolés du *Rauwolfia serpentina* Bentham. Mais ayant constaté que l'activité sympathicolytique du totum alcaloïdique du *Rauwolfia vomitoria* est supérieure à celle de l'ajmalinine qui est cependant le seul des alcaloïdes de S. et R. H. Siddiqui qui soit doué de cette activité, nous avons cru pouvoir admettre que ce *Rauwolfia vomitoria* contient d'autres principes actifs que ceux que S. et R. H. Siddiqui ont isolés du *Rauwolfia serpentina*, ce qui devait être bientôt confirmé par la découverte d'alstonine dans le premier de ces *Rauwolfia*.

Ayant pu nous assurer que les écorces, tant du *Rauwolfia serpentina* que du *Rauwolfia vomitoria*, n'ont — proportionnellement à leur poids — qu'une faible activité sympathicolytique, nous avons voulu savoir si l'écorce du tronc des *Rauwolfia* arborescents ne se montrerait pas plus active et nous avons commencé cette étude par celle du *Rauwolfia caffra* Sonder qui avait été mis à notre disposition par le Gouvernement de l'Union sud-africaine.

Nous avons pu ainsi constater que les écorces du *Rauwolfia caffra* sont — proportionnellement à leur poids — à peu près dix fois plus actives sur le système nerveux sympathique que les écorces du *Rauwolfia serpentina* et qu'elles possèdent l'activité hypno-anesthésique attribuée à ces dernières. A la dose de 2 cm³/kg, l'extrait aqueux correspondant à 1/8ᵉ de son poids de ces écorces a provoqué un sommeil anesthésique parfait dont l'animal ne s'est réveillé progressivement qu'après une demi-heure environ. Quatre heures plus tard et alors que l'animal avait un comportement général absolument normal, l'injection de chloralose fut suivie du sommeil anesthésique accoutumé, mais ce sommeil s'établit presque immédiatement et sans trace de l'excitation qui d'ordinaire la précède [1]. L'enregistrement alors réalisé des modifications de la pression carotidienne et du rythme respiratoire provoquées par l'adrénaline révéla que l'animal

---

[1] *Cf.* S. Yamauchi, *Fol. pharmacol. japon.*, 16, 1933, p. 309-324.



Expérience du 30 avril 1954. — Chien de 8,800 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), 4 h après avoir reçu une injection intraveineuse de 17,6 cm³ d'extrait aqueux obtenu par une coction de 4 h suivie d'une macération de 20 h, de 50 g d'écorces pulvérisées de *Rauwolfia caffra* Sonder, en suspension dans 400 cm³ d'eau bidistillée, cet extrait ayant, après filtration, été additionné de 800 mg de chlorure de sodium par 100 cm³. 1re ligne : temps en secondes. 2e ligne : mouvements respiratoires enregistrés par l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey. 3e ligne : variations de la pression carotidienne enregistrées au moyen du manomètre à mercure. On a injecté dans la saphène, en 1 : 0,01 mg, en 2 : 0,02 mg, en 3 : 0,10 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst. (Tracés réduits d'un tiers.)

était encore sous l'influence de l'action sympathicolytique de la drogue. En effet, à la dose de 0,01 mg et à celle de 0,02 mg, l'adrénaline ne provoqua plus que de l'hypotension et de la polypnée, la pression passant, dans le premier cas, de 132 à 147, 68 (soit —64), 121, 115, 121, 115 et 121, dans le second, de 121 à 132, 87 (soit —34), 116, 106 et 126, les contractions respiratoires s'accélérant dans le premier de 3 à 8 en 25 s, dans le second de 4 à 7 en 20 s. A la dose de 0,10 mg, l'injection d'adrénaline fut suivie des modifications de la pression artérielle caractéristiques des effets tenseurs des fortes doses de cette substance chez l'animal traité par un sympathicolytique majeur, c'est à savoir une phase d'hypertension passagère et encore interrompue par un « deep » très marqué, la pression passant de 126 à 171 (soit + 45), 135, 160, puis une phase d'hypotension prolongée, amenant cette pression à 104 (soit — 31), la première phase s'accompagnant d'une apnée passagère (14 s), la deuxième d'une faible accélération du rythme respiratoire.

PARASITOLOGIE. — *Les effets du jeûne sur les constituants azotés du liquide périviscéral d'*Ascaris Lumbricoïdes (*Linné* 1758). Note de MM. **Raymond Cavier** et **Jean Savel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les auteurs étudient les effets du jeûne sur les constituants azotés du liquide périviscéral de l'Ascaris. Ils observent dans ces circonstances, un effondrement de la fraction protéique; la fraction non protéique décroît d'abord puis se relève rapidement, par suite d'une autolyse précédant la mort. Cet effondrement et cette autolyse sont évités en interrompant le jeûne par un régime à base d'acides aminés.

Le dosage des différents constituants azotés du liquide périviscéral d'Ascaris recueilli chez le Porc venant d'être abattu fournit, parmi d'autres résultats, les valeurs moyennes suivantes ([3]) :

Azote total, 754 mg pour 100 ml; azote protéique, 700 mg pour 100 ml; azote non protéique, 53,3 mg pour 100 ml.

L'étude qualitative de ces différentes fractions a été faite par l'un de nous ([3]) à propos d'un travail d'ensemble sur la constitution protéique de l'Ascaris. Nous rapporterons ici les expériences faites dans le but de préciser les effets du jeûne sur la formule protéique du liquide viscéral.

Nos expériences ont consisté à conserver des Ascaris dans le milieu de survie habituellement utilisé ([1]) et maintenu stérile par addition de framycétine à la dose de 1 mg pour 100 ml ([2]). Ce milieu est renouvelé quotidiennement. Pendant 12 jours, on sacrifie quotidiennement quelques animaux

([1]) R. Cavier et J. Savel, *Comptes rendus*, 234, 1952, 1403.

([2]) J. Savel, *Thèse Doctorat Pharmacie*, (État.), Paris, 1954 (sous-presse).

dans le liquide périviscéral desquels on dose l'azote protéique et l'azote non protéique. L'évolution de ces deux fractions durant cette période ressort de l'examen des figures 1 et 2.

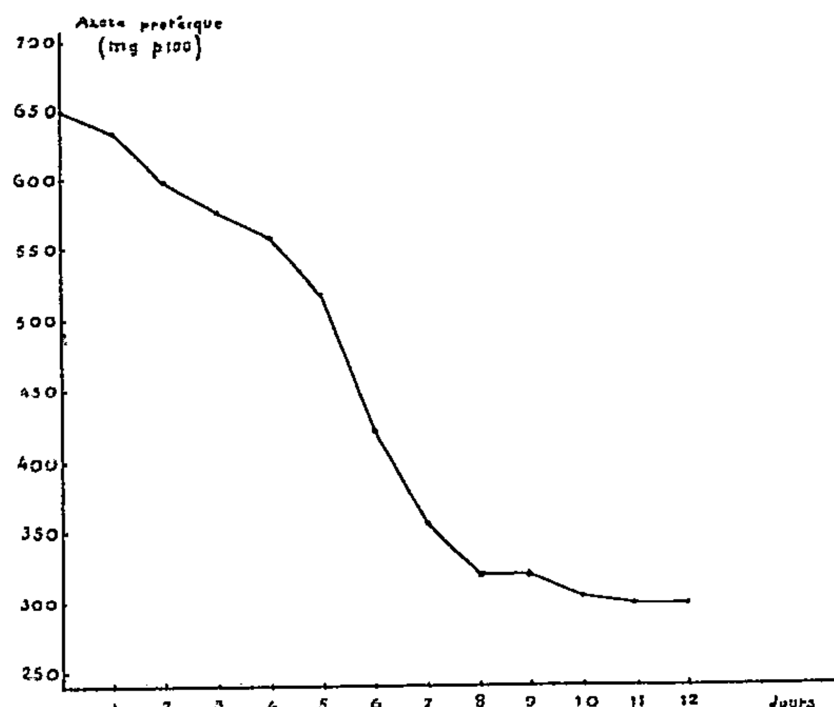


Fig. 1.

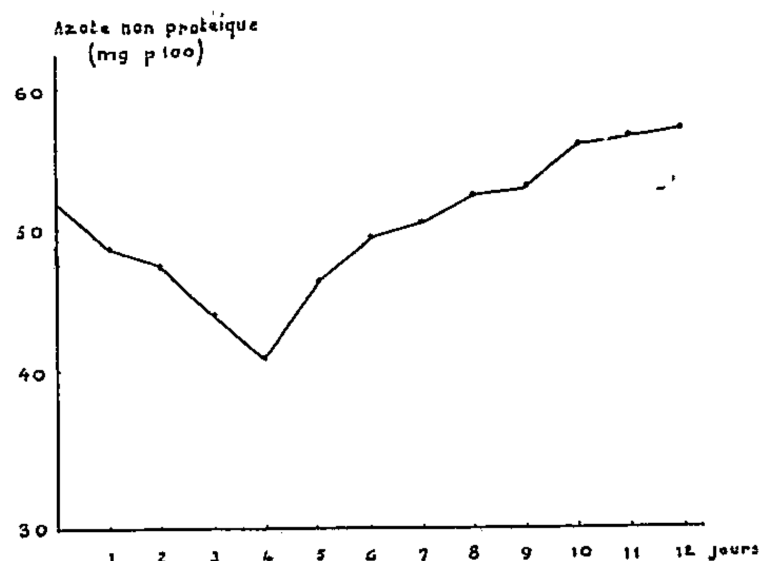


Fig. 2.

Si l'on compare ces courbes à celles publiées par W. P. Rogers ([3]), on remarque que les variations de l'azote se font dans le même sens mais qu'elles sont, dans notre cas, beaucoup plus étalées dans le temps. Sans doute pouvons-nous attribuer cette différence au fait que nous conservons nos animaux dans des conditions d'asepsie que Rogers n'avait pu réaliser.

L'évolution déterminée par le jeûne protéique paraît se dérouler en plusieurs stades : le premier stade, que l'on pourrait appeler le stade de carence, amène une baisse simultanée des fractions protéique et non protéique. Cette baisse ne fera que s'accentuer au cours du temps pour l'azote protéique tandis que, dans un second stade, l'azote non protéique se relève peu à peu, trahissant une autolyse cellulaire entraînant bientôt la mort qui intervient entre le 12ᵉ et le 15ᵉ jour.

Il est intéressant de voir si ces phénomènes de dénutrition protéique sont susceptibles d'être enrayés lorsque l'on fournit aux animaux carencés une ration alimentaire judicieusement choisie.

Dans les expériences suivantes, le jeûne est interrompu au 6ᵉ jour par addition au milieu de survie d'un mélange d'acides aminés ([4]).

L'évolution des fractions protéique et non protéique du liquide périviscéral est représentée dans les courbes des figures 3 et 4.

([3]) *Parasit.*, 36, 1944-1945, 211-218.

([4]) Glycocolle : 2,5 g; alanine : 2,5 g; acide glutamique : 2,5 g; tyrosine : 2,5 g; eau distillée qsp. 100 ml. Ajouter 50 ml de cette solution pour 1000 ml du milieu.

En ce qui concerne l'azote protéique, l'apport d'acides aminés permet une récupération rapide du taux des protéines, puisqu'au bout de six jours, cette récupération atteint 95 % du taux initial.

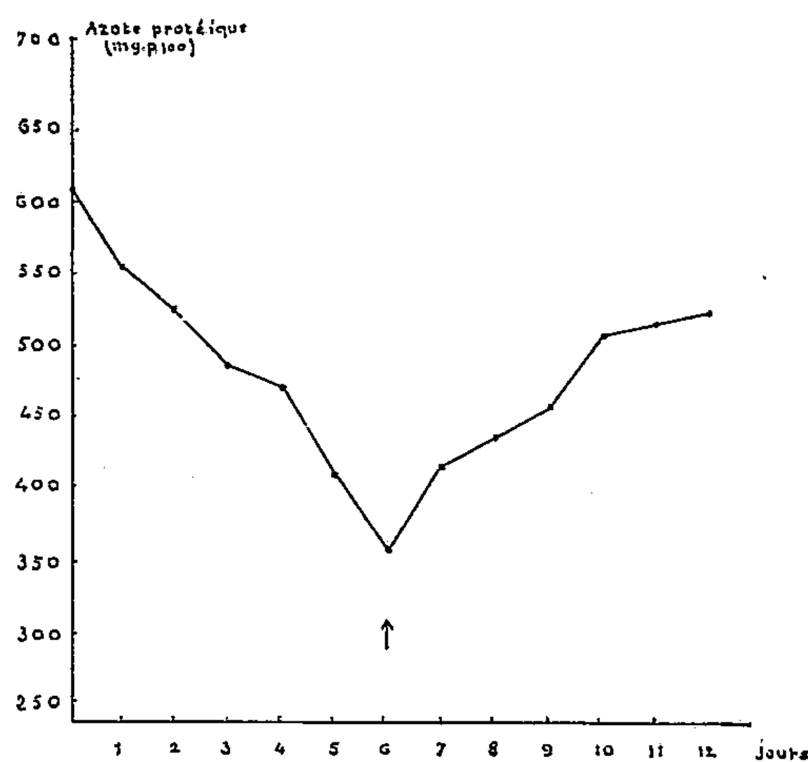


Fig. 3.

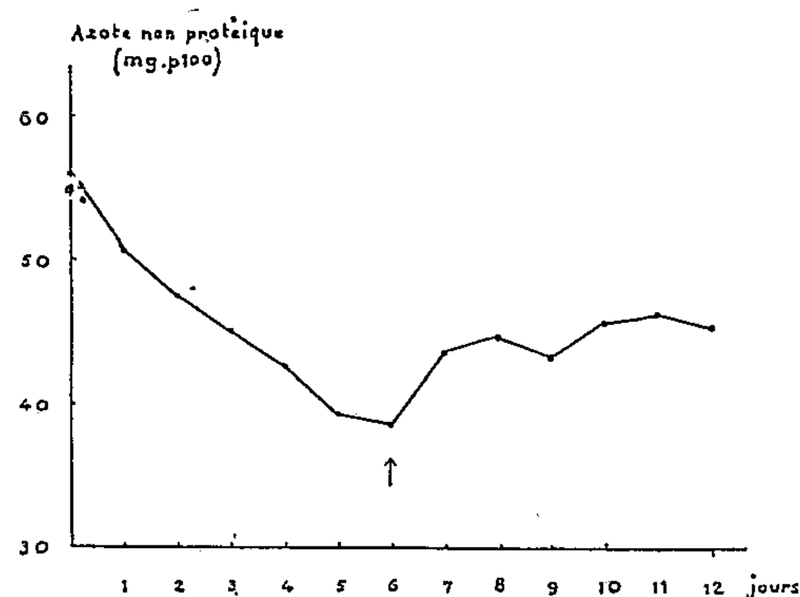


Fig. 4.

La remontée de l'azote non protéique, rapide au cours des deux premiers jours, se ralentit assez vite et nous n'avons jamais observé une récupération totale alors que, dans le jeûne intégral, son taux final atteignait 109 % du taux initial. L'apport d'acides aminés a donc évité l'autolyse dont le signe humoral réside dans l'augmentation considérable de la fraction non protéique et a permis au parasite de restaurer l'équilibre azoté de son liquide périviscéral.

VIROLOGIE. — *Recherches sur un antagonisme entre le sarcome de Rous et la malaria aviaire.* Note (*) de MM. **Pierre Baranger** et **Mary K. Filer**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Il existe un antagonisme entre la malaria aviaire et le sarcome de Rous; le développement de l'affection cancéreuse est retardé chez les animaux impaludés.

Différentes observations tendant à montrer que les européens qui ont séjourné longtemps dans les pays à malaria endémique et qui ont pris régulièrement de la quinine semblaient moins sujets aux affections cancéreuses, nous ont suggéré cette série d'expériences afin de vérifier s'il existait un antagonisme entre la malaria et le cancer.

L'animal de laboratoire choisi est le poulet qui peut être facilement infecté soit avec *plasmodium gallinaceum*, soit avec le sarcome de Rous. On sait que

(*) Séance du 10 mai 1954.

cette dernière maladie est particulièrement sévère et qu'il est très difficile d'en arrêter le développement, si ce n'est avec des substances cytotoxiques telles que la colchicine, la triéthylène-mélamine, les moutardes à l'azote, etc. ([1]).

On peut raisonnablement penser qu'un produit capable d'inhiber le développement du sarcome de Rous sans être cytotoxique posséderait une action antivirale en même temps qu'anticancéreuse.

La présente Note rapporte les résultats obtenus dans les infections mixtes : malaria et sarcome de Rous, sans aucun traitement antipaludique. Une prochaine publication rendra compte des résultats des essais en cours sur l'action possible des remèdes antipaludiques sur les infections mixtes ou sur le seul sarcome.

Les animaux sont infectés avec *p. gallinaceum* par injection intraveineuse dans la jugulaire de 22 ou de 44 millions de parasites prélevés sur un animal hautement impaludé. Dans ces conditions et en l'absence de traitement antipaludique les oiseaux en expérience meurent entre le 13e et le 15e jour avec une parasitémie maximum entre le 5e et le 7e jour (selon le nombre de parasites infectants).

La technique adoptée pour l'infection expérimentale avec le sarcome de Rous est une de celles décrites par Löis Dickinson et Mildred J. Thompson ([1]). Nous avons choisi la technique la plus rapide mise au point par les auteurs et capable de donner une réponse avant la mort des animaux du fait de la malaria ([2]). L'infection cancéreuse est obtenue à partir du foie d'un animal mourant d'un sarcome de Rous généralisé. Un foie est broyé ([3]) avec du sable dans 10 cm³ de bouillon Lemco, la suspension est centrifugée 15 mn à 2000 t/mn et le liquide surnageant injecté à la dose de 0,25 cm³ sous la peau recouvrant le péritoine.

Dans ces conditions et en opérant sur des poulets mâles de 4 jours, de même race : Leghorn noir croisé avec Rhode Island, une infection cancéreuse standard se développe rapidement, se généralise et entraîne régulièrement la mort des animaux. Ceux-çi sont sacrifiés le onzième jour et l'on examine la membrane pariétale du péritoine dans la région de l'injection infectante. Les lésions sont notées comme suit

Néant	0
Très peu	1
Peu	2
Nombreuses sans métastases	3
Nombreuses avec métastases	4

([1]) Löis Dickinson et Mildred J. Thompson, *Brit. J. Pharm. Chemother.*, 7; n° 2, 1954,

([2]) Une technique moins rapide dans laquelle l'infection paludéenne est obtenue par injection de sporozoïtes et l'infection cancéreuse par injection intrapéritonéale de virus du sarcome de Rous montre pareillement l'existence d'un antagonisme entre les deux maladies.

([3]) La souche de sarcome de Rous nous a été fournie par M. C. E. Coulthard; Boots Pure Drug Co Ltd. Nottingham.

Les résultats obtenus dans deux séries d'expériences sont les suivants.

	Expérience n° 1. Infection avec 22 millions de parasites.			Expérience n° 2. Infection avec 44 millions de parasites.		
	Lésions.	Moyenne.	Métastases.	Lésions.	Moyenne.	Métastases.
Avec malaria	2-2-2-2-2 3-3-3 Lot de 12 : 4 morts prématurés	2,3	0	1-1 2-2-2-2-2-2 3-3-3-3-3-3-3 Lot de 15	2,3	0
Témoins sans malaria	2-2 3-3 4-4-4-4-4-4-4 Lot de 12 : un mort prématuré	3,4	7	2 3-3-3-3-3-3-3-3 4-4-4-4-4-4 Lot de 15	3,3	6

Conclusion. — Les deux séries d'expériences donnent des résultats cohérents. L'infection paludique surajoutée inhibe les développements de l'infection cancéreuse.

Aucun des animaux impaludés ne présente de généralisations cancéreuses à l'inverse des témoins dont 50 % sont le 11e jour remplis de métastases.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Isolement chez l'Homme, au cours de syndromes infectieux allant de l'exanthème simple à l'encéphalo-myocardite, d'un agent virulent à la limite du groupe des rickettsies.* Note de MM. **Paul Giroud** et **Jean Jadin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il a été isolé de l'Homme, au cours de maladies exanthématiques, de réactions méningées, d'encéphalo-myocardites s'accompagnant de péricardite *avec épanchement*, un élément virulent arrondi de 200 à 500 mμ dont le parasitisme est celui des rickettsies et qui, par sa taille et son pouvoir antigénique, doit être rangé à côté des rickettsies dans le groupe où est située la psittacose.

Dans des Notes antérieures, l'un de nous et ses collaborateurs [1] a déjà montré l'existence de réactions sérologiques positives chez l'Homme et les animaux domestiques avec un agent du groupe de la psittacose.

Le comportement particulier de l'antigène boutonneux, dans ces cas, nous a permis de reprendre l'étude épidémiologique des affections répondant à cet antigène et d'envisager les possibilités d'isolement de souches.

---

(1) P. Giroud, P. Le Gac, F. Roger et N. Dartois, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1576; P. Giroud, F. Roger et N. Dartois, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 419; P. Giroud, F. Roger, N. Dartois, A. Capelin et J. Bierdermann, *Soc. Path. Exot.*, 47, 1954, p. 44; P. Giroud, F. Roger, N. Dartois et P. Vouilloux, *Soc. Path. Exot.*, 47, 1954, p. 46; P. Giroud et A. Thévenard, *Bull. et Mém. Soc. Méd. des Hôpitaux Paris*, 70, nos 9-10, 1954, p. 314.

De tels syndromes furent démontrés non seulement en France mais en Afrique et, tout particulièrement en Afrique Équatoriale Française (Oubangui) où cette étude avait débuté, puis dans les Territoires du Tchad. Cette localisation territoriale est due au fait que c'est là seulement qu'on les a cherchés.

La Province du Kivu, au Congo Belge, paraissait toute indiquée pour tenter des isolements car nous venions d'avoir des résultats positifs avec un antigène du groupe de la psittacose pour des sérums ayant répondu à l'antigène boutonneux. D'autre part, nous pouvions y bénéficier de l'aide de l'IRSAC (Institut pour la Recherche Scientifique en Afrique Centrale) et le Laboratoire Médical de Bukavu très bien équipé permettait de telles recherches.

Les syndromes étudiés représentaient : des maladies éruptives de l'enfant car, dans ce pays comme dans beaucoup d'autres, un même enfant pouvait faire plusieurs « rougeoles », des réactions méningées, fébriles ou non, évoluant aussi chez des adultes qui présentaient souvent une leucopénie. Ces derniers sujets, et ceux présentant une affection majeure s'accompagnant de syndromes encéphalitiques avec œdème de la papille uni ou bilatéral, avaient un liquide céphalo-rachidien contenant de 0 à 200 éléments par millimètre cube, une modification légère de la teneur en sucre et en albumine, une diminution ou une abolition des réflexes tendineux et surtout, la présence très fréquente d'une péricardite avec liquide.

Les frottis d'organes comme le cerveau nous ont montré la présence de corps élémentaires colorés en rouge rubis ou en bleu au Macchiavello. Cette constatation ne faisait que confirmer nos tests sérologiques antérieurs.

Nos essais d'isolement ont porté non seulement sur des prélèvements effectués sur des Européens mais aussi sur des Africains. Ils ont été faits aux dépens du sang des premiers jours de la maladie et, en cas de décès, aux dépens de l'encéphale et de ganglions. La culture sur œuf nous ayant tout d'abord donné des déboires, nous avons cherché l'adaptation de ce germe à la Souris. Voici nos constatations : les souriceaux de quelques jours à une ou deux semaines présentent, après inoculation péritonéale, du tremblement, voire des paralysies et meurent en quelques jours. L'évolution est beaucoup plus lente chez des souris adultes sensibles. Lorsque l'évolution a été lente, on constate toujours une congestion de l'encéphale, une rate minuscule, une teinte légèrement jaune de la peau. Il s'agit évidemment d'un élément qui touche divers organes. Aussi, pour éliminer une spécificité trop grande de son attraction à un système, avons-nous fait des passages de mélange d'organes. A la suite de ces passages, on constate quelques points d'hépatisation pulmonaire; on peut déjà y mettre en évidence des corps élémentaires. On tente alors l'adaptation pulmonaire par inoculation nasale dans une boîte en dépression contrôlée par

des rayons ultraviolets et une filtration. Suivant les souches envisagées, après plus ou moins de passages, on obtient une hépatisation pulmonaire et une culture pure d'un élément se comportant comme l'agent de la psittacose et ayant, dans certaines conditions, la même morphologie que *Rickettsia conjonctivæ bovis*, *Rickettsia canis* ou même *Neo-Rickettsia helminthica* qui, comme nous l'avons signalé au Congrès International de Microbiologie à Rome, en 1953, ressemble fort aux éléments de la psittacose. Il s'agit de petits éléments arrondis, le plus souvent variant entre 200 et 500 mμ, colorés en rouge rubis au Macchiavello ou en bleu, apparaissant à l'intérieur ou en surface des cellules histiocytaires, des polynucléaires ou d'autres cellules. Ces éléments peuvent indicutablement parasiter les noyaux comme les agents du groupe boutonneux (*Rickettsia conori* ou *Rickettsia rickettsi*) ou ceux de la Fluviale du Japon (*Rickettsia orientalis*). Mais on ne voit pas d'éléments bacilliformes vrais. Ce parasitisme intranucléaire est particulièrement net au Macchiavello. Avant cette phase d'adaptation, au lieu de constater des cellules bourrées de grains arrondis, on voit des cellules dont le protoplasme ou le noyau sont perforés en plusieurs points comme à l'emporte-pièce. Lorsque la souche est adaptée, l'évolution de la pneumonie se fait en trois ou quatre jours.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Minéralogie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Emmanuel de Margerie*.

En première ligne	M. **Jean Piveteau**.
En deuxième ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique*....	MM. **Camille Arambourg**. **André Demay**. **Jean Orcel**. **Pierre Pruvost**. **Jean Wyart**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

Sur la proposition du Comité national de Géodésie et Géophysique, la délégation française à l'Assemblée générale que l'Union Géodésique et Géophysique internationale doit tenir à Rome, du 13 au 25 septembre 1954, est ainsi constituée :

Section de Géodésie : MM. **Albert Pérard**, **Pierre Lejay**, **Georges Poivilliers**, **André Danjon**, Membres de l'Académie; **Bernard Decaux**, **Jean Goguel**, **Louis Hurault**, **Pierre Jacquinet**, **Georges Laclavère**, **Jean-Jacques Levallois**, **Nicolas Stoyko**, **Pierre Tardi**, **Jean Vignal**.

Section de Seismologie et de Physique de l'intérieur de la Terre : M[me] **Henri Labrouste**, MM. **Gaston Grenet**, **Léon Migaux**, **Jean Rösch**, **Jean-Pierre Rothé**.

Section de Météorologie : MM. **Jean Bessemoulin**, **Henri Dessens**, **Paul Queney**, **Jean Roulleau**, **Étienne Vassy**, **André Viaud**.

Section de Magnétisme et Électricité terrestres : MM. **Daniel Barbier**, **René Bernard**, **Robert Bureau**, **Louis Cagniard**, **Jean Coulomb**, **Irénée Poncet**, **Émile Thellier**.

Section d'Océanographie physique : MM. **Louis Fage**, Membre de l'Académie, **Jules Rouch**, Correspondant; **Jacques Bourcart**, **Léon Damiani**, **André Gougenheim**, **André Julien**, **Yves Le Grand**.

Section de Volcanologie : MM. **Louis Babrabé**, **Bernard Gèze**, **Louis Glangeaud**, **Jean Jung**.

Section d'Hydrologie scientifique : MM. **Jean Aubert**, **Pierre Koch**, **Maurice Pardé**, **Henri Schoeller**, **Louis Serra**, **Pierre Urbain**.

L'ensemble de la délégation sera placé sous la présidence du Président du Comité national français de Géodésie et Géophysique, M. **Pierre Lejay**.

Sur la proposition du Comité national de Radioélectricité scientifique, la délégation de la France à l'Assemblée générale que l'**Union Radioscientifique internationale** doit tenir à La Haye, du 23 août au 2 septembre 1954, est ainsi constituée :

MM. **Pierre Lejay**, Membre de l'Académie; **Paul Abadie**, **André Angot**, **André Blanc-Lapierre**, **Robert Bureau**, **Henri Chireix**, **Pierre David**, **Bernard Decaux**, **Jean-François Denisse**, **Georges Foldès**, **Pierre Grivet**, **Pierre Halley**, **Marius Laffineur**, **Pierre Lapostolle**, **Gérard Lehmann**, **Dimitri Lepechinsky**, **Jean Lochard**, **Jean Ortusi**, **Édouard Picault**, **Pierre Revirieux**, **Roger Rigal**, **René Rivault**, **Louis Robin**, **Étienne Vassy**, **Jean Voge**.

La séance est levée à 17 h 30 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 22 mars 1954.)

Note présentée le même jour, de MM. *Henry Gault* et *Jacques Gilbert*, Sur l'alcool et l'aldéhyde *p*-benzyl-benzyliques :

Page 1327, 6e ligne, *au lieu de* *p*-benzyl-benzylique *p*-benzyl-benzoïque, *lire* *p*-benzyl-benzylique (*p*-benzyl-benzoïque).

Note présentée le même jour, de M. *Raymond-Hamet*, A quel type d'alcaloïdes la raubasine appartient-elle ? :

Page 1339, 2e ligne de la légende de la figure 3, *après les termes* Corynanthéine (pure de Karrer), *ajouter* (Solution alcoolique).

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1954.

(*Suite et fin.*)

Climatologie de l'Inlandsis groenlandais, par L.-M. CARLES. Extrait de *La Presse thermale et climatique*, nos 3 et 4, 1953. Paris, L'Expansion scientifique française; 1 fasc. 21 cm.

Extraits du *Bulletin d'information du Comité central d'océanographie et d'études des côtes*. Vol. II, 1953 : *Les récents travaux bathymétriques français dans l'Océan antarctique*, par A. G. Vol. VII, 1953 : *Nouveaux enregistrements de marée en terre Adélie*, par BERTRAND IMBERT; 2 fasc. polycopiés 27 cm.

Expédition antarctique en terre Adélie 1950-1952. *Note ornithologique* no 7 : *Notes sur les oiseaux de la terre Adélie* (*Pétrels et Skuas*), par JEAN CENDRON, in *L'Oiseau* et *R. F. O.* Vol. V, XXIII, 1953. *Note ornithologique* no 8 : *Formation des couples. Ponte et incubation chez le manchot empereur*, par JEAN PRÉVOST. *Note ornithologique* no 9 : *Notes sur la reproduction du fulmar antarctique.* Fulmarus glacialoïdes (*A. Smith*), par JEAN PRÉVOST; 3 fasc. 25 cm.

La sgommatura della seta, par ALESSANDRO VENEROSO. Estratto dagli *Annali della Sperimentazione Agraria* (nuovo serie). Roma, 1954; 1 fasc. 24,5 cm.

Renal clearance of Dextran as a measure of glomerular permeability, by GUMAR WALLENIUS. Uppsala, Almquist and Wiksells boktryckeri AB, 1954; 1 fasc. 22,5 cm.

Essai de la carte hydrologique provisoire de la plaine d'Urfa-Haran Vilayet d'Urfa, au 1/100 000e, par HUGO FOURNIER ; 1 planche 73 cm × 83,5 cm.

Essai de la carte hydrologique provisoire de la région nord et sud de Nidge Vilayet de Nigde, au 1/100 000e, par HUGO FOURNIER; 1 planche 80,5 cm × 113 cm.

Essai de la carte hydrologique provisoire de la plaine de Kiziltepe-Derbesiye Vilayet de Mardin, au 1/100 000e, par HUGO FOURNIER; 1 planche 84,5 cm × 52 cm.

Essai de la carte hydrologique provisoire de la plaine d'Egret-Altintas (*Vilayets d'Afyon-Karahisar et de Kütahye*, au 1/50 000e, par HUGO FOURNIER et TH. HÜGHI; 1 planche 76 cm × 68 cm.

Mouvement européen. *Le pool vert*, par PIERRE DE FELICE. Paris, Organisation française du mouvement européen et La Compagnie européenne de la jeunesse, 1954 ; 1 fasc. 21 cm.

Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais. Études géologiques pour l'Atlas de topographie souterraine publiées par le Service géologique des H. B. N. P. C. I. *Flore fossile*. Premier fascicule. *Contribution à l'étude des Marioptéridées. Les marioptéris du nord de la France* et *Planches* I *à* LXXVIII, par PAULE DANZÉ-CORSIN. Lille, Imprimerie Douriez-Bataille, 1953; 2 vol. 32 cm.

Les asymétries faciales, par PIERRE A. VASSAL. Communication faite à la *Société de pathologie comparée*, le 10 novembre 1953. Extrait de *La Revue de pathologie générale et comparée*, n° 653, décembre 1953. Paris, Pacomby, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Office de l'expérimentation et de la vulgarisation agricoles de Tunisie. *Flore analytique et synoptique de la Tunisie*, par A. CUÉNOD. *Cryptogames vasculaires, Gymnospermes et Monocotylédones*, en collaboration avec G. POTTIER-ALAPETITE et A. LABBÉ. Tunis, Imprimerie S.E.F.A.N., 1954; 1 vol. 24 cm.

Prodrome à une flore mycologique de Madagascar et dépendances, publié sous la direction de ROGER HEIM avec le concours de l'ACADÉMIE DES SCIENCES et du GOUVERNEMENT GÉNÉRAL de Madagascar et dépendances. IV. *Les dyscomycètes de Madagascar*, par MARCELLE LE GAL. Paris, 1953; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. R. Heim).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 MAI 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **HENRI VILLAT** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage consacré au *Jubilé scientifique de* M. **DIMITRI P. RIABOUCHINSKY** : *Mémoires sur la Mécanique des fluides, offerts par ses amis, ses collègues et ses anciens élèves le* 8 *mai* 1954, dont il a écrit la *Préface*.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Minéralogie, en remplacement de M. *Emmanuel de Margerie*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.	3e tour.
Nombre de votants	64.	65.	64.
	Nombre de suffrages		
M. Jean Piveteau	17	21	25
M. Pierre Pruvost	16	23	28
M. Camille Arambourg	15	16	10
M. Jean Wyart	11	5	1
M. André Demay	5		

Aucun candidat n'ayant obtenu la majorité absolue, il est procédé, conformément au règlement, au scrutin de ballottage entre les deux candidats qui n'en ont point deux autres supérieurs en suffrages, MM. Pierre Pruvost et Jean Piveteau. Ce scrutin donne les résultats suivants, le nombre des votants étant 65 :

	Nombre de suffrages
M. Pierre Pruvost	33
M. Jean Piveteau	30
Bulletin blanc	1
Bulletin nul	1

M. **Pierre Pruvost**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la *Chaire d'Agriculture, Biologie végétale et Production agricole,* vacante au Conservatoire national des arts et métiers.

(Renvoi aux Sections de Botanique et d'Économie rurale.)

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° R. C. Evans. *Chimie et structure cristalline.* Traduit par J. Bardolle.

2° Horace Chauvet. *François Arago, la plus noble figure des années* 1830 *à* 1848. *Son apostolat scientifique, son culte mystique de la démocratie.*

3° *Les Amis de François Arago.*

4° *A propos des biographies de Lavoisier,* par A. Birembaut.

5° Territoire du Cameroun. *Bulletin du Service des Mines,* n° 1.

6° Palais de la Découverte. *Conférences.* Série A, n°s 191, 192; Série D, n°s 26, 27.

7° *La troisième Conférence internationale pour la protection de la Faune et de la Flore en Afrique,* par Jean-Paul Harroy.

8° *El origen de los circos lunares,* por Sixto Ocampo.

ALGÈBRE. — *Sur la caractérisation des groupes par leurs équivalences simplifiables.* Note (*) de M. **Gabriel Thierrin**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Nous montrons qu'une condition nécessaire et suffisante pour qu'un semi-groupe soit un groupe est que ses équivalences simplifiables à droite soient régulières à droite.

(*) Séance du 3 mai 1954.

Nous nous proposons d'établir le théorème suivant qui donne une caractérisation des groupes au moyen de leurs équivalences simplifiables :

Théorème. — *Pour qu'un semi-groupe* S *soit un groupe, il faut et il suffit que ses équivalences simplifiables à droite soient régulières à droite.*

On sait que la condition est nécessaire. Montrons qu'elle est suffisante. Pour cela, établissons d'abord que le semi-groupe S est globalement idempotent, c'est-à-dire que l'on a $S^2 = S$. En effet, si nous supposons $S^2 \subset S$, l'ensemble $S - S^2$ n'est pas vide. Soit $p \in \{S - S^2\}$ et posons $S^* = S - \{p, p^2\}$. Considérons alors dans S l'équivalence φ définie de la manière suivante. Si $x \in S^*$, nous avons

$$x \equiv y \quad (\varphi) \qquad \text{si et seulement si} \quad x = y,$$

tandis que

$$p \equiv p^2 \quad (\varphi).$$

Autrement dit, à part la classe $\{p, p^2\}$, toutes les autres classes $\bmod \varphi$ ne contiennent qu'un élément. L'équivalence φ est simplifiable à droite. En effet, soit

$$ax \equiv bx \quad (\varphi).$$

Si $ax \in S^*$, nous avons $ax = bx$ et, puisque S est un semi-groupe, $a = b$. Si $ax \in \{p, p^2\}$, nous avons $ax = p^2 = bx$, et donc $a = b$. Par conséquent, l'équivalence φ, étant simplifiable à droite, est, d'après l'hypothèse, régulière à droite. De

$$p \equiv p^2 \quad (\varphi),$$

suit alors

$$p^2 \equiv p^3 \quad (\varphi)$$

et donc $p^2 = p^3$, c'est-à-dire $p = p^2$, ce qui est impossible. Par conséquent, $S = S^2$.

Soit ensuite a un élément quelconque de S et considérons l'équivalence [1] Ω_a définie par

$$x \equiv y \quad (\Omega_a) \qquad \text{si et seulement si} \quad x \mathbin{.\cdot} a = y \mathbin{.\cdot} a.$$

L'équivalence Ω_a est simplifiable à droite. En effet, soit

$xz \equiv yz(\Omega_a)$, c'est-à-dire $xz \mathbin{.\cdot} a = yz \mathbin{.\cdot} a$. Si $xz \mathbin{.\cdot} a \neq \emptyset$, il existe un élément t tel que l'on ait $xz = at = yz$. D'où $x = y$. Si $xz \mathbin{.\cdot} a = \emptyset$, désignons par V_a l'ensemble des éléments v de S tels que $v \mathbin{.\cdot} a = \emptyset$. Cet ensemble V_a est évidemment une classe $\bmod \Omega_a$. D'autre part, la relation $rs \in V_a$ entraîne $r \in V_a$. En effet, si $r \notin V_a$, il existe r' tel que $r = ar'$. D'où $rs = ar's$, c'est-à-dire $rs \mathbin{.\cdot} a \neq \emptyset$, contre $rs \in V_a$. Par conséquent, les relations

$$xz \mathbin{.\cdot} a = yz \mathbin{.\cdot} a = \emptyset$$

entraînent $xz \in V_a$, $yz \in V_a$, et donc $x \in V_a$, $y \in V_a$, c'est-à-dire

$$x \mathbin{.\cdot} a = y \mathbin{.\cdot} a = \emptyset.$$

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1723.

L'équivalence Ω_a est donc simplifiable à droite. De l'hypothèse il suit alors qu'elle est régulière à droite.

Montrons ensuite que S contient un élément neutre. L'élément a n'appartient pas à V_a. En effet, si $a \in V_a$, l'ensemble V_a ne contient alors que l'élément a. Car si $a \neq a_1 \in V_a$, nous avons

$$a \equiv a_1 \quad (\Omega_a),$$

d'où

$$ax \equiv a_1 x \quad (\Omega_a),$$

c'est-à-dire

$$ax \cdot\!\cdot\, a = a_1 x \cdot\!\cdot\, a.$$

Or $x \in ax \cdot\!\cdot\, a$. Donc $x \in a_1 x \cdot\!\cdot\, a$, c'est-à-dire $ax = a_1 x$, $a = a_1$, ce qui est impossible. D'autre part, S étant globalement idempotent, nous avons $a = b_1 b_2$ et $b_1 \in V_a$. Par conséquent $b_1 = a$ et $a = ab_2$, c'est-à-dire $a \notin V_a$, ce qui est en contradiction avec l'hypothèse $a \in V_a$. Donc l'élément a ne peut appartenir à V_a et il existe e tel que $a = ae$. S étant un semi-groupe, l'élément e est élément neutre de S.

L'élément e n'appartient pas à V_a. En effet, supposons que l'on ait $e \in V_a$. Alors $e \in V_{a^2}$, car si $e \notin V_{a^2}$, nous avons $e = a^2 y$ et donc $e \notin V_a$. D'autre part, l'élément a ne peut appartenir à V_{a^2}, car si $a \in V_{a^2}$ nous avons, puisque V_{a^2} est une classe mod Ω_{a^2}

$$e \equiv a \quad (\Omega_{a^2})$$

et comme Ω_{a^2} est simplifiable à droite, donc régulière à droite

$$a \equiv a^2 \quad (\Omega_{a^2}).$$

Mais $a^2 \notin V_{a^2}$. Donc $a \notin V_{a^2}$, contre l'hypothèse. Par conséquent, puisque $a \notin V_{a^2}$, il existe r tel que $a = a^2 r$ et $e = ar$, c'est-à-dire $e \notin V_a$, en contradiction avec l'hypothèse $e \in V_a$.

L'élément a étant quelconque, la relation $e \notin V_a$ entraîne pour tout $a \in S$ l'existence d'un élément $\bar{a}$ tel que l'on ait $a\bar{a} = e$. Donc S est un groupe.

On démontre d'une manière analogue le théorème symétrique.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Métrique kaehlérienne et domaines d'holomorphie.*
Note de M. **Hans Grauert**, présentée par M. Jacques Hadamard

Une variété kaehlérienne holomorphe-convexe admet une métrique kaehlérienne complète. Pour certains types de variétés étalées dans l'espace numérique complexe C^n la réciproque est vraie.

1. Théorème 1. — *Soit* M *une variété analytique-complexe, non compacte, réunion dénombrable de compacts. Alors* M *admet une métrique hermitienne*

complète (¹). *Si de plus* M *est holomorphe-convexe* (²) *et admet une métrique kaehlérienne,* M *admet une métrique kaehlérienne complète.*

On établit la seconde partie du théorème à l'aide d'une suite de fonctions f_m holomorphes dans M, et choisies de manière que $\sum_m f_m \bar{f}_m = U$ converge uniformément sur tout compact et que la métrique $h^*_{j\bar{k}} = h_{j\bar{k}} + (\partial^2 U / \partial z_j \partial \bar{z}_k)$ soit complète ($h_{j\bar{k}}$ désignant la métrique kaehlérienne donnée).

Nous allons maintenant examiner si, réciproquement, une variété kaehlérienne complète M est holomorphe-convexe. On peut montrer que ce n'est pas toujours le cas (*cf.* théorème 2), mais qu'il en est ainsi pour certains types de domaines M de l'espace C^n dont la frontière est de dimension (réelle) $2n - 1$ (*cf.* théorème 5).

2. Dans le cas où M est un domaine de Reinhardt, c'est-à-dire un domaine de C^n qui admet le groupe d'automorphismes $z_k \to z_k e^{i\theta_k}$ ($k = 1, \ldots, n$; θ_k réels), on obtient le résultat suivant :

THÉORÈME 2. — *Pour qu'un domaine de Reinhardt admette une métrique kaehlérienne complète, il faut et il suffit qu'il soit holomorphe-convexe ou se déduise d'un tel domaine en enlevant certains plans de coordonnées dont chacun a la forme* $z_{i_1} = 0, \ldots, z_{i_s} = 0$ $(2 \leqq s \leqq n)$.

Par exemple, $C^2 - \{0\}$ admet une métrique kaehlérienne complète (mais n'est pas holomorphe-convexe).

3. Pour traiter des cas plus généraux nous nous appuyons sur une propriété caractéristique des métriques kaehlériennes :

THÉORÈME 3. — *Pour qu'une métrique hermitienne dans* M *soit kaehlérienne, il faut et il suffit que tout sous-ensemble analytique de dimension complexe un soit une surface minima pour la métrique* (³).

Soit maintenant $F(t)$ $(0 \leqq t \leqq 1)$ une famille de surfaces analytiques qui est définie par une famille continue d'applications holomorphes $z_i = f_i(\xi, t)$ $(i = 1, \ldots, n)$ du disque-unité $|\xi| \leqq 1$ dans l'adhérence $\overline{G}$ d'un domaine G de C^n. Supposons que le point $[f_i(\xi, t)]$ soit dans G pour $0 \leqq t < 1$, et pour $t = 1$, $|\xi| = 1$. On déduit du théorème 3 :

LEMME 1. — *Si* G *est muni d'une métrique kaehlérienne, l'aire (relative à cette métrique) de la surface* $F(t)$ *est, pour* $0 \leqq t < 1$, *bornée indépendamment de* t.

On peut montrer d'autre part le :

LEMME 2. — *Si* G *est muni d'une métrique hermitienne complète et si la sur-*

(¹) Rappelons qu'une métrique dans M est *complète* si, pour toute suite infinie de points $p_i \in M$ sans point d'accumulation dans M, la distance $d(p_i, q)$ à un point $q \in M$ tend vers l'infini.

(²) Rappelons que M est holomorphe-convexe si, pour tout compact $K \subset M$, l'ensemble des $p \in M$ tels que $|f(p)| \leqq \sup_{q \in K} |f(q)|$ pour toute f holomorphe dans M, est compact.

(³) *Cf.* K. KOMMEREL, *Math. Ann.*, 60, 1905, p. 548-596.

face F(1) *possède en commun avec la frontière de* G *un arc non réduit à un point, alors l'aire de la surface* F(*t*) *tend vers l'infini quand t tend vers un.*

Ces lemmes servent à prouver le :

THÉORÈME 4. — *Si un domaine de Hartogs* ([4]) *dans* C^2, *dont la frontière est deux fois différentiable et de dimension* (*réelle*) 3, *admet une métrique kaehlérienne complète, il est holomorphe-convexe* (c'est donc un *domaine d'holomorphie*).

4. Pour des domaines M plus généraux de C^n, dont la frontière est analytique-réelle et de dimension (réelle) $2n-1$, on procède par approximation par des domaines de Hartogs au voisinage de la frontière. On arrive ainsi à prouver que l'existence d'une métrique kaehlérienne complète dans M entraîne la pseudo-convexité ([5]). Or celle-ci, d'après un théorème de Oka ([6]), entraîne que M est holomorphe-convexe. En résumé :

THÉORÈME 5. — *Si un domaine* M *de* C^n *a pour frontière une variété analytique-réelle de dimension* (*réelle*) $2n-1$, *et admet une métrique kaehlérienne complète,* M *est holomorphe-convexe.*

GÉOMÉTRIE. — *Une extension d'un théorème de Clifford.*

Note de M. **PANAÏOTIS D. LADOPOULOS**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Généralisation pour les coniques d'un théorème de Clifford sur le point ou le cercle associé à un système de n droites.

4. *Définitions.* — Les définitions ci-après ainsi que les théorèmes subséquents se rapportent à la Géométrie euclidienne du plan.

Considérons un réseau de coniques. On symbolisera par (C_i) une des coniques de ce réseau; et par (C_{ij}) une conique du faisceau des coniques (C_i), (C_j). $\mathfrak{A}_{ij}$ symbolisera le quaterne de points d'intersection des coniques (C_i) et (C_j).

Nous appellons points associés d'un point M du plan par rapport à quatre coniques (C_i) $(i=1, 2, 3, 4)$, d'un même réseau, les trois points par lesquels passent les six coniques définies par le point M et par chacun des quaternes $\mathfrak{A}_{ij}$ $(i, j=1, 2, 3, 4, i\neq j)$ d'intersection des coniques (C_i) pris deux à deux.

([4]) *Cf.* BEHNKE-THULLEN, *Erg. der Math.*, 3, 1935; *voir* p. 35.

([5]) K. OKA, *Tôhoku Math. J.*, 49, 1942, p. 15-52; *voir* § 9.

([6]) *Loc. cit.* en ([5]). *Voir* aussi H. BREMERMANN, *Math. Ann.*, 128, 1954 (à paraître); NORGUET, *Sur les domaines d'holomorphie...* (Mémoire polycopié, 1953) et K. OKA, *Sur les fonctions analytiques de plusieurs variables*, IX (à paraître au *Jap. J. Math.*, 1954).

2. Théorème I. — *Si* (C_i) $(i=1, 2, 3, 4)$ *sont quatre coniques appartenant à un même réseau, les quartiques circulaires qui passent par les groupes des quaternes* $\mathfrak{A}_{ij}$, $\mathfrak{A}_{jk}$, $\mathfrak{A}_{ki}$ $(i, j, k=1, 2, 3, 4, i\neq j\neq k\neq i)$, *se coupent en dix points, groupés en un quaterne* $M_i (i=1, 2, 3, 4)$ *et en deux ternes associés respectivement aux points cycliques du plan par rapport à* (C_i).

Le quaterne M_i est appelé quaterne associé au système des quatre coniques (C_i) $(i=1, 2, 3, 4)$ du réseau.

Corollaire. — *Si* (C_i) $(i=1, 2, 3, 4)$ *sont quatre coniques appartenant à un même réseau, et* $(C_{ik})(C_{jk})(i, j, k=1, 2, 3, 4; i\neq j\neq k\neq i)$ *sont coniques du réseau passant par le quaterne associé aux coniques* (C_i), *on aura*

$$\text{angle}\,(C_{ik}, C_{jk}) = \text{angle}\,(C_i, C_j) \pmod{\pi}.$$

Théorème II. — *Les cinq quaternes de points associés à chacun des systèmes de quatre coniques qu'on peut déduire d'un système de cinq coniques appartenant à un même réseau, sont situés sur une quartique circulaire* (Q).

On dira que la quartique circulaire (Q) est associée au système des cinq coniques $(C_i)(i=1, 2, 3, 4, 5)$ appartenant à un réseau.

Pour démontrer ce théorème nous utilisons le lemme suivant, qui est une extension du lemme de Miquel.

Lemme. — *Si les groupes de quaternes* $(\mathfrak{A}_{12}, \mathfrak{A}_{23}, \mathfrak{A}'_{12}, \mathfrak{A}'_{23})$, $(\mathfrak{A}_{23}, \mathfrak{A}_{34}, \mathfrak{A}'_{23}, \mathfrak{A}'_{34})$, $(\mathfrak{A}_{34}, \mathfrak{A}_{41}, \mathfrak{A}'_{34}, \mathfrak{A}'_{41})$, $(\mathfrak{A}_{41}, \mathfrak{A}_{12}, \mathfrak{A}'_{41}, \mathfrak{A}'_{12})$, $(\mathfrak{A}_{12}, \mathfrak{A}_{23}, \mathfrak{A}_{34}, \mathfrak{A}_{41})$ *formés par les quaternes d'intersections des coniques* (C_1), (C_2), (C_3), (C_4), (C'_1), (C'_2), (C'_3), (C'_4), *appartenant au même réseau, sont situés sur des quartiques circulaires, il en sera de même pour le groupe de quaternes* $(\mathfrak{A}'_{12}, \mathfrak{A}'_{23}, \mathfrak{A}'_{34}, \mathfrak{A}'_{41})$.

Théorème III. — *Les six quartiques circulaires associées chacune à l'un des systèmes de cinq coniques qu'on peut déduire d'un système de six coniques appartenant à un même réseau, passent par un même quaterne de points; les sept quaternes obtenus de cette manière à partir d'un système de sept coniques appartenant à un même réseau sont situés sur une quartique circulaire* (Q), *et ainsi de suite.*

D'une manière tout à fait générale, à tout système de $2q$ coniques appartenant à un même réseau, on peut associer un quaterne de points et à tout système de $2q+1$ coniques appartenant à un même réseau, on peut associer une quartique circulaire de telle manière que :

1° Le quaterne de points associés à un système de S_{2k} de 2_k coniques est commun au $2k$ quartiques circulaires associées aux systèmes de $2k-1$ coniques déduits chacun du système S_{2k} en supprimant une conique;

2° La quartique circulaire associée à un système S_{2k+1} de $2k+1$ coniques, passe par les $2k+1$ quaternes des points associés aux systèmes de $2k$ coniques prélevés sur le système S_{2k+1}.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les variétés riemanniennes localement déformables d'un espace complet.* Note de Mlle **Simone Lemoine**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude d'une propriété des variétés V_{n-1}, à métriques définies positives, localement déformables dans l'espace de Riemann V_n complet où elles sont plongées; application au cas où cet espace V_n est à courbure constante.

1. Considérons un espace de Riemann V_n à n dimensions, complet au sens de H. Hopf et W. Rinow [1], à métrique partout définie positive, dans lequel est plongée une variété riemannienne V_{n-1}, à $n-1$ dimensions, elle-même complète pour la métrique induite. Dans l'étude que nous nous proposons de faire, il est nécessaire que V_{n-1} et V_n, ainsi que les fonctions réalisant l'immersion de V_{n-1} dans V_n, soient de classe de différentiation C^6 en général, bien que, dans certains cas particuliers, une classe moins élevée soit suffisante.

2. V_n étant une variété complète, chacune de ses géodésiques est de longueur infinie. Reprenons la notion de *ligne de partage* relative à un point d'une surface convexe, notion due à H. Poincaré [2] qui peut, d'après les propriétés des géodésiques des espaces complets étudiées par J. C. Whitehead [3] et S. B. Myers [4], être généralisée de la manière suivante : à tout point $x \in V_n$, faisons correspondre le domaine $\Delta(x)$ constitué par :

a. les points à l'infini, s'il en existe, de toute géodésique passant par x.

b. les points ξ tels que, G étant une géodésique passant par x et ξ, ce point ξ soit le premier point pour lequel la longueur de l'arc $x\xi$ de G cesse d'être égale à la *distance* de ξ à x dans V_n. Ce point ξ existe toujours si G est une géodésique fermée, ou asymptote à une courbe fermée.

De cette définition, il résulte que toute géodésique issue de x a au moins un point dans $\Delta(x)$ et que, par suite, quel que soit $x \in V_n$, $\Delta(x)$ n'est jamais vide. Ceci permet d'écrire

$$V_n = \Delta(x) \cup C_n;$$

C_n est une cellule ouverte de dimension n; $\Delta(x)$ est, au plus, de dimension $n-1$.

3. Parmi les V_{n-1} plongées dans V_n, considérons celles qui sont localement déformables [5], c'est-à-dire celles dont les courbures eulériennes ne peuvent être déterminées par les seuls procédés algébriques à partir des équations de Gauss-Codazzi et de leurs conditions de compatibilité. Les V_n contenant de telles V_{n-1} sont exceptionnelles, dès que n est supérieur à 3 : alors, il existe

---

(1) *Comment. Math. Helv.*, 3, 1931, p. 209-225.

(2) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 6, 1905, p. 237-274.

(3) *Ann. Math.*, 36, 1935, p. 679-704.

(4) *Duke Math. J.*, 1, 1935, p. 39-49; *Trans. Amer. Math. Soc.*, 71, 1951, p. 211-217.

(5) S. Lemoine, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 559.

nécessairement, en tout point de V_{n-1}, une sous-variété V_{n-3} de dimension au moins égale à $n-3$, dont toutes les courbures eulériennes sont identiquement nulles. Cette V_{n-3} est *totalement géodésique* dans V_n, et par conséquent, c'est aussi une variété complète qui possède une intersection non vide avec le domaine $\Delta(x)$ de V_n relatif à chacun de ses points.

4. Les conditions de déformabilité locale sont satisfaites pour certaines V_{n-1} de tout espace V_n localement euclidien et pour certaines V_3 des espaces riemanniens V_4 à courbure constante. Considérons les deux cas particuliers suivants :

a. Si V_4 est simplement connexe et à courbure constante positive, on sait que cet espace est homéomorphe à la sphère et le domaine $\Delta(x)$ relatif à tout point $x \in V_4$ se réduit à un seul point, l'antipode de x, d'où :

THÉORÈME. — *Dans la sphère à quatre dimensions, toute* V_3 *localement déformable et complète pour la métrique induite par son plongement, contient nécessairement l'antipode de chacun de ses points.*

Cette proposition a pour conséquence le

COROLLAIRE. — *Il n'existe pas de* V_3 *complète, localement déformable dans un hémisphère ouvert de la sphère à quatre dimensions.*

b. Si V_n est simplement connexe et à courbure partout négative ou nulle, on sait que cet espace est homéomorphe à l'espace numérique réel et ne contient pas de géodésique fermée; la longueur de tout arc de géodésique est égale à la distance de ses extrémités dans V_n. Il en résulte que $\Delta(x)$ est indépendant du point x envisagé et réduit aux seuls points à l'infini de V_n, d'où :

THÉORÈME. — *Dans un espace* V_n *à métrique définie positive, simplement connexe et soit localement euclidien* ($n > 3$), *soit localement hyperbolique* ($n = 4$), *toute* V_{n-1}, *localement déformable et complète pour la métrique induite par son plongement, possède nécessairement un domaine à l'infini.*

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Méthode pour classer les lubrifiants de coupe et pour caractériser leur efficacité.* Note (*) de M. **FÉLIX EUGÈNE**, présentée par M. Pierre Chevenard.

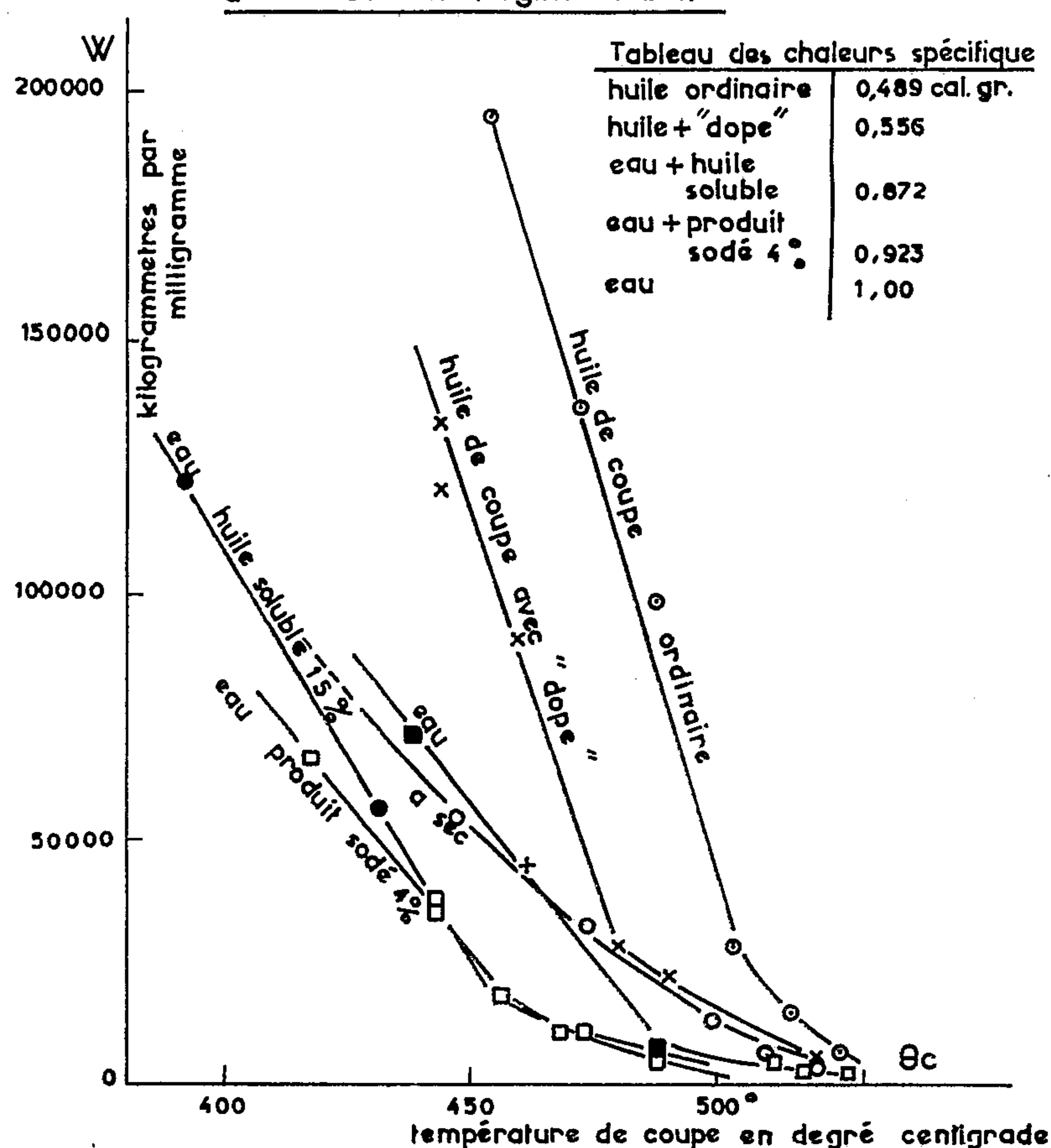
Dans un Mémoire antérieur (1), j'ai décrit une méthode pour déterminer la résistance à l'usure intrinsèque des outils en acier à coupe rapide, et pour étudier comment cette résistance varie avec la température de coupe dans les conditions de la pratique. Elle consiste à mesurer le travail de frottement copeau-outil nécessaire pour enlever, par abrasion, 1 mg de l'outil, pour différentes températures interfaciales moyennes correspondant à différentes vitesses de coupe. La présente Note décrit les résultats fournis par cette méthode, appliquée à *comparer les lubrifiants de coupe et à en caractériser l'efficacité.*

(*) Séance du 10 mai 1954.

(1) *Revue de Métallurgie*, 49, 1952, p. 267.

Dans mes essais, le métal usiné était un acier demi-dur, la profondeur de passe et l'avance étaient respectivement 5 et 0,4 mm, et l'outil, en acier à coupe rapide (C 0,75; Cr 4,5; W 18,5; Co 10; Va 1,5; Mo 1 %), était arrosé par le lubrifiant étudié. Les expériences ont porté sur cinq lubrifiants, dont la nature est indiquée sur la figure ci-jointe qui condense mes résultats.

Abrasion spécifique d'un outil en acier à coupe rapide
en fonction de la température de coupe
à sec ou en régime lubrifié



Voici les conclusions qu'on peut tirer des courbes qui représentent, en kilogrammètres par milligramme, l'énergie d'abrasion spécifique W en fonction de la température interfaciale moyenne.

1° La courbe (W, θ_c), qui caractérise l'efficacité du lubrifiant, comprend une droite inclinée vers le bas, reliée par un coude à un tronçon qui paraît admettre une asymptote horizontale.

2° Pour les cinq lubrifiants utilisés, l'inclinaison du tronçon rectiligne paraît en relation avec la chaleur spécifique du lubrifiant.

3° Pour chacun des lubrifiants aqueux, au delà d'une certaine température

de coupe propre à chacun d'eux, *l'abrasion en cratère de l'outil* est, toutes choses égales d'ailleurs, plus grande en régime lubrifié qu'en régime sec.

4° Un lubrifiant aqueux abaisse très sensiblement la température de coupe; mais pour atténuer l'usure de l'outil, son efficacité est nettement inférieure à celle d'une huile dite de « coupe ».

La méthode proposée paraît propre à étudier systématiquement le comportement des lubrifiants de coupe, au prix d'essais simples et peu coûteux. Par son principe même, qui consiste à mesurer l'abrasion spécifique et à la rapporter à la température de coupe, la méthode permet de confronter divers lubrifiants au moyen d'expériences dont les résultats sont, dans une large mesure, quasi indépendants de la passe, de l'avance et de la pente d'affûtage. En d'autres termes, la courbe (W, θ_c) conduit à préciser, pour chaque lubrifiant, de manière rationnelle, les meilleures conditions d'emploi dans les ateliers.

Mes recherches actuelles ont pour but d'étudier, par cette méthode, l'effet exercé sur les huiles de coupe par des additions commercialement appelées « dopes » et de préciser leur proportion optima.

RELATIVITÉ. — *Le champ électromagnétique singulier.*

Note de M. **Louis Mariot**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude algébrique. — Étude différentielle. — Notion de photon en relativité générale.

1. Les résultats algébriques suivants sont connus : ([1]) Dans la variété espace-temps V de la relativité générale de tenseur fondamental $g_{\alpha\beta}$ $(\alpha, \beta, \ldots, = 0, 1, 2, 3)$, soit un domaine occupé par un champ électromagnétique pur $F_{\lambda\mu}$ et soit $\tau_{\alpha\beta}$ le tenseur d'énergie de Maxwell associé. $\tau_{\alpha\beta}$ admet pour valeurs propres $k, k, -k, -k$ et ses vecteurs propres sont contenus dans deux 2-plans orthogonaux, l'un du genre temps, l'autre du genre espace.

Le champ est dit *singulier* si $F \wedge F = 0$, $F \wedge \star F = 0$. En repère orthonormé le vecteur d'espace champ électrique $\vec{E}$ est orthogonal au champ magnétique $\vec{H}$ et $|\vec{E}| = |\vec{H}|$.

Les valeurs propres de $\tau_{\alpha\beta}$ sont alors nulles. Les directions propres sont contenues dans un 3-plan propre tangent au cône isotrope. Il existe une seule direction propre isotrope.

A une symétrie près, il existe un repère orthonormé $(\vec{e}_\alpha)$ pour lequel les seules composantes non nulles du champ électromagnétique sont :

$$E_1 = P = F_{10}, \qquad H_2 = P = F_{31}.$$

([1]) Lichnérowicz, *Cours du Collège de France*, 1952-1953 (ronéotypé) dont nous prenons les notations; Ruse, *Proc. London Math. Soc.*, 41, 1936, p. 302-322.

La direction propre isotrope est alors définie par le vecteur $\vec{l} = \vec{e}_0 + \vec{e}_3$ et l'on a :

(1) $$\tau_{\alpha\beta} = P^2 l_\alpha l_\beta.$$

2. Le champ électromagnétique pur singulier envisagé dans la suite satisfait aux équations de Maxwell :

(2) $$\nabla_\alpha F^{\alpha\beta} = 0, \qquad \nabla_\alpha (\star F^{\alpha\beta}) = 0.$$

Nous établissons :

THÉORÈME. — *Les trajectoires des directions propres isotropes du champ électromagnétique singulier sont géodésiques de longueur nulle du ds^2.*

Le raisonnement s'effectue dans le repère mobile orthonormé $(\vec{e}_\alpha)$ et à l'aide des coefficients de Ricci $\gamma_{\alpha\beta\gamma}$ correspondants $(\gamma_{\alpha\beta\gamma} + \gamma_{\beta\alpha\gamma} = 0)$. En explicitant (2) dans ce formalisme, on obtient en particulier

$$l^\beta \nabla_\beta l^1 = 0, \qquad l^\beta \nabla_\beta l^2 = 0$$

et un calcul direct donne

$$l^\beta \nabla_\beta l^0 = l^\beta \nabla_\beta l^3 = \gamma_{300} + \gamma_{303} = a$$

Il en résulte l'égalité invariante

(3) $$l^\beta \nabla_\beta l^\alpha = a . l^\alpha$$

qui exprime que la direction de $\vec{l}$ se transporte par parallélisme. Des équations de conservation $\nabla_\alpha \tau^\alpha_\beta = 0$ il résulte

(4) $$\nabla_\alpha (P^2 l^\alpha) + a P^2 = 0.$$

Si l'on pose en repères privilégiés

$$b = \gamma_{011} + \gamma_{311} = \gamma_{022} + \gamma_{322},$$

il résulte des équations de Maxwell, les équations équivalentes, compte tenu de (4),

(5) $$\nabla_\alpha l^\alpha = a - 2b, \qquad l^\alpha \partial_\alpha P^2 + 2P^2(a - b) = 0,$$

(6) $$\nabla_\alpha (P^2 l^\alpha) + P^2 \nabla_\alpha l^\alpha = -2b . P^2.$$

3. Cette étude montre qu'un champ électromagnétique singulier peut s'interpréter comme un fluide de photons, de vecteur de vitesse $\vec{l}$, isotrope, tangent à une géodésique isotrope (rayon lumineux), et de densité P^2 (le vecteur $\vec{l}$ et le scalaire P^2 sont définis à un facteur près).

Il est intéressant de rapprocher de ce fluide de photons, les équations de conservation de la matière pure et du fluide hydrodynamique parfait. En particulier pour un fluide parfait de densité ρ et de pression p on a

(7) $$\nabla_\alpha (\rho u^\alpha) + p \nabla_\alpha u^\alpha = 0,$$

dont la forme rappelle (6).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la résolution des équations de la théorie des champs.* Note de M. **Guy Rideau**, présentée par M. Louis de Broglie.

On indique une méthode de résolution des équations de la théorie des champs en représentation de Fock permettant d'obtenir de façon directe les approximations successives de la méthode de Tamm-Dancoff.

Nous considérons un champ dont la fonction d'onde, en représentation d'interaction, vérifie l'équation :

$$(1)\qquad i\frac{\partial\Psi(\sigma)}{\partial\sigma_x}=\mathrm{H}(x)\Psi(\sigma),$$

σ, surface du genre espace, $\mathrm{H}(x)$, hamiltonien d'interaction. $\mathrm{H}(x)$ sera décomposé suivant $\mathrm{H}^+(x)+\mathrm{H}^0(x)+\mathrm{H}^-(x)$; $\mathrm{H}^+(x)$ se rapporte à la création d'une paire (ou d'une particule) du champ, $\mathrm{H}^0(x)$ conserve le nombre de paires (de particules), $\mathrm{H}^-(x)$ annihile une paire (une particule).

En nous plaçant dans une représentation de Fock, nous écrivons l'équation d'onde sous la forme [1]

$$(2)\qquad \begin{aligned}\mathrm{U}(n/\sigma)=\mathrm{U}(n/-\infty)&-i\int_{-\infty}^{\sigma}d\omega'\langle n\,|\,\mathrm{H}^-(x')\,|\,n+1\rangle\,\mathrm{U}(n+1/\sigma')\\&-i\int_{-\infty}^{\sigma}d\omega'\langle n\,|\,\mathrm{H}^0(x')\,|\,n\rangle\,\mathrm{U}(u/\sigma')\\&-i\int_{-\infty}^{\sigma}d\omega'\langle n\,|\,\mathrm{H}^+(x')\,|\,n-1\rangle\,\mathrm{U}(n-1/\sigma').\end{aligned}$$

$\mathrm{U}(n/\sigma)$ sont les composantes de la fonction d'onde suivant les vecteurs de base contenant n paires et que l'on note $|n\rangle(\langle n|$ pour le conjugué). La lettre n note symboliquement l'ensemble des paramètres définissant les particules et sa répétition indique une intégration sur ces paramètres (par exemple les positions).

Il est bien connu que les difficultés de résolution du système (2) d'équations intégrales enchaînées sont dues à la présence de $\mathrm{U}(n+1/\sigma)$ au second membre. Notre méthode va consister à introduire des quantités $\mathrm{V}(n/\sigma)$ fonctionnelles des $\mathrm{U}(n/\sigma)$ déterminées par un système d'équations intégrales échappant à un tel inconvénient. Nous poserons donc :

$$(3)\quad \mathrm{V}(n/\sigma)=\mathrm{U}(n/\sigma)+i\int d\omega_1\,d\omega'\langle n\,|\,\mathrm{G}(\sigma,\sigma_1)\,|\,n\rangle\,\eta(\sigma,\sigma')\langle n\,|\,\mathrm{H}^-(x')\,|\,n+1\rangle\,\mathrm{U}(n+1/\sigma')$$

en exigeant de plus : $\mathrm{V}(n/-\infty)=\mathrm{U}(n/-\infty)$. $\mathrm{G}(\sigma,\sigma')$ est une matrice diagonale pour le nombre des particules, $\eta(\sigma,\sigma')$ joue pour les surfaces σ le rôle de fonction de Heaviside : égale à 1 pour σ' antérieure à σ, à zéro dans le cas contraire.

(1) G. Jean, *Thèse*, Paris, 1953.

A partir de (3), nous exprimerons $U(n/\sigma)$ en fonction de $V(n/\sigma)$ et de $U(n+1/\sigma)$; de même nous pourrons exprimer $U(n-1/\sigma)$ en fonction de $V(n-1/\sigma)$, de $V(n/\sigma)$ et de $U(n+1/\sigma)$. Portant alors ces expressions dans (2), nous obtenons une relation ne contenant que $V(n-1/\sigma)$, $V(n/\sigma)$ et $U(n+1/\sigma)$. Une manière simple de se débarrasser de ce dernier est d'annuler identiquement son coefficient, ce qui donne une équation déterminant les éléments de matrice de $G(\sigma, \sigma')$, soit

$$(4)\quad \langle n \mid G(\sigma, \sigma') \mid n \rangle = \langle n \mid n \rangle \delta(\sigma, \sigma') - i\int d\omega_1 \eta(\sigma, \sigma_1) \langle n \mid H^0(x_1) \mid n \rangle \langle n \mid G(\sigma_1, \sigma') \mid n \rangle$$
$$- \int d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \eta(\sigma, \sigma_1) \langle n \mid H^+(x_1) \mid n-1 \rangle \langle n-1 \mid G(\sigma_1, \sigma_2) \mid n-1 \rangle$$
$$\times \eta(\sigma_2, \sigma_3) \langle n-1 \mid H^-(x_3) \mid n \rangle \langle n \mid G(\sigma_3, \sigma') \mid n \rangle$$

ou sous forme opératorielle :

$$(4')\quad G(\sigma, \sigma') = I\,\delta(\sigma, \sigma') - i\int d\omega_1 \eta(\sigma, \sigma_1)\, H^0(x_1)\, G(\sigma_1, \sigma')$$
$$- \int d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \eta(\sigma, \sigma_1) H^+(x_1) G(\sigma_1, \sigma_2) \eta(\sigma_2, \sigma_3) H^-(x_3) G(\sigma_3, \sigma'),$$

$G(\sigma, \sigma')$ ainsi définie, il reste pour les $V(n/\sigma)$ le système d'équations intégrales, ayant la forme demandée au départ :

$$(5)\quad V(n/\sigma) = V(n/-\infty) - i\int d\omega' \eta(\sigma, \sigma') \langle n \mid H^0(x') \mid n \rangle V(n/\sigma')$$
$$- i\int d\omega' \eta(\sigma, \sigma') \langle n \mid H^+(x') \mid n-1 \rangle V(n-1/\sigma')$$
$$- \int d\omega_1 d\omega_2 d\omega' \eta(\sigma, \sigma_1) \langle n \mid H^+(x_1) \mid n-1 \rangle$$
$$\times \langle n-1 \mid G(\sigma_1, \sigma_2) \mid n-1 \rangle \eta(\sigma_2, \sigma') \langle n-1 \mid H^-(x') \mid n \rangle V(n/\sigma').$$

Comme de plus il résulte des équations donnant $G(\sigma, \sigma')$ que l'opérateur $\int d\omega_1 \langle n \mid G(-\infty, \sigma_1) \mid n \rangle \eta(\sigma_1, \sigma') \langle n \mid H^-(x') \mid n+1 \rangle$ est identiquement nul, la condition $V(n/-\infty) = U(n/-\infty)$ est automatiquement satisfaite.

Pour simplifier notons $G^-(\sigma, \sigma')$ l'opérateur $\int d\omega_1 G(\sigma, \sigma_1) \eta(\sigma_1, \sigma') H^-(x')$ et considérons la relation déduite de (3)

$$(6)\quad (-i)^m \int d\omega_1 \ldots d\omega_m \left[\prod_0^{m-1} \langle n+j \mid G^-(\sigma_j, \sigma_{j+1}) \mid n+j+1 \rangle\right] U(n+m/\sigma_m)$$
$$- (-i)^{m+1} \int d\omega_1 \ldots d\omega_{m+1} \left[\prod_0^{m} \langle n+j \mid G^-(\sigma_j, \sigma_{j+1}) \mid n+j+1 \rangle\right] U(n+m+1/\sigma_{m+1})$$
$$= (-i)^m \int d\omega_1 \ldots d\omega_m \left[\prod_0^{m-1} \langle n+j \mid G^-(\sigma_j, \sigma_{j+1}) \mid n+j+1 \rangle\right] V(n+m/\sigma_m).$$

Si la série ayant pour terme général la quantité du second membre est convergente, nous pouvons ajouter les relations (6) obtenues en faisant successivement $m = 0, 1, 2, 3, \ldots$, $U(n/\sigma)$ est alors donné par la série ayant pour terme général le second membre de (6). Si, en particulier nous pouvons admettre, comme dans la méthode de Tamm-Dancoff ([2]), que $U(n/\sigma)$ tend vers zéro quand n augmente indéfiniment, nous remplissons une des conditions de convergence de la série et si nous approchons la somme de cette dernière en prenant successivement le premier terme, puis les deux premiers, puis les trois premiers, etc., on obtiendra les valeurs de $U(n/\sigma)$ résultant de la méthode de Tamm-Dancoff, en supposant successivement les $U(n/\sigma)$ nuls à partir du rang $n+1$, puis $n+2$, puis $n+3$, etc. Mais on doit remarquer que l'hypothèse propre à la méthode de Tamm-Dancoff n'est pas nécessaire pour la validité de nos résultats, car il est bien évident sur (6) que les termes du second membre peuvent tendre suffisamment vite vers zéro même dans le cas où les $U(n/\sigma)$ augmenteraient indéfiniment avec n.

ÉLECTRICITÉ. — *Vérification d'une théorie descriptive des oscillations de relaxation.* Note de M. **Pierre Jean**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les conditions d'oscillation d'un oscillateur de relaxation, prévues par une théorie établie précédemment, sont vérifiées dans le cas d'un oscillateur à lampe au néon ou à thyratron.

Nous avons déjà expliqué ([1]) comment les oscillations de relaxation pouvaient être décrites par une équation différentielle du premier ordre

$$\frac{dy}{dt}\varphi(y) + y = 0 \qquad (1)$$

à condition d'admettre pour $\varphi(y)$ une fonction bivalente de y dans un certain intervalle $y_1 < y < y_2$ et telle que :

sur la branche $y < y_2$:

$$\varphi(y) < 0; \qquad (2a)$$

sur la branche $y > y_1$:

$$\varphi(y) > 0. \qquad (2b)$$

Nous avons appliqué ces conditions aux oscillateurs de relaxation fonctionnant avec une lampe au néon ou un thyratron. Dans les deux cas le montage employé est le suivant : une source de tension continue E charge un condensateur de capacité C à travers une résistance R; aux bornes du condensateur est placé le tube étudié monté éventuellement en série avec une résistance r.

([2]) G. Jean, *loc. cit.* où l'on trouvera une bibliographie.

([1]) P. Jean, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 36 S.

L'application directe de la loi d'Ohm donne, V étant la différence de potentiel aux bornes du condensateur $V'\varphi(V)+V=0$, en posant

$$\frac{RCV}{V-E+Ri}=\varphi(V),$$

i étant le courant traversant le tube. Ou encore en introduisant la différence de potentiel v aux bornes de la lampe, $v'\varphi(v)+v=0$, avec

$$\varphi(v)=\frac{RC[v+ri(v)]}{v-E+[R-r]i(v)}.$$

C'est $i(v)$ qui introduit la bivalence de $\varphi(v)$ comme le montre la caractéristique statique du tube (*fig* 1), déterminée expérimentalement, sur laquelle on constate que, tant que la différence de potentiel v est inférieure à v_a, le tube reste éteint et $i=0$; la différence de potentiel atteignant la valeur v_a la lampe s'allume et ne s'éteindra que sous la tension v_e ($v_e < v_a$), le courant passant alors brusquement de la valeur i_0 à zéro.

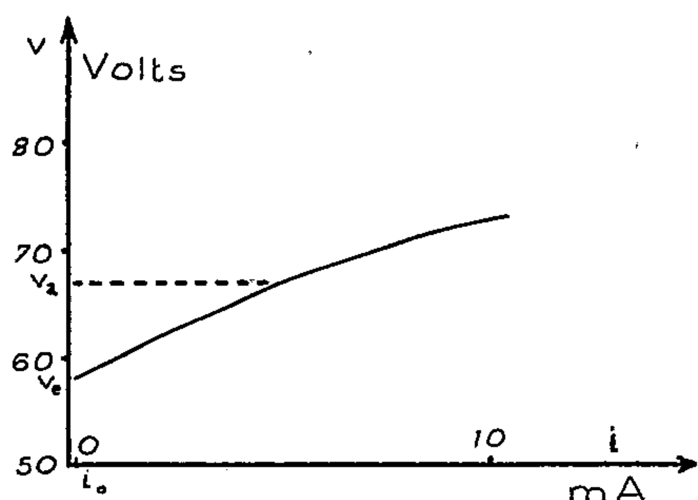


Fig. 1.

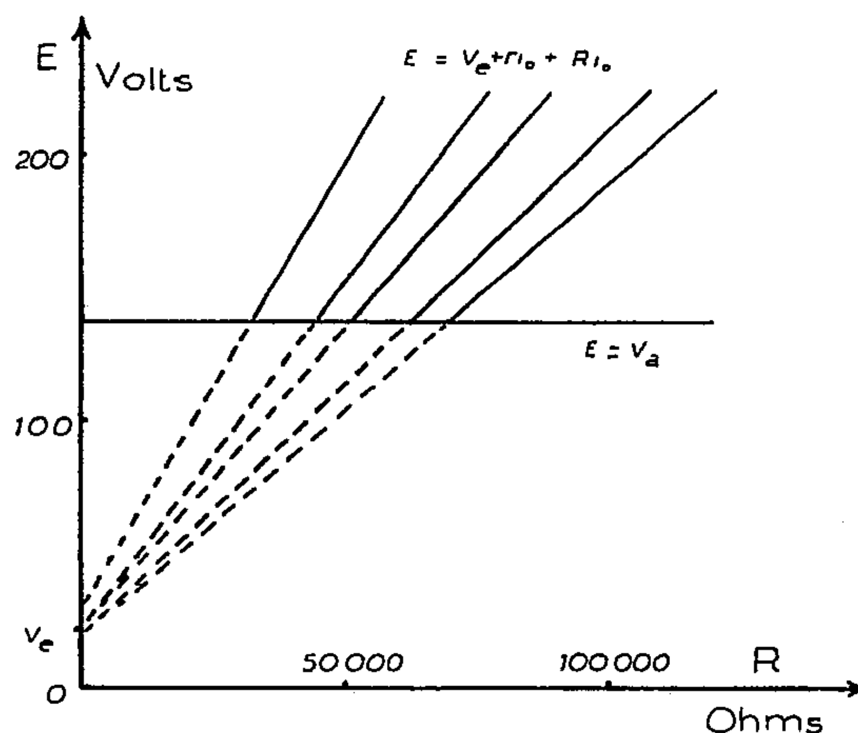


Fig. 2.

Les conditions (2 *a*) et (2 *b*) énoncées plus haut s'écrivent alors

(3 *a*) $$E > v_a,$$

(3 *b*) $$E < v_e + (R+r)\,i_0.$$

L'oscillateur étant alimenté par une tension E à travers une résistance R, les conditions d'oscillations se représenteront dans le plan (E, R) par la région satisfaisant aux inégalités précédentes, région limitée par les droites

(4 *a*) $$E = v_a,$$

(4 *b*) $$E = v_e + ri_0 + Ri_0.$$

Après avoir déterminé statiquement les valeurs de v_a, v_e et i_0 on a construit ces deux droites et l'on a vérifié que leurs ordonnées à l'origine sont respectivement v_a et v_e et leurs pentes o et i_0.

Cas de la lampe au néon. — On a utilisé une lampe Mazda NC 65 TA que l'on a placée directement aux bornes du condensateur ($r = 0$); on a alors trouvé :

	v_a.	v_c.	i_0.
Statiquement.........	68,5 V	57 V	70 μA
Graphiquement.......	67 V	55,5 V	69 μA

La vérification est donc satisfaisante.

Cas du thyratron. — Le tube utilisé est un tube Mazda 884. Il est nécessaire de le monter en série avec une résistance r, pour limiter la valeur du courant qui le traverse. Nous avons alors constaté, aussi bien par l'étude statique que par la construction des droites $E = v_e + ri_0 + Ri_0$, que la valeur de i_0 varie avec la résistance de décharge r, comme le montre le tableau ci-dessous :

r.........	500	700	950	1350	1750	Ohms
i_0.........	3,34	2,72	2,26	1,86	1,52	mA

On a donc non pas une seule droite (4 *b*) mais une famille de droites, chacune correspondant à une valeur de r différente (*fig.* 2). Les ordonnées à l'origine de ces droites doivent être pratiquement confondues, ri_0 étant petit devant v_e et très lentement variable avec r. Les tensions d'allumage et d'extinction sont alors $v_a = 138$ V, $v_e = 20$ V; elles ne dépendent pas de r.

L'étude de la variation de i_0 avec r dans le cas du thyratron nous a incité à rechercher s'il n'en serait pas de même pour la lampe au néon. L'étude entreprise nous a montré que dans ce cas i_0 est indépendant de r jusque vers $r = 50\,000\,\Omega$. A partir de cette valeur on obtient un dédoublement de la valeur de i_0 et pour des valeurs supérieures de la résistance il a été mis en évidence un nouveau type d'oscillations dont l'étude est en cours.

En conclusion, la théorie que nous avons formulée donne des résultats satisfaisants. Il est cependant nécessaire de vérifier si ces résultats sont encore valables pour des fréquences plus élevées où les valeurs de v_a, v_c, et i_0 varient, comme nous avons pu d'ailleurs le constater sur la lampe au néon.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'initiation des décharges électriques dans le vide.* Note (*) de M. **Robert Arnal**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Il est généralement admis que les décharges électriques dans le vide qui constituent le « claquage » se produisent lorsqu'un nombre suffisant de particules frappent la surface d'une électrode pour élever localement sa température jusqu'à son point de fusion. Si dans un vide statique inférieur à 10^{-7} mm de mercure (tube scellé) et pour des surfaces dégazées, cette initiation est due à un courant d'émission froide, il n'en est plus

(*) Séance du 17 mai 1954.

de même dans un vide dynamique (10^{-6} à 10^{-4} mm Hg) et avec des surfaces non dégazées. Dans ce cas, le claquage est précédé par un régime de microdécharges, constituées de particules électrisées émises en cascade par émission secondaire de l'une à l'autre surface dont nous avons montré précédemment l'existence et que nous avons analysées : elles sont composées principalement d'ions hydrogène positifs dans un sens, d'ions hydrogène négatifs et d'électrons dans l'autre ([1]).

Pour déterminer d'où vient l'hydrogène, nous avons fait une étude comparative de plusieurs métaux pour lesquels les conditions d'équilibre avec l'hydrogène varient dans de larges limites. Il en résulte de grandes différences dans le régime des microdécharges. Mais, seule, l'anode entraîne ces variations : un régime unique est obtenu avec une même anode quel que soit le matériau de la cathode. Le seuil de claquage pour des électrodes venant d'être polies est d'autant plus bas et le courant moyen d'autant plus élevé que la faculté de diffusion de l'hydrogène est plus grande; par exemple, pour une distance de 3 mm et toutes choses égales par ailleurs, les microdécharges commencent à 30 kV pour le tantale, 45 kV pour le cuivre, 60 kV pour le magnésium et 65 kV pour le béryllium. Le cuivre fondu sous vide fut ensuite essayé : il se produit des décharges au même seuil mais beaucoup plus rares qu'avec le cuivre ordinaire. Ainsi, il n'est pas possible de supprimer d'une manière absolue ces décharges mais l'emploi de métaux ne diffusant pas l'hydrogène ou fondus sous vide entraîne une forte diminution du courant moyen.

J'ai cherché ensuite si le seuil des microdécharges était déterminé entièrement par l'initiation du processus de cascades qui se développerait toujours une fois amorcé. Dans ce but, une électrode est bombardée artificiellement par un faisceau d'électrons ou d'ions lithium accélérés à la même tension que celle appliquée entre les électrodes. Ces deux agents donnent naissance à des décharges dès que l'intensité du faisceau tombant sur une surface de 1 mm^2 est de l'ordre de $1/10^e$ de microampère. Si l'on augmente l'intensité du faisceau initiateur jusqu'aux environs de 1 μA, les décharges se multiplient et la quantité d'électricité échangée au cours de chacune d'elles diminue jusqu'à ne plus devenir détectable. On met ainsi en évidence un caractère important des microdécharges, à savoir que les particules les alimentant ne sont disponibles qu'en quantité très limitée comme il est naturel pour de l'hydrogène. D'autre part, les décharges n'apparaissent en présence d'un faisceau d'électrons ou d'ions externe que si un certain voltage minimum, fonction de la distance interélectrodes est appliqué. De plus, la valeur de ce seuil est la même que sans bombardement et le phénomène obéit à une loi de la forme $V^3/d =$ const. (V : vol-

([1]) R. Arnal, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 308.

tage, d : distance interélectrodes); la constante a pour valeur 0,3 à 0,4.10^{15} V^3/cm pour le cuivre. Ainsi, l'initiation ne joue pas de rôle dans la détermination du seuil de claquage. On ne peut donc espérer reculer la limite d'apparition de ces microdécharges en évitant qu'elles soient initiées par émission froide en employant un métal ayant un travail de sortie élevé ou par la qualité du polissage. Au contraire le seuil où elles deviennent apparentes est le voltage pour lequel le rapport de multiplication d'un ordre au suivant sur la même électrode passe par la valeur 1. La série des quantités d'électricité de chaque ordre devient divergente et le processus se développe tant qu'il a de quoi s'alimenter et aussi que le voltage est suffisant pour maintenir ce coefficient au-dessus de 1. Ce dernier facteur intervient souvent, car, par raison de sécurité on emploie des sources de haute résistance interne.

En conclusion, un régime de microdécharges dues à l'existence d'hydrogène adsorbé ou occlus dans les électrodes et se développant par émission secondaire précède les décharges disruptives. Ces dernières étant initiées par le phénomène décrit ci-dessus, leur seuil est déterminé par la géométrie des électrodes (par suite de l'émission secondaire) et par la résistance interne de la source de tension (par suite de la sensibilité de l'échange au voltage).

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Coefficient d'atténuation des guides d'ondes chargés par des iris circulaires.* Note de M. **René Combe**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit l'expression approximative de l'affaiblissement d'une onde à symétrie de révolution, possédant une composante longitudinale du champ électrique, se propageant dans un guide circulaire chargé. Les formules obtenues facilitent le calcul des accélérateurs d'électrons.

Nous conservons les notations de notre Note précédente (1), et nous utilisons les unités M. K. S. rationalisées. Si l'on désigne par P_0 la puissance alimentant le guide, par P_t la puissance transmise à une distance z de l'origine, par $P_d\,dz$ la puissance dissipée dans un élément de longueur dz du guide (P_0, P_t, P_d sont des valeurs moyennes), le coefficient d'atténuation γ est défini par $P_t(z) = P_0 \exp(-2\gamma z)$, et $\gamma = P_d/2P_t$. Exprimé en décibels par unité de longueur, il vaut

$$(1) \qquad \Gamma = 10 \log \frac{P_t}{P_t - P_d} = 4,343 \,\mathrm{Log} \frac{P_t}{P_t - P_d} \sim 4,343 \frac{P_d}{P_t}.$$

Nous calculerons P_t, P_d, et Γ à partir des valeurs des champs calculés pour

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1697.

un guide sans pertes. La puissance P_t est la moyenne de $\mathcal{P}_t$, flux du vecteur de Poynting $\vec{N}$ à travers la surface de la partie centrale du guide ($0 < \rho < a$) :

$$(2) \qquad P_t = \overline{\mathcal{P}_t} = \iint \overline{\vec{N}}.d\vec{S} = \iint \overline{(\vec{E} \wedge \vec{H})}.d\vec{S} = \frac{1}{4} \iint \left[(\vec{E}^* \wedge \vec{H}) + (\vec{E} \wedge \vec{H}^*) \right].d\vec{S}.$$

En limitant les développements en série au premier terme, E_ρ et H_φ s'écrivent ([2]) :

$$E_\rho = i E_0 \frac{\beta_0}{\chi_0} J_1(\chi_0 \rho) \exp i(\omega t - \beta_0 z) \qquad \text{et} \qquad H_\varphi = i \frac{E_0}{Z_0} \frac{k}{\chi_0} J_1(\chi_0 \rho) \exp i(\omega t - \beta_0 z);$$

Z_0 est l'impédance intrinsèque du vide. En portant dans (2) :

$$(3) \quad P_t = \frac{1}{4} \int_0^a \int_0^{2\pi} 2 \frac{E_0^2}{Z_0} \frac{k\beta_0}{\chi_0^2} J_1^2(\chi_0 \rho) \rho \, d\rho \, d\theta = \frac{\pi E_0^2}{Z_0} \frac{k\beta_0}{\chi_0^2} \frac{a^2}{2} [J_1^2(\chi_0 a) - J_0(\chi_0 a) J_2(\chi_0 a)].$$

On calcule la puissance P_d dissipée par effet Joule dans les parois métalliques en intégrant le flux de $\vec{N}$ à travers les surfaces latérales du guide, ce qui ne fait intervenir que les composantes tangentielles des champs. E_{tg} est égal à ZH_{tg}; en négligeant le courant de déplacement devant le courant de conduction, l'impédance d'onde Z vaut $Z = (1 + i)\eta$, avec $\eta = \sqrt{\pi f \mu / \sigma}$; μ est la perméabilité magnétique, et σ la conductibilité électrique du métal. On a $E_{tg} = \eta(1 + i) H_\varphi$, $E_{tg}^* = \eta(1 - i) H_\varphi^*$, et

$$(4) \qquad P_d = \frac{\eta}{4} \iint [(1 - i) H_\varphi^* H_\varphi + (1 + i) H_\varphi H_\varphi^*] \, dS = \frac{\eta}{2} \iint H_\varphi H_\varphi^* dS.$$

Si P_c est la puissance totale moyenne perdue dans une corrugation : $P_c = P_d D = P_1 + P_2 + P_3$, les trois termes correspondant : 1° aux parois cylindriques intérieures ($\rho = a$); 2° aux parois cylindriques extérieures ($\rho = b$); 3° aux parois latérales planes ($a < \rho < b$). Nous trouvons ainsi :

$$(5) \qquad P_1 = \frac{\eta}{2} \int_0^{D-d} \int_0^{2\pi} \frac{E_0^2}{Z_0^2} \frac{k^2}{\chi_0^2} J_1^2(\chi_0 a) \, a \, dz \, d\theta = \pi\eta \frac{E_0^2}{Z_0^2} \frac{k^2}{\chi_0^2} J_1^2(\chi_0 a) \, a (D - d).$$

Pour calculer P_2 et P_3, nous avons besoin de l'expression du champ magnétique H_φ pour $a < \rho \leq b$ ([2]) :

$$H_\varphi = i \frac{B}{Z_0} F_1(k\rho) e^{i\omega t}, \qquad \text{avec} \quad B = E_0 \frac{D}{d} \frac{J_0(\chi_0 a)}{J_0\left(\frac{\beta_0 d}{2}\right)} \frac{1}{F_0(ka)}.$$

En faisant $\rho = b$, il vient

$$(6) \qquad P_2 = \frac{\eta}{2} \int_{D-d}^{D} \int_0^{2\pi} \frac{B^2}{Z_0^2} F_1^2(kb) \, b \, dz \, d\theta = \pi\eta \frac{E_0^2}{Z_0^2} \left(\frac{D}{d}\right)^2 \left[\frac{J_0(\chi_0 a)}{J_0\left(\frac{\beta_0 d}{2}\right)} \frac{F_1(kb)}{F_0(ka)} \right]^2 bd$$

([2]) W. Walkinshaw, *loc. cit.*

et enfin pour les deux parois planes :

$$(7) \quad P_3 = \frac{\eta}{2}\int_a^b \int_0^{2\pi} \frac{B^2}{Z_0^2} F_1^2(k\rho)\rho\, d\rho\, d\theta$$
$$= \pi\eta \frac{E_0^2}{Z_0^2}\left(\frac{D}{d}\right)^2 \left[\frac{J_0(\chi_0 a)}{J_0\left(\frac{\beta_0 d}{2}\right)}\right]^2 \left\{ b^2\left[\frac{F_1(kb)}{F_0(ka)}\right]^2 - a^2\left[\left[\frac{F_1(ka)}{F_0(ka)}\right]^2 - \frac{F_2(ka)}{F_0(ka)}\right]\right\}.$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de Γ calculées au moyen des formules (1), (3), (5), (6) et (7) pour un certain nombre de guides en aluminium, à vitesse de phase constante, caractérisés par les paramètres $\beta = \lambda_g/\lambda_0$, E_0, P_0, et D. Pour tous $\lambda_0 = 10$ cm, et $d/D = 0,75$. L'expérience montre que, pour tenir compte de l'état de surface et des contacts imparfaits, il y a lieu de doubler systématiquement toutes les valeurs d'atténuation. Nous avons utilisé en outre les résultats précédents dans le calcul d'un accélérateur produisant des électrons d'énergie 2,2 MeV. Les pertes totales du guide, long de 2,07 m, et alimenté par une puissance H. F. de 400 kW sont de 12 db (calculées), et de 13,7 db (mesurées).

N° du guide.	D (mm).	2 a (mm).	2 b (mm).	β.	E_0 (V/cm).	P_0 (kW).	Γ (db/m).
1........	10	46,81	87,87	1	9 000	500	0,275
2........	10	33,10	82,86	1	18 000	500	0,81
3........	10	23,40	79,13	1	36 000	500	2,66
4........	20	33,10	82,92	1	18 000	500	0,51
5........	20	23,40	79,59	1	36 000	500	1,68
6........	10	29,38	82,44	0,6952	18 000	500	1,23
7........	10	23,78	82,00	0,4126	18 000	500	2,50
8........	10	31,30	82,18	1	18 000	400	0,97
9........	10	29,14	81,46	1	18 000	300	1,24

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur une extension de la méthode de résonance et son application aux transformateurs statiques.* Note (*) de MM. **Max Teissie-Solier**, **Jean Lagasse** et **Robert Lacoste**, transmise par M. Charles Camichel.

Après avoir brièvement rappelé le principe de la méthode de résonance qui conduit à la détermination des inductances des fuites totales des machines à courant alternatif, les auteurs présentent une extension de cette méthode qui permet d'augmenter son champ d'application ainsi que la précision des mesures.

La méthode de résonance déjà proposée par deux des auteurs de la présente Note [1] permet la détermination de l'inductance des fuites totales des machines à courant alternatif.

(*) Séance du 17 mai 1954.

[1] M. Teissie-Solier et J. Lagasse, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 146; 78e *Congrès des Sociétés Savantes*, 1953.

Les conditions d'application de cette méthode aux transformateurs et aux machines asynchrones étaient les suivantes : l'enroulement primaire étant alimenté sous la tension nominale, l'enroulement secondaire était fermé sur une batterie de condensateurs de capacité variable. La mesure du courant dans l'un des deux circuits permettait alors la détermination de la capacité réalisant la condition de résonance d'un harmonique existant dans la tension d'alimentation. On déduisait immédiatement de ce résultat la valeur de l'inductance des fuites totales rapportées à l'un quelconque des circuits primaire ou secondaire.

L'extension proposée consiste à insérer les condensateurs en série avec l'un des enroulements et la source d'alimentation, le deuxième enroulement étant fermé en court-circuit. Le passage d'un harmonique par la résonance est alors constaté, non plus à partir des variations du courant, mais en étudiant les variations, en fonction de la capacité de la tension aux bornes de l'enroulement alimenté.

Cette disposition permet d'accroître la précision. En effet, l'appareil de mesure utilisé au préalable, le plus souvent du type thermique, tenait compte à la fois, des termes fondamental et harmonique, alors que la précision de la mesure qui dépend de l'appréciation d'un maximum est directement fonction du rapport de ces deux termes. Or, dans un circuit résonant série, les rapports I_h/I_f et V_h/V_f des termes harmonique et fondamental du courant et de la tension, sont liés par la relation $V_h/V_f=(I_h/I_f)\sqrt{(r^2+n^2L^2\omega^2)/(r^2+L^2\omega^2)}$. Pour un même taux d'harmonique dans la tension d'alimentation, les facteurs de surtension intervenant lors de la résonance sont donc nettement plus importants dans l'extension proposée, et la précision est d'autant plus grande que le rang de l'harmonique est lui-même plus élevé.

Il en résulte dès lors que c'est la seule méthode utilisable, dans le cas où la tension d'alimentation ne possède pas un taux d'harmonique suffisant.

La comparaison des deux variantes de la méthode de résonance a été expérimentée sur plusieurs machines et en particulier sur un transformateur triphasé 6 000 kVA, 15/60 kV couplage étoile-triangle. Les valeurs de la réactance des fuites totales $N_1\omega$ déterminées par ces deux variantes et ramenées côté basse-tension, ont été ensuite comparées à la valeur déduite de l'essai en court-circuit du transformateur (méthode de Kapp). Les résultats des mesures effectuées à l'aide d'un analyseur d'harmoniques figurent dans le tableau ci-dessous, ils permettent de juger du parfait accord existant entre les valeurs obtenues par les diverses méthodes.

	Résonance.				
	Nouvelle méthode.		Ancienne méthode.		Kapp.
Rang de l'harmonique	7	11	7	11	–
$N_1\omega$ (ohm)	2,63	2,645	2,65	2,64	2,65

Ainsi, la nouvelle extension de la méthode de résonance apparaît comme particulièrement intéressante, puisque en plus des avantages inhérents à la méthode elle-même, elle présente les suivants :

a. Augmentation de la précision de la mesure des inductances des fuites totales.

b. Possibilité de leur mesure quel que soit le taux d'harmonique dans la tension d'alimentation.

c. Détermination simple de ces grandeurs dans le cas de circuits ou de machines comportant des enroulements secondaires dont les bornes sont inaccessibles ou qui sont de nature différente des enroulements primaires.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'étude théorique du spectre de vibration de l'oxyde azoteux.* Note de Mme **Marie-Louise Grenier-Besson** et M. **Gilbert Amat**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les niveaux de vibration de la molécule N_2O peuvent en première approximation être représentés par la formule :

$$(1) \qquad \frac{E}{hc} = \omega_1^0 v_1 + \omega_2^0 v_2 + \omega_3^0 v_3 + x_{11} v_1^2 + x_{22} v_2^2 + x_{33} v_3^2 + x_{23} v_2 v_3 + x_{13} v_1 v_3 + x_{12} v_1 v_2 + x_{ll} l_2^2.$$

A un degré de précision plus élevé, par suite de l'interaction de résonance anharmonique du type de Fermi-Dennison existant entre les niveaux $0\,0^0\,0$ et $1\,2^0\,0$, cette formule n'est valable que pour la somme des énergies des composantes de chaque multiplet de résonance. Utilisant les résultats expérimentaux [1] récemment obtenus par divers auteurs et par nous-mêmes, nous avons entrepris le calcul des constantes vibrationnelles figurant dans l'équation (1), en tenant compte de l'interaction de résonance anharmonique, le coefficient d'interaction étant défini par [2] :

$$(2) \qquad \left(v_1, v_2, l_2, v_3 \left| \frac{H}{hc} \right| v_1 - 1, v_2 + 2, l_2, v_3\right) = -\frac{W}{2}\left[(v_2+2)^2 - l_2^2\right]^{\frac{1}{2}}\left[\frac{v_1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

En fait, la comparaison des intervalles existant entre les composantes des divers multiplets de résonance semble conduire à des résultats incompatibles avec la formule (2) : on observe, en particulier, que les doublets Σ^+ s'écartent

---

(1) G. Herzberg et L. Herzberg, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1551; P. Barchewitz, M. L. Grenier-Besson et G. Amat, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 2323; H. W. Thompson, et R. L. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, 220, 1953, p. 435; A. E. Douglas et C. K. Møller, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 275; G. Amat, P. Barchewitz et M. L. Grenier-Besson; *J. Phys. Rad.*, 1954 (à paraître).

(2) H. H. Nielsen, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 90.

et que les triplets Σ^+ se resserrent, lorsque v_3 croît. Ainsi que J. H. Taylor, W. S. Benedict et J. Strong (3) l'ont suggéré pour la molécule CO_2, on obtiendrait des résultats plus cohérents en supposant que W est, lui-même, fonction des nombres quantiques (4).

En définissant le coefficient d'interaction au moyen de l'équation (2), nous avons obtenu les valeurs suivantes pour les constantes vibrationnelles figurant dans l'équation (1) :

$$\omega_1^0 = 1282,11, \quad \omega_2^0 = 588,43 \quad \omega_3^0 = 2238,85;$$
$$x_{11} = -5,21, \quad x_{22} = -0,17, \quad x_{33} = -15,10;$$
$$x_{23} = -14,22, \quad x_{13} = -27,26, \quad x_{12} = 0,52;$$
$$x_{ll} = 0,52, \quad W = 40,0.$$

Compte tenu de la réserve faite ci-dessus, les nombres d'onde calculés à partir de ces valeurs pour les singulets, doublets et triplets de résonance sont en assez bon accord avec les nombres d'onde observés (5).

Un calcul plus précis nécessiterait la connaissance de résultats expérimentaux supplémentaires. Par ailleurs, il serait souhaitable de reprendre l'étalonnage de certaines bandes, pour lesquelles on ne possède que des valeurs anciennes déterminées avec une dispersion insuffisante. Il faudrait enfin tenir compte d'une résonance anharmonique possible entre les niveaux 0 0° 1 d'une part, et les niveaux 2 0° 0, 1 2° 0, 0 4° 0 d'autre part.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Diffusion des électrons par les ondes élastiques d'agitation thermique dans les cristaux.* Note de M. **Jean Laval**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans un cristal formé par N motifs de g atomes, l'agitation thermique est décomposable en $3Ng$ oscillations harmoniques progressives, planes, pilotées par les vecteurs d'onde $\mathbf{M}+\mathbf{S}$, $\mathbf{M}+\mathbf{T}$, ..., de fréquence $\nu_{S\alpha}\nu_{T\beta}\ldots$, $\mathbf{M}$ étant une translation du réseau polaire; $\mathbf{S}$, $\mathbf{T}$, ... les vecteurs d'onde fondamentaux (1), au nombre de N; $\alpha, \beta, \ldots = 1; 2; \ldots 3g$.

L'agitation thermique module le potentiel électrique à l'intérieur du milieu cristallin. Si l'on fait l'analyse harmonique de ce potentiel, on trouve, outre

(3) J. H. Taylor, W. S. Benedict et J. Strong, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1884.

(4) La théorie ne permet pas pour l'instant de préciser la forme de cette fonction. Taylor, Benedict et Strong ont proposé la formule empirique suivante :

$$W^2 = W_0^2 \left\{ 1 - \beta_2 \left[[(v_2+2)^2 - l_2^2]^{\frac{1}{2}} v_1^{\frac{1}{2}} - 2 \right] - \beta_3 v_3 \right\}.$$

(5) G. Amat et M. L. Grenier-Besson, *J. Phys. Rad.*, Juillet 1954 (à paraître).

(1) J. Laval, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 64, 1941, p. 1.

une composante restée triplement périodique, donnant lieu aux réflexions sélectives des électrons selon la loi de Bragg, des oscillations progressives, qui forment des trains d'ondes planes, produites par 1, 2, ... oscillations harmoniques des atomes. Une seule oscillation atomique, de fréquence $\nu_{S\alpha}$, engendre dans le potentiel électrique des oscillations qui ont la même fréquence $\nu_{S\alpha}$, pilotées par les vecteurs d'onde $(\mathbf{M}+\mathbf{S})$ et $-(\mathbf{M}-\mathbf{S})$, de sorte que les plans d'onde de potentiel se confondent avec les plans d'onde élastique. De même, deux oscillations atomiques, de fréquences $\nu_{S\alpha}$, $\nu_{T\beta}$, développent dans le même potentiel des oscillations dont les fréquences sont $|\pm\nu_{S\alpha}\pm\nu_{T\beta}|$ et les vecteurs d'onde $(\mathbf{M}\pm\mathbf{S}\pm\mathbf{T})$ ou $-(\mathbf{M}\pm\mathbf{S}\pm\mathbf{T})$ selon que la somme $\pm\nu_{S\alpha}\pm\nu_{T\beta}$ est positive ou négative, etc. Quand les oscillations atomiques qui prennent part à leur formation deviennent plus nombreuses, les oscillations harmoniques du potentiel se multiplient mais en même temps elles s'annulent.

Comme les strates cristallines, qui constituent des ondes de potentiel immobiles, les ondes de potentiel progressives réfléchissent sélectivement les électrons. Si $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ sont les vecteurs d'onde des électrons incidents et diffusés, la réflexion sélective sur les ondes de potentiel pilotées par le vecteur $(\mathbf{M}\pm\mathbf{S}\pm\mathbf{T}\pm\ldots)$ a lieu lorsque

$$\mathbf{k}'-\mathbf{k}=\pm(\mathbf{M}\pm\mathbf{S}\pm\mathbf{T}\pm\ldots).$$

Mais cette réflexion sur des ondes progressives change par effet Doppler la fréquence associée aux ondes électroniques. Les électrons réfléchis prennent ou cèdent au cristal des quantums $h\nu_{S\alpha}$, $h\nu_{T\beta}\ldots$ d'énergie thermique (k' diffère donc légèrement de k).

Les réflexions sélectives sur les ondes de potentiel, formées par l'agitation thermique, sont extrêmement faibles; mais, si minuscule que soit le cristal et quelle que soit son orientation, elles sont toujours extrêmement nombreuses, et rejettent les électrons en tous sens. Le pouvoir diffusant correspondant — c'est-à-dire : le flux des électrons rejetés dans une même direction, rapporté au flux des électrons incidents par unité de section et à l'unité d'angle solide — s'exprime par une série

$$\varpi_1+\varpi_2+\ldots,$$

où ϖ_n est la contribution des réflexions sélectives sur les ondes de potentiel produites par n oscillations harmoniques des atomes. Quand la température du cristal est proche du point de fusion, ϖ_1, ϖ_2, ϖ_3, prennent des grandeurs voisines, la série ne converge rapidement qu'à partir du quatrième terme. Toutefois à basse température et si le vecteur $(\mathbf{k}'-\mathbf{k})$ est petit, le pouvoir diffusant ϖ_1 diffère à peine du pouvoir diffusant global. Il est dû à $6g$ oscillations atomiques seulement, $3g$ pilotées par le vecteur d'onde $\mathbf{M}+\mathbf{S}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$, les $3g$ autres par le vecteur d'onde $-(\mathbf{M}+\mathbf{S})$, et qui ont donc deux à deux la même fréquence se propageant en sens opposé. L'absorption et la réfraction

des électrons négligées, k′ confondu avec k, le pouvoir diffusant rapporté au motif cristallin, on trouve

$$\varpi_1 = \frac{|\mathbf{k}'-\mathbf{k}|^2}{\mu} \sum_{\alpha=1}^{3g} \left[\frac{h}{\nu} \left(\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} + \frac{1}{2} \right) \right]_{S\alpha} \left| \sum_j \sigma_j \mathrm{H}_j \varkappa_{S\alpha}^j e^{i2\pi(\mathrm{M}j+\varphi_{S\alpha}^j)} \right|^2.$$

La position moyenne d'un atome étant définie par deux translations $\mathbf{m}+\mathbf{j}$, la première égale à une translation du réseau, la seconde inscrite dans la maille, la sommation sur j s'étend aux atomes du motif cristallin; μ est la masse de ce motif, H_j le facteur de Debye-Waller, σ_j le rapport entre l'amplitude de l'onde électronique diffusée par un atome en position $\mathbf{j}$, à la distance unité de cet atome, et l'amplitude de l'onde électronique incidente : c'est à l'approximation de Born

$$\sigma_j = \frac{2me^2}{h^2} \frac{\mathrm{Z}_j - f_j}{(2\pi|\mathbf{k}'-\mathbf{k}|)^2}.$$

L'oscillation de fréquence $\nu_{S\alpha}$ accomplie par un atome, de masse μ_j, en position $\mathbf{j}$ dans la maille $\mathbf{m}$, ayant pour composantes suivant trois axes rectangulaires Ox_γ $(\gamma = 1, 2, 3)$

$$\frac{\rho_{\gamma}^{S\alpha j}}{\sqrt{\mathrm{N}_{\mu_j}}} a_{S\gamma} e^{i2\pi\left[\nu_{S\alpha}t - \mathbf{S}(\mathbf{m}+\mathbf{j}) + \varphi_\gamma^{S\alpha j}\right]} \quad \left(\sum_{j\gamma} \left(\rho_\gamma^{S\alpha j}\right)^2 = 1 \right)$$

le coefficient $\varkappa_{S\alpha}^j$, réel, et la phase $\varphi_{S\alpha}^j$ sont déterminés par l'égalité

$$|\mathbf{k}'-\mathbf{k}|\, \varkappa_{S\alpha}^j \left(\frac{\mu_j}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} e^{i2\pi\varphi_{S\alpha}^j} = \sum_\gamma (k'_\gamma - k_\gamma)\, \rho_\gamma^{S\alpha j}\, e^{i2\pi\varphi_\gamma^{S\alpha j}}.$$

Les cristaux diffractent les ondes électroniques et les rayons X suivant les mêmes lois. La diffusion des électrons par l'agitation thermique et la diffusion correspondante des rayons X ([1]), ([2]) varient de même avec la température du cristal et sont liées par les mêmes relations à la fréquence et à la forme des oscillations. Le pouvoir diffusant pour les électrons se déduit du pouvoir diffusant pour les rayons X en remplaçant dans l'expression du second εf_j par σ_j, εf_j étant le rapport entre l'amplitude de l'onde électromagnétique diffusée par un atome à la distance unité de celui-ci, et l'amplitude de l'onde électromagnétique incidente (si les rayons incidents ne sont point polarisés et si θ mesure l'angle de diffusion $\varepsilon = e^2/mc^2\,[(1+\cos^2\theta)/2]^{1/2}$).

([2]) *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 274, 431 et 623.

FLUORESCENCE. — *Sur la fluorescence de l'iodure de cadmium.* Note de MM. **Sreten Schlivitch** et **G. Monod-Herzen**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une Communication antérieure [1] l'un de nous signalait la belle fluorescence jaune de certaines préparations d'iodure de plomb précipité par l'iodure de cadmium.

Les recherches que nous avons faites récemment avaient pour but, d'une part (S. Schlivitch), d'étendre à d'autres métaux qu'au plomb les méthodes de recherches très sensibles que ce phénomène permet d'établir : l'étain et surtout l'argent paraissent s'y prêter; et, d'autre part (G. Monod-Herzen), d'établir avec certitude la nécessité, qui paraissait constatée, de la présence de cristaux d'iodure de cadmium dans le produit final, afin de préciser son rôle.

Un lavage à l'eau distillée du produit actif diminue d'abord sa luminosité, puis la rend irrégulière : on distingue des centres séparés lumineux dans une masse obscure. Il est possible (G. Monod-Herzen) d'observer au microscope le comportement d'un cristal unique d'iodure de plomb (qui apparaît presque noir en lumière de Wood) sur lequel on dépose, par évaporation d'une solution aqueuse, de l'iodure de cadmium : on voit ce sel s'illuminer partout où il touche le cristal d'iodure de plomb, qui reste obscur. La luminescence se produit non seulement sur les faces des cristaux d'iodure de cadmium, mais aussi en profondeur, sur des épaisseurs très variables. Le fait que les deux sels en présence soient isomorphes paraît ici jouer un rôle : en effet on peut préparer, par fusion des sels anhydres entre lame et lamelle, un produit luminescent dans la masse, ce qui prouve que le complexe actif n'est pas détruit à 100° C comme on l'avait cru.

D'autre part, l'influence progressive de la chaleur montre que deux produits sont responsables de la lumière émise.

Dès les environs de 55° C non seulement l'intensité de la fluorescence diminue, mais sa teinte change, virant du jaune vert à l'orangé; vers 100° C, la luminosité ayant encore baissé dans l'ensemble, certains points de la préparation, de faibles dimensions, conservent une émission intense et de la couleur primitive. Ces deux couleurs sont encore très visibles à 145° bien que l'ensemble du produit ne soit plus que faiblement lumineux : par refroidissement il reprend à la fois son éclat primitif et l'uniformité de sa couleur. Des études spectrographiques sont en cours pour relier ces faits aux niveaux énergétiques des molécules en présence et en proposer l'interprétation.

(1) S. Schlivitch, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1023.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la forme du spectre de freinage interne aux basses énergies et l'autoionisation de* $^{90}Sr \rightarrow {}^{90}Y$ *en équilibre.* Note de M. **Gérard-André Renard**, transmise par M. Frédéric Joliot.

La forme du spectre de freinage interne étudiée par compteur proportionnel est approximativement en accord avec la théorie jusque $\sim$ 5 keV ; au-dessous, elle est en désaccord. Les raies K et L d'autoionisation ont été mises en évidence, l'intensité des raies K est en accord avec la théorie, celle des raies L est beaucoup trop faible.

Une source de $^{90}Sr \rightarrow {}^{90}Y$ en équilibre, est placée dans le vide, un fin pinceau du rayonnement est canalisé, le rayonnement β dévié par un champ magnétique, seule la composante photonique pénètre par une fenêtre de Formvar de 1 mg/cm² dans un compteur proportionnel cylindrique. Le dispositif expérimental (*fig.* 1), la méthode de mesure et le dépouillement des résultats sont les mêmes que dans les articles précédents (¹), (²).

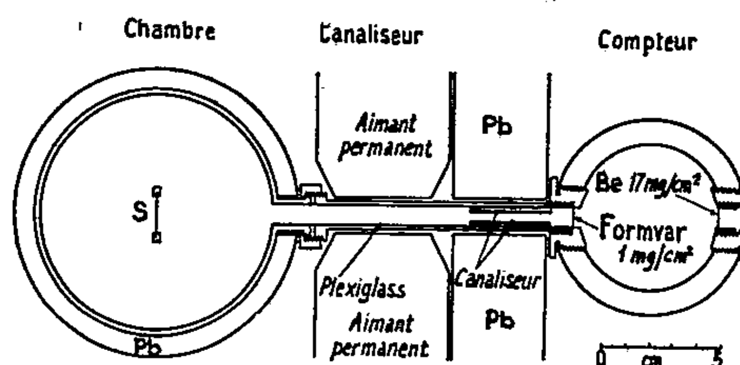


Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental.

Le compteur a été rempli de krypton à une pression de 38 cm de Hg puis à la pression atmosphérique. Diverses portions du spectre ont été obtenues avec des gains différents de l'amplificateur. Tous les points obtenus ont été reportés sur la figure 2, l'écart-type est de 4,5 % jusqu'à $\sim$ 10 keV puis il augmente jusqu'à 8 % dans la région de 20 keV.

Dans la partie peu énergique de la courbe, j'ai reporté d'abord les points expérimentaux bruts. Sur cette courbe on observe un pic dont l'énergie correspond au réarrangement L suivant l'autoionisation consécutif à la désintégration β. Lorsque l'on corrige les points expérimentaux de l'absorption de la fenêtre les imprécisions deviennent très grandes.

Le pic d'énergie $\sim$8 keV est produit par le support en laiton de la fenêtre. Les deux pics respectivement à 14,7 et 16,7 keV proviennent du réarrangement K suivant l'autoionisation. Les résultats portant sur l'autoionisation, seront

(¹) G. A. Renard, *J. Phys. Rad*, 14, 1953, p. 361.
(²) G. A. Renard, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1991.

groupés avec ceux obtenus dans d'autres expériences et feront l'objet d'un article qui sera publié en collaboration avec MM. Bouchez et Michalowitz.

Disons seulement que les intensités K provenant du ^{90}Sr et du ^{90}Y sont de $5,8\ 10^{-4}$ autoionisation par rayon β en adoptant un facteur de fluorescence $\varpi = 0,67$, alors que la théorie (³) prévoit $5,9.10^{-4}$; mais que l'intensité L, pour autant qu'on puisse la déduire de la courbe est de l'ordre de 5.10^{-4} autoionisation par rayon β (avec $\varpi = 0,0365$) alors que la théorie (³) prévoit $\sim 50.10^{-4}$; la courbe restante représente le freinage interne j'ai tracé sur la figure le spectre calculé correspondant au ^{90}Y. On peut négliger celui provenant du ^{90}Sr dont la contribution n'est que de quelques pour cent. (En effet, $W_{max(^{90}Sr)} = 0,6$ MeV et $W_{max(^{90}Y)} = 2,2$ MeV).

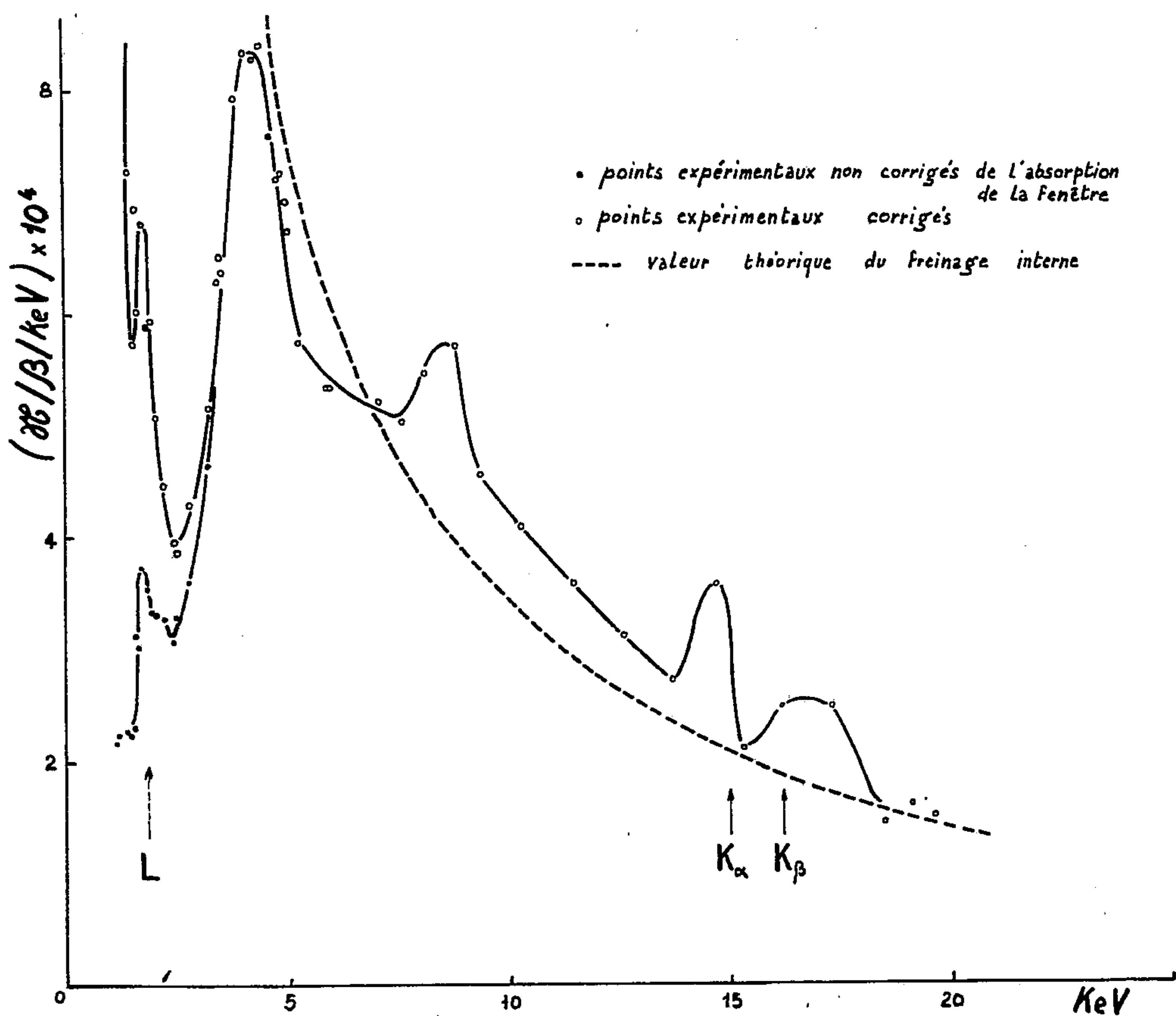


Fig. 2. — Spectre de photons émis par une source de $^{90}Sr \rightarrow {}^{90}Y$ en équilibre. $\mathcal{N}$, nombre de photons par rayon β et par keV.

On remarque que le spectre expérimental est en bon accord avec le spectre théorique, compte tenu des erreurs, dues soit à l'étalonnage de l'intensité de la source $\sim 10\ \%$, à la mesure de l'angle solide $\sim 5\ \%$, à l'évaluation de l'efficacité

(³) J. S. Levinger, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 11.

du compteur (cette erreur doit être faible puisqu'on n'observe pas de différence pour les deux remplissages différents du compteur), à l'évaluation de la transmission de la fenêtre très importante dans les basses énergies, enfin il faut ajouter les erreurs statistiques.

Toutefois, la descente du spectre de 4 à 2,8 keV n'est certainement pas imputable à ces erreurs, ni à une non-linéarité de l'amplification ou de la détection, puique les diverses gammes d'amplification ne changent pas la forme de la courbe. Comme dans le cas du ^{32}P (²) je ne peux expliquer ce désaccord.

RADIOACTIVITÉ. — *Recherches sur la radioactivité de l'atmosphère.* Note de M. **Hubert Garrigue**, présentée par M. Jean Cabannes.

En vol, on a recueilli à moyenne altitude, des traces de poussières radioactives de longue période au moyen d'un dispositif à effet corona (24 avril 1954).

Au sol, on a recueilli les résidus d'échantillons de la neige tombée les 3 et 4 mai 1954; ils ne manifestent qu'une très faible radioactivité à longue période.

Continuant la prospection systématique en vol, à bord de l'avion laboratoire du S.A.L.S., de la radioactivité de l'air, on a cherché à mettre au point un système de captation des particules solides en suspension dans l'atmosphère libre, qui ne présente pas le caractère de sélectionner celles qui sont préalablement et naturellement chargées électriquement, au détriment des particules neutres. On a donc essayé un dispositif mettant en œuvre l'effet « Sella » (¹), c'est-à-dire la précipitation des particules par l'effet corona. L'appareil, exposé au vent relatif de la marche de l'aéronef (vitesse 30 à 50 m/s) comporte une cathode, placée à 45 mm d'une anode de 10 cm² de surface frontale. L'alimentation est faite sous une tension continue de 30 000 V et un débit de 10^{-4} A.

Les premières expériences en vol de ce nouveau dispositif (4 et 11 avril 1954), ont permis d'en déterminer les qualités. Elles révèlent que la surface frontale de balayage vaut environ le centième de celle du système précédent généralement employé jusqu'ici. Mais comme ce nouveau dispositif possède, contrairement au précédent, l'avantage de ramasser toutes les particules, indépendamment de leur charge électrique préalable naturelle et de leur mobilité, on peut espérer obtenir de bons résultats pour l'étude du « nuage atomique ». En effet celui-ci ne contient pas exclusivement des particules chargées électriquement par filiation radioactive ou par ionisation naturelle. De plus, on est en droit de supposer que, même dans le cas d'un « nuage atomique » d'origine lointaine et ancienne, les particules qui le composent, indépendamment des produits radioactifs à

(¹) *Voir* à ce sujet : Mme P. Curie, *Traité de Radioactivité*, Hermann et Cie, Paris, 1910 et 1935, p. 494.

l'état gazeux dont l'isolement n'est pas envisagé ici, ont des dimensions variables. Ces dimensions sont sans influence sur l'efficacité du système de ramassage par l'effet corona.

La première détection de particules radioactives à longue période, par ce système, a été effectuée à l'altitude de 2 800 m, le 24 avril 1954, à l'état de traces.

Les conditions météorologiques des jours suivants ont amené d'importantes précipitations sur une partie du territoire français. Ces conditions résultant du conflit d'un anticyclone groenlandais avec un cyclone atlantique au large de l'Angleterre, on a pensé que l'on pouvait s'attendre à l'arrivée d'une nouvelle invasion d'air radioactif. On a donc prélevé des échantillons de l'abondante chute de neige sur la montagne du Puy-de-Dôme (altitude 1 465 m) des 3 et 4 mai 1954, on a analysé les résidus solides de ces échantillons, par le procédé habituel ([2]). L'intensité de radioactivité de début, à longue période (de l'ordre de 10 jours ou plus) avait pour valeur le dixième du maximum observé jusqu'à ce jour, par ce procédé ([2]).

Il convient toutefois de préciser que la tête de précipitation locale a eu lieu dans la journée du 2 mai 1954, sous forme d'un mélange de neige et de pluie, d'une hauteur d'eau de 4 mm. Cette précipitation n'a pas été analysée. Il est possible qu'elle ait présenté une activité plus importante.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffraction d'électrons des transformations de l'oxyde de titane* (TiO_2) *en couche mince, sous l'influence de la température.* Note (*) de M. Pierre Conjeaud, transmise par M. Paul Pascal.

Les couches minces obtenues par condensation de la vapeur sur un support froid, sont formées d'oxyde à l'état amorphe. Cette forme persiste jusqu'à 550° C. Au-dessus de cette température apparaissent soit l'anatase, soit plus fréquemment un mélange d'anatase et de rutile. Au-dessus de 800° C, le rutile subsiste seul. On n'a jamais observé la présence de brookite.

On connaît trois variétés cristallines d'oxyde de titane TiO_2 : l'anatase, le rutile, tous deux quadratiques, et la brookite rhomboédrique. On signale en outre une forme amorphe, généralement obtenue par précipitation de l'hydrate, suivie de déshydratation ; l'existence de cette forme à l'état anhydre est controversée par certains auteurs.

On admet généralement que l'anatase est la forme stable à basse température (inférieure à 850° C), le rutile celle stable à haute température (supérieure à 1 000°). La brookite serait, selon certains, une forme intermédiaire.

([2]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1447.

(*) Séance du 17 mai 1954.

Nous avons préparé des couches minces de TiO_2 (épaisseur : 500 à 1 000 Å environ) en vaporisant de l'anatase ou du rutile sous vide poussé dans un creuset de tungstène porté au blanc et en condensant la vapeur sur un support froid. Ce support était constitué soit par une couche mince de collodion, soit par une face fraîchement clivée d'un halogénure alcalin (ClNa, ClK, INa, IK), soit par une lame de verre. Dans les deux derniers cas, la couche mince était séparée de son support par immersion dans l'eau distillée.

Quels que soient la nature du support et l'état initial de l'oxyde vaporisé (anatase ou rutile), l'examen par diffraction électronique de la couche mince ainsi obtenue fournit un diagramme composé de deux halos très diffus, caractéristiques d'un état amorphe et correspondant aux espacements interatomiques moyens suivants :

$$d_1 = 2,8 \text{ Å}, \qquad d_2 = 1,5 \text{ Å}.$$

Les couches minces d'oxyde de titane amorphe ont été ensuite chauffées sous vide dans l'enceinte du diffracteur. Les diagrammes de diffraction par transmission permettent de contrôler les variations de structure de l'échantillon en fonction de la température, indiquée par un thermo-couple disposé sur la pièce chauffante.

On n'observe aucune modification du diagramme tant que la température demeure inférieure à 550° C, et cela même pour des durées de chauffage prolongées (6 h environ).

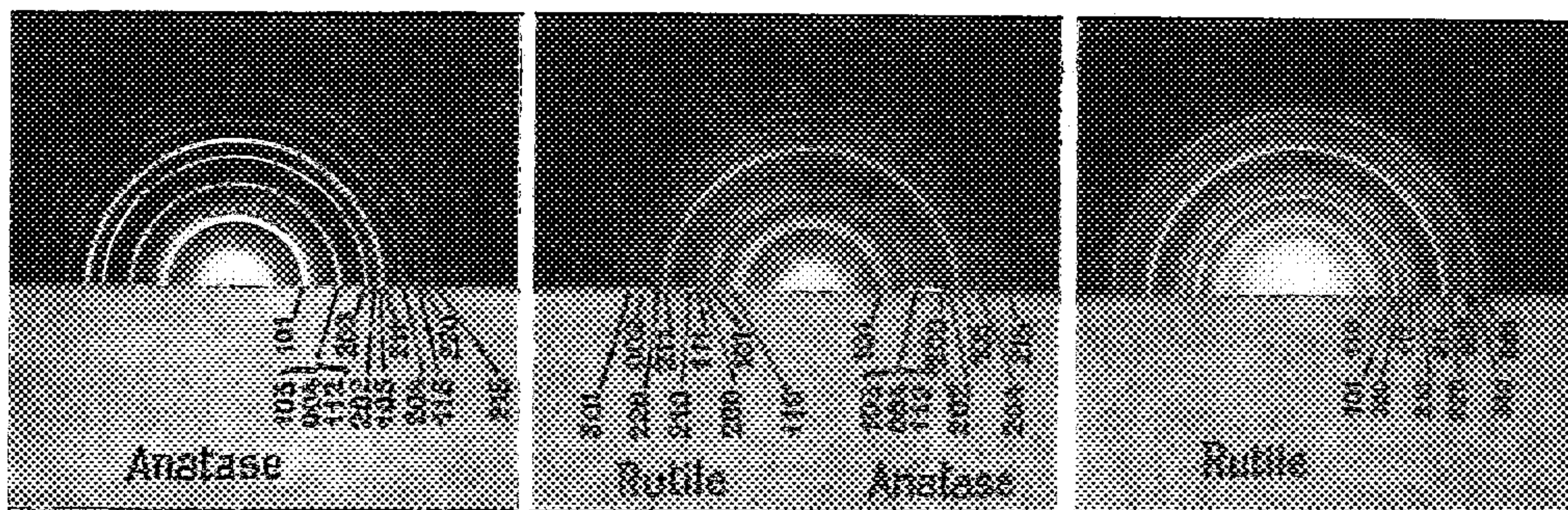


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Dès que l'on dépasse cette température, les halos disparaissent pour faire place à un système d'anneaux fins, indiquant le passage de la préparation de l'état amorphe à l'état cristallin. Le diagramme indique toujours la présence d'anatase, soit seule (diagramme 1), soit plus généralement mélangée de rutile (diagramme 2).

Lorsque la température continue à croître, le diagramme d'anatase tend à disparaître pour faire place à celui du rutile. Au delà de 800°, on observe le diagramme du rutile pur (diagramme 3). Nous n'avons jamais constaté, à aucun stade de l'évolution, la présence de brookite.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexe nitrique du thallium trivalent.* Note (*) de Mme **Dora Peschanski**, transmise par M. Paul Pascal.

Les mesures du potentiel d'oxydo-réduction du couple thalleux-thallique donnent une valeur plus faible en milieu nitrique qu'en milieu perchlorique (1). Prestwood et Wahl (2) ont trouvé que la vitesse d'échange isotopique entre $Tl^{(I)}$ et $Tl^{(III)}$ est influencée par la présence d'ions NO_3^-. (L'échange est plus rapide en milieu nitrique qu'en milieu perchlorique.) On pouvait donc supposer qu'il y a dissimilation d'une partie d'ions thalleux ou thalliques en présence des ions NO_3^- à la suite de formation de complexes nitriques de thallium. L'étude spectrophotométrique des solutions-mélanges de $Tl(ClO_4)_3$ et de $NaNO_3$ a confirmé cette hypothèse, en ce qui concerne les ions thalliques.

Le perchlorate thallique a été préparé par oxydation à l'eau régale de l'oxyde ou du carbonate thalleux. Après évaporation à sec, le sel thallique a été dissous dans l'eau, précipité par l'ammoniaque et redissous dans l'acide perchlorique 3 M. Le Tl^{3+} a été dosé par la méthode de F. Cùta (3). Les solutions de nitrate ont été préparées avec $NaNO_3$ R. P. L'acidité des solutions a été maintenue constante et égale à 2,5 f avec de l'acide perchlorique R. P., la force ionique des solutions étant ajustée à 3,5 avec du perchlorate de sodium.

Sur les courbes représentant l'absorption, dans l'ultraviolet, de solutions équimoléculaires (5.10^{-3} à 5.10^{-1} M.) de perchlorate thallique et de nitrate de sodium en fonction de la proportion de constituants, on aperçoit un maximum d'absorption pour les mélanges contenant un ion thallique pour un ion NO_3^-. Une de ces courbes, se rapportant à des mélanges de concentration totale 0,04 M. est représentée sur la figure 1 (trait plein). La position du maximum apparaît nettement sur la courbe des écarts avec l'additivité (courbe en pointillé).

Le déplacement de la position du maximum d'absorption des mélanges non équimoléculaires en fonction du rapport de concentrations de solutions permet de calculer la constante d'équilibre de la réaction $Tl^{3+} + NO_3^- \rightleftharpoons TlNO_3^{++}$. Elle est égale à 18°C à 0,66 (tableau).

$[Tl^{3+}]$.	$[NO_3^-]$.	*p*.	*x*.	K.	T°.
0,115	0,0115	0,1	0,525	0,68	18 ± 1
0,0284	0,284	10	0,46	0,66	»
0,0576	0,5	8,68	0,44	0,66	»
0,005	0,5	100	0,43	0,65	»
0,005	0,5	100	0,40	0,39	10 ± 1

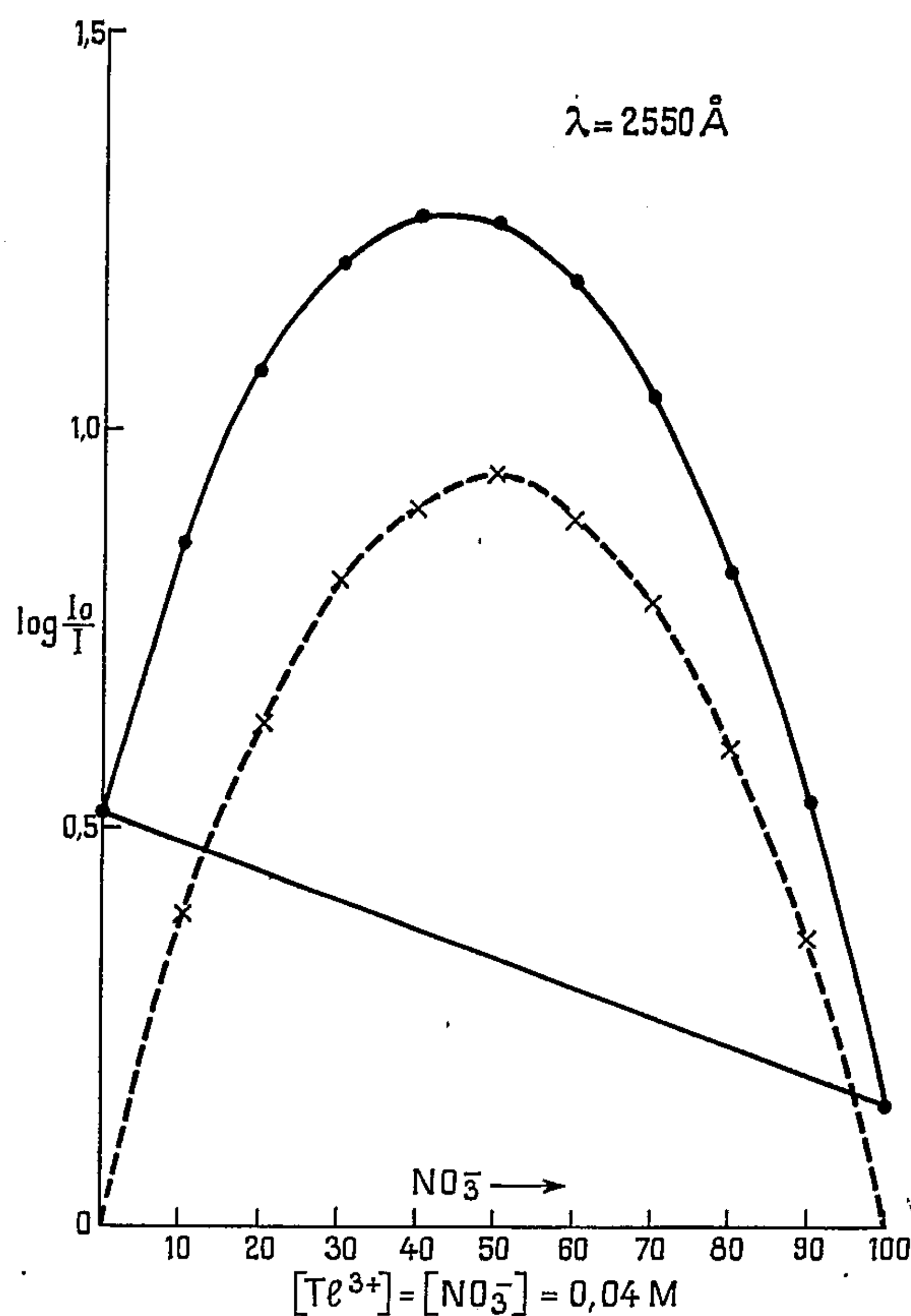
(*) Séance du 17 mai 1954.

(1) A. A. Noyer et S. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1268.

(2) *Ibid.*, 71, 1949, p. 3137.

(3) F. Čůta, *Collect. Trav. Chim. Tchécosl.*, 7, 1935, p. 33.

(où p est le rapport de la concentration molaire de la solution du nitrate à la concentration du thallium; x la proportion du nitrate dans la solution à absorption maxima et K la constante d'équilibre égale à $Tl^{3+}.NO_3^-/TlNO_3^{++}$.)



En reprenant les données expérimentales de Prestwood et Wahl ([2]) concernant l'échange isotopique entre $Tl^{(I)}$ et $Tl^{(III)}$ en présence de NO_3^- et en calculant à l'aide de la constante K la concentration des ions libres Tl^{3+}, NO_3^- et $TlNO_3^{++}$, on trouve qu'à 10°C l'échange isotopique entre Tl^+ et $TlNO_3^{++}$ est environ 12 fois plus rapide que l'échange entre les ions métalliques Tl^+ et Tl^{3+}.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fixation de la soude par la cellulose-II.* — Note (*) de MM. **Georges Champetier**, **Jean Néel** et **Alain Denis**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les courbes de fixation de la soude en solution aqueuse par la cellulose-I et la cellulose-II ne diffèrent que pour les concentrations en soude inférieures à celles correspondant à la formation de l'alcali-cellulose $[2[C_6H_{10}O_5], NaOH]_n$. L'allure linéaire de la courbe de fixation de la cellulose-II est analogue à celle que donnerait la répartition de la soude entre deux solvants non miscibles : la cellulose et l'eau.

(*) Séance du 17 mai 1954.

La cellulose-I mise en contact avec une solution aqueuse de soude suffisamment concentrée subit une transformation structurale connue sous le nom de mercerisation et conduisant à la cellulose-II. Ce phénomène, qui se traduit par une modification des paramètres cristallographiques des régions ordonnées des fibres, s'accompagne de variations dans les propriétés physicochimiques du polymère.

Dans un travail antérieur, l'un de nous ([1]) a montré que les réactions d'hydratation des deux variétés de cellulose, sont différentes et que celles-ci donnent deux hydrates distincts : $\left[2[C_6H_{10}O_5]_I, H_2O\right]_n$ et $\left[[C_6H_{10}O_5]_{II}, H_2O\right]_n$.

Nous avons poursuivi cette étude en recherchant si ces différences se manifestent également dans le cas de la fixation de la soude par la cellulose. Les expériences dans lesquelles G. Champetier avait étendu l'application de la méthode des restes aux composés macromoléculaires et qui lui avaient permis de mettre en évidence les alcali-celluloses : $\left[2[C_6H_{10}O_5]_I, NaOH\right]_n$; $\left[3[C_6H_{10}O_5]_I, 2\,NaOH\right]_n$; $\left[4[C_6H_{10}O_5]_I, 3\,NaOH\right]_n$ et $\left[[C_6H_{10}O_5]_I, NaOH\right]_n$ ont été reprises dans les mêmes condititions sur des échantillons de cellulose mercerisée.

La courbe de fixation de la soude par la cellulose-II ne présente que peu de différence avec celle relative à la cellulose-I. Elle reproduit les quatre paliers de solvatation caractéristiques des quatre associations moléculaires précédentes. Néanmoins, dans le domaine des faibles concentrations en soude, les deux courbes divergent notablement comme le montre la figure 1.

Alors que la fonction de fixation apparente de la soude sur la cellulose-I est d'allure parabolique jusqu'à la concentration correspondant à la formation du composé $\left[2[C_6H_{10}O_5]_I, NaOH\right]_n$, elle est linéaire dans le cas de la fixation de la soude sur la cellulose-II.

L'existence de ce segment rectiligne suggère un mécanisme de réaction différent pour les deux variétés de cellulose. On peut interpréter ce résultat par analogie avec ceux auxquels conduirait l'application de la méthode des restes à un système ternaire hétérogène formé de deux constituants non miscibles P (cellulose) et A (eau) et qui dissoudraient le troisième, B (soude), avec un coefficient de répartition K. En reprenant les notations utilisées dans une précédente publication ([2]), nous pourrions représenter les résultats de l'analyse des divers échantillons hétérogènes rapportés à un motif-gramme du polymère par les grandeurs a et b relatives respectivement à l'eau et à la soude.

Pour des « restes » différemment essorés après équilibre avec une solution

---

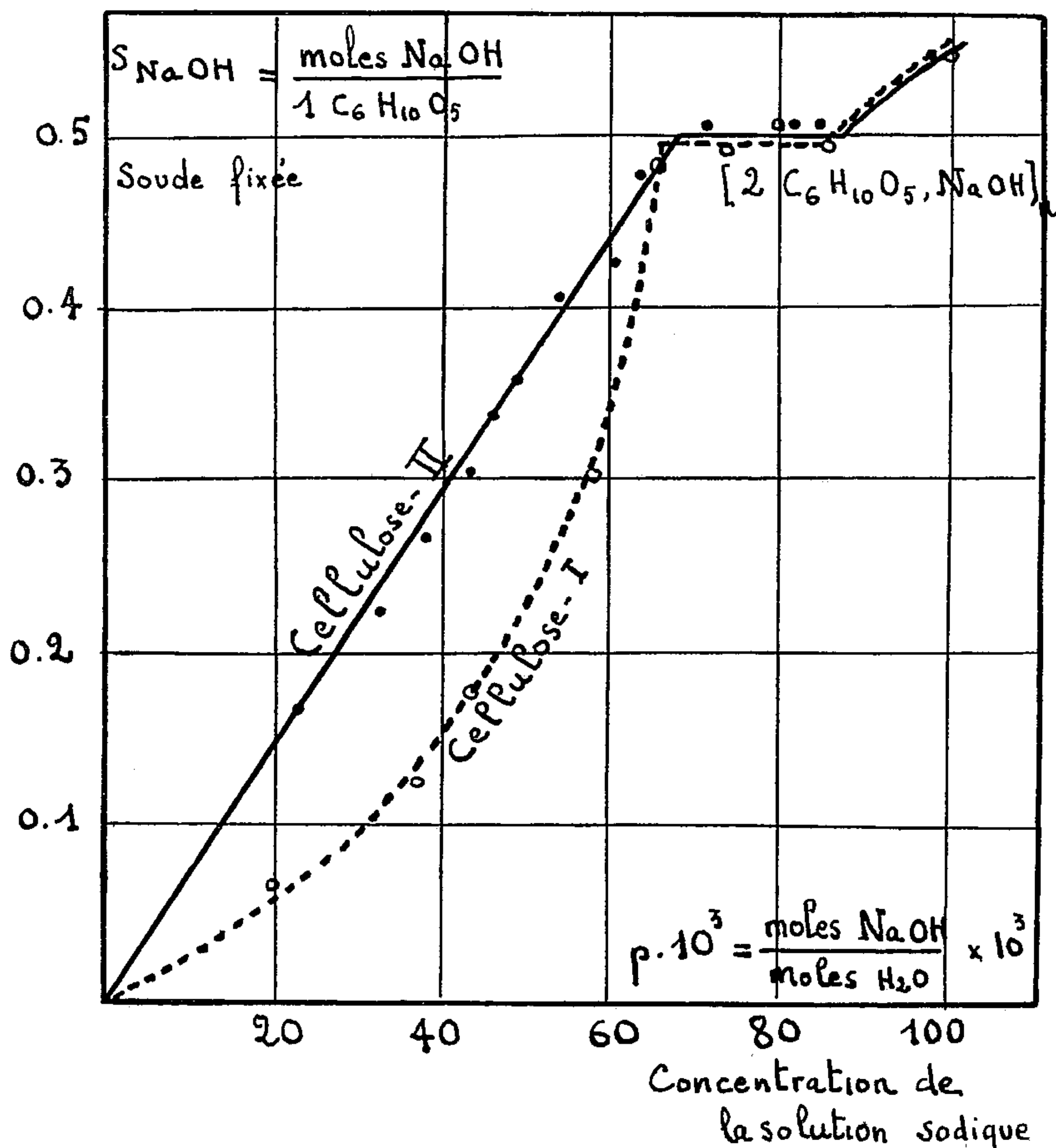
([1]) G. Champetier, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5.

([2]) G. Champetier et J. Neel, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 930.

de soude de concentration p, les résultats analytiques seraient de la forme

$$a = \lambda, \qquad b = \lambda p + p',$$

p' étant la concentration de la soude dans le polymère, évaluée en molécules NaOH pour 1 $C_6H_{10}O_5$.



Si $p' = Kp$, $b = (\lambda + K)p$, et les points expérimentaux s'aligneraient sur la droite $b = (a + K)p$.

La solvatation apparente en soude de la cellulose serait $s_B = Kp$ c'est-à-dire une fonction linéaire de p, issue de l'origine.

Cette hypothèse très simple rend donc compte du phénomène observé.

Le comportement du système cellulose-II, eau, soude est donc bien analogue à celui d'un système ternaire formé de deux constituants non miscibles entre lesquels se répartirait un troisième constituant soluble dans les deux premiers. L'apparition du palier de solvatation correspond à un phénomène de saturation et le fait qu'il se produit lorsque le rapport moles NaOH/1 $C_6H_{10}O_5$ dans la phase solide est égal à 1/2, nous amène à conclure que cette saturation est due à la formation d'une association moléculaire $\left[2[C_6H_{10}O_5]_{II}, NaOH\right]_n$.

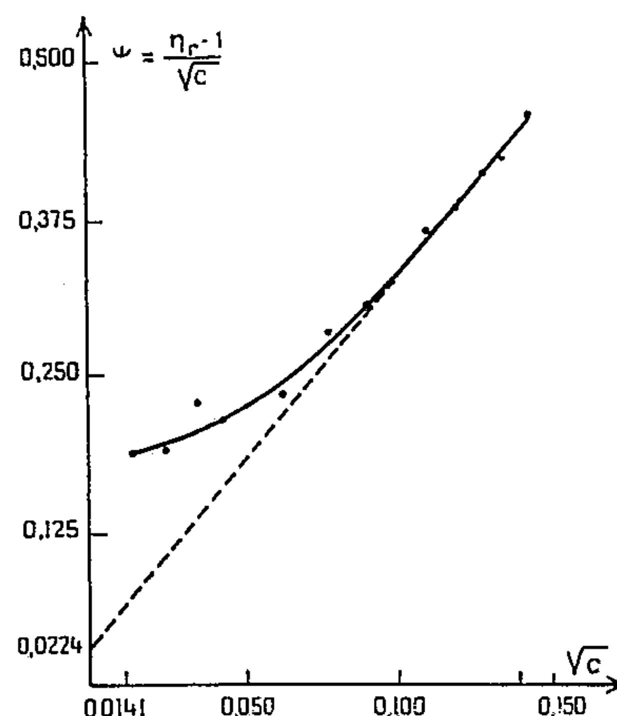
La cellulose-II semble donc réagir vis-à-vis de la soude comme un constituant homogène. Ce n'est pas le cas pour la cellulose-I dans le réseau de laquelle les possibilités de pénétration de l'eau et de la soude sont inégales suivant les régions plus ou moins ordonnées. Ainsi peuvent s'expliquer les divergences entre les courbes de fixation de la soude par les deux variétés de cellulose, pour des concentrations inférieures à celles correspondant à la mercerisation complète de la cellulose-I.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude viscosimétrique de solutions d'acétate de cuivre.* Note (*) de M. **Minko Balkanski**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'équation empirique $\psi = A + B\sqrt{c} + Dc^2$ rend compte de la courbe expérimentale $(\eta r - 1)/\sqrt{c} = f(\sqrt{c})$, l'identification des coefficients de cette équation permet de calculer la constante de dissociation du sel et le volume effectif des ions en solution.

Par des mesures viscosimétriques à différentes concentrations nous essayons de déterminer le volume effectif des ions dans la solution considérée et de voir leur arrangement dans la phase liquide. Cette étude a été faite à l'aide d'un tube viscosimétrique qui nous permet d'atteindre une grande précision (erreur relative : 10^{-4}) tout en travaillant d'une façon continue, ce qui évite les dilutions à part, et diminue les erreurs individuelles de l'expérimentateur. Toutes les mesures de temps de chute ont été faites dans un thermostat maintenu à $25° \pm 0,2°$. Les résultats expérimentaux sont présentés sur le tableau qui suit et exprimés sur le graphique.

c g/cm³	$\sqrt{c}$	$\frac{\eta_r - 1}{\sqrt{c}}$	v Å³
0,02	0,141	0,47	2100
0,018	0.134	0,438	2110
0,016	0,126	0,42	2143
0,014	0,118	0,39	2165
0,012	0,108	0,37	2190
0,008	0,09	0,31	2243
0,006	0,0775	0,294	2285
0,004	0,0632	0,24	2320
0,0018	0,0424	0,22	2470
0,0012	0,0346	0,23	2560
0,0006	0,0245	0,19	2790
0,0002	0,0141	0,189	3200



Dans la recherche d'une explication de ces résultats nous nous appuyons sur l'hypothèse d'Einstein : les particules dissoutes sont des sphères et le solvant

(*) Séance du 17 mai 1944.

un milieu continu auxquels on applique les formules de l'hydrodynamique des milieux continus : $\eta = \eta_0(1 + 2,5\,\varphi)$, φ est le rapport du volume total des sphères dissoutes au volume du solvant.

Trouvée pour les molécules non chargées cette formule a été appliquée aux solutions aqueuses d'électrolytes pour la première fois par M. E. Darmois. Mlle Sutra ([1]) a essayé d'utiliser des développements en série.

L'ensemble des résultats expérimentaux peut être représenté par l'équation : $(\eta_r - 1)/\sqrt{c} = A + B\sqrt{c} + D c^2$.

A est le coefficient de Falkenhagen ([2]) caractéristique pour l'électrolyte en solution qui peut être calculé par l'équation :

$$A = \frac{1,45}{\eta_0\sqrt{D_0 T}}\sqrt{\frac{y_1 z_1}{z_1 + z_2}}\left[\frac{l_1 z_2^2 + l_2 z_1^2}{4\, l_1 l_2} - \frac{(z_2 l_1 - z_1 l_2)^2}{l_1 l_2\left(\sqrt{l_1 l_2} + \sqrt{l_1 z_2 + l_2 z_1}\sqrt{\frac{z_1 + z_2}{z_1 z_2}}\right)}\right]$$

où nous prenons pour CH_3COO^-, $l_1 = 40,9$ et pour Cu^{++}, $l_2 = 50$ ([3]). Par le calcul nous obtenons le coefficient $A = 0,0224$, c'est bien la valeur que l'on obtient par l'extrapolation sur l'axe des ψ pour $\sqrt{c} = 0$.

Si nous exprimons la courbe expérimentale par l'équation $\psi = A + B\sqrt{c} + D c^2$ en considérant les valeurs : $c_1 = 0,02$, $\sqrt{c_1} = 0,141$, $\psi_1 = 0,47$; $c_2 = 0,008$, $\sqrt{c_2} = 0,09$, $\psi_2 = 0,31$ nous pouvons calculer les coefficients B et D de l'équation expérimentale et nous obtenons : $B = 3,2$, $D = -10$.

Une signification physique de ces coefficients est donnée dans la thèse de Mlle Sutra ([4]), le signe moins devant D indique notamment une dissociation incomplète de l'électrolyte en solution, puisqu'en admettant l'exactitude de la « formule de dilution » on identifie D à A/2 K. Nous pouvons donc calculer la constante de dissociation de l'acétate de cuivre dans le domaine des concentrations considérées : $D = A/2\,K = 0,0224/2\,K$; $K = 0,0224/20 = 11 . 10^{-4}$.

Si l'on compare l'équation d'Einstein qui donne la viscosité $(\eta - \eta_0)/\eta_0 = 2,5\,\varphi$ et l'équation obtenue empiriquement, on peut déduire le volume des particules en solution. En considérant les ions comme sphériques, pour c molécules par litre nous aurons un volume total $c . 6 . 10^{23}\, v$, v étant la somme des volumes des ions donnés par la molécule, ce qui donne $\varphi = c . v . 6 . 10^{23}/10^3 = 6 . 10^{33}\, cv$ comme nous employons v en Å, c'est-à-dire 10^{-24} cm³ : et le terme 2,5 de l'équation d'Einstein devient $0,0015\, cv$. Nous obtenons alors $\eta_r - 1 = 0,0015\, cv$ d'autre part, nous avons l'équation empirique : $\eta_r - 1 = A\sqrt{c} + Bc + Dc^{\frac{5}{2}}$.

([1]) *J. Chim. Phys.*, **43**, 1946, p. 189 et 279.

([2]) *Elektrolyten*, Leiptzig, 1932.

([3]) B. E. Conway, *Electrochimical Data*, Elsevier, 1952, p. 145.

([4]) *J. Chim. Phys.*, **43**, n° **12**, 1946, p. 296.

De ces deux équations nous pouvons tirer v

$$v = \frac{1}{0,0015}\left(B + \frac{A}{\sqrt{c}} + Dc^{\frac{3}{2}}\right)$$

Nous voyons ainsi qu'en admettant que la viscosité d'une solution d'électrolyte est due à « l'effet Einstein », c'est-à-dire à l'influence des sphères, que sont les ions entourés de leur eau d'hydratation, sur l'écoulement du liquide, cette viscosité dépend essentiellement du volume de ces sphères qui, de son côté, est une fonction de la concentration et de la dissociation des électrolytes. En faisant dépendre v de $\sqrt{c}$, A et D nous lions la viscosité à la nature de l'électrolyte par la fonction A, à son degré d'hydratation $f(\sqrt{c})$ et à son degré d'association par la fonction D. Étant donné que la grandeur des ions dépend de leur état de dissociation dans la solution donnée, nous exprimons leur volume effectif en solution en fonction de leur nature et de leur hydratation. Nous appellerons « volume du complexe solvaté » ce volume effectif des ions en solution. Il est difficile de donner des valeurs précises du « volume du complexe solvaté » pour chacun des ions en solution étant donné que le v que nous calculons est la somme des volumes des ions donnés par la molécule en solution : $v = \sum_k v_{ik}$. Nous pouvons seulement faire une estimation approximative en prenant en considération le degré d'hydratation de chacun des ions (Cu^{++} et CH_3COO^-) calculé par d'autres méthodes.

Dans le tableau nous donnons les valeurs de v calculées d'après la formule proposée. Le volume v augmente avec la dilution, ce qui est conforme aux résultats déjà connus.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la variation de porosité des revêtements électrolytiques en fonction des conditions d'électrolyse.* Note (*) de MM. **René Audubert** et **Maurice Bonnemay**, présentée par M. Eugène Darmois.

On rend compte des résultats obtenus par deux méthodes nouvelles de détermination des porosités des revêtements électrolytiques et des variations observées en ce qui concerne des dépôts de chrome sur cuivre, obtenus dans des bains contenant 250 g/l de CrO_3 et des quantités variables de trilon B et de sulfate de soude.

Il a déjà été rendu compte ([1]) de deux méthodes permettant de déterminer la porosité des revêtements électrolytiques.

La première consiste à étudier l'évolution du potentiel d'une plaque d'un

(*) Séance du 12 avril 1954.

([1]) M. Bonnemay, H. Makram et J. Royon, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1086.

métal M recouverte du dépôt étudié et plongeant dans une solution d'un sel de M, en fonction du temps. On constate que la courbe qui représente cette évolution passe par un point remarquable qui permet de définir le temps au bout duquel l'électrolyte traverse le dépôt et entre en contact avec le métal de base. Ce temps de passage caractérise l'épaisseur et la qualité du dépôt.

Cette méthode est recoupée par un procédé utilisant les traceurs radioactifs et qui consiste à activer à la pile atomique le métal de base, puis à étudier la manière dont la radioactivité passe en solution en fonction du temps. Le temps de passage ainsi mesuré est le même que celui qui a été défini par la méthode électrochimique.

On a appliqué ces résultats à l'étude des revêtements de chrome obtenus en utilisant des bains de chromage différents.

Soit le bain : CrO_3, 250 g/l et SO_4H_2, 2,5 g/l; auquel on ajoute SO_4Na_2 : 0 g/l, 10 g/l, 20 g/l, 40 g/l, 65 g/l; puis on a ajouté au bain classique : 0,25 g/l, 1 g/l, 2 g/l de trilon B. Et on a étudié la variation du temps de passage à épaisseur constante. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Épaisseur : 10 μ.

Teneur en SO_4Na_2 (g/l).	Temps de passage (mn).	Teneur en SO_4NA_2 (g/l).	Temps de passage (mn).
0	60	40	160
10	16	65	40
20	20		

On peut voir que le temps de passage est maximum, c'est-à-dire la porosité minimum, pour une teneur de 40 g/l environ de SO_4Na_2. Revenant alors au bain classique, nous avons ajouté des quantités croissantes de trilon B.

Épaisseur : 10 μ.

Teneur en Trilon B. (g/l).	Temps de passage (mn).	Teneur en Trilon B. (g/l).	Temps de passage (mn).
0	60	1	160
0,25	20	2	795

Ce tableau montre l'évolution du temps de passage en fonction de la quantité de trilon B. Il apparaît nettement qu'on obtient une porosité maximum pour une teneur de 0,25 g/l.

Si l'on compare les résultats que nous avons obtenus avec les bains contenant du trilon B et ceux qui sont obtenus avec le bain classique, on constate que le temps de passage est multiplié par 10 environ, donc que la porosité est divisée par cette même valeur.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Influence des impuretés sur la recristallisation secondaire du fer doux.* Note de M. **Roger Guihaumé**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans une Note antérieure [1], nous avons donné une méthode pour obtenir des cristaux de fer doux de grandes dimensions par laminage à froid suivi de recuit sous hydrogène sec et purifié au-dessous du point de transformation allotropique A_3 (910° C).

La croissance exagérée du grain, qui se manifeste dans cette expérience s'apparente à la recristallisation que l'on qualifie de secondaire, car elle prend naissance à partir d'une matrice primaire recristallisée à grains fins. On ne possède pas encore d'explication acceptée de ce phénomène. J'apporte ici une contribution aux recherches sur ce sujet en étudiant le rôle des impuretés.

Dans mes expériences, la nature des impuretés paraît en effet, constituer un facteur important. Nous avons observé *que les fers doux du type Armco* présentent ce mode de recristallisation, alors que *les fers du type Ugiperval* (obtenus selon le procédé R. Perrin) même chauffés 100 h, au-dessous de A_3 *ne donnent pas naissance à de gros grains.*

Les analyses moyennes de ces fers :

Type.	C.	P.	S.	Mn.	Cu.	Ni.
Armco..........	0,035	$\leqq$0,010	0,025	0,035	0,09	0,06
Ugiperval........	0,040	0,015	0,015	0,100	0,02	–

font ressortir que, pour une même teneur totale en impuretés, les teneurs en cuivre et en manganèse sont fort différentes. Par contre, les micrographies de l'état initial des divers échantillons présentent une grande diversité et l'état cristallographique initial ne semble pas intervenir beaucoup. Ces considérations nous encouragent à avancer une explication chimique plutôt que cristallographique de cette différence de comportement.

Pour en préciser les éléments, nous avons réalisé les expériences suivantes :

a. Deux échantillons d'un même métal, de même épaisseur, préparés de façon identique, écrouis de 80 % ont été traités 50 h à 890° C, l'un dans une atmosphère d'hydrogène, l'autre dans une atmosphère d'argon; ce dernier n'a pas donné de croissance exagérée du grain à l'opposé du premier.

b. Au cours de nos expériences sur le fer Armco, nous avons remarqué

[1] R. Guihaumé, M. Sternberg et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 904.

que des échantillons écrouis de 80 %, à partir de plats d'épaisseur variant de 15 à 30 mm ont nécessité des temps d'incubation allant de 15 à 30 h; l'échantillon le plus épais demandant une période d'incubation plus longue avant de donner des gros cristaux secondaires.

Ces observations attirent l'attention sur l'action chimique de l'hydrogène qui serait de réduire les sulfures. En effet, le soufre présent dans les deux fers se trouve à l'état de sulfure; pour l'Ugiperval riche en manganèse il y a formation de SMn qui dissout SFe pour former un sulfure double stable (2). Dans le fer Armco, la faible teneur relative en manganèse conduit à une répartition du soufre entre fer et cuivre sous forme de Cu_2S et FeS; les chaleurs de formation de ces deux sulfures étant du même ordre : 27 920 et 28 000 cal/mole, il y a formation d'un équilibre déjà signalé par Stedman (3). Or l'hydrogène réduit lentement Cu_2S à partir de 800° C (4) alors que SMn reste inattaqué jusqu'à 1100° C. On comprend ainsi la différence de comportement du fer Armco et de l'Ugiperval.

Remarquons que nos expériences réalisent la contre-épreuve de celle de Dunn (5) sur les Fe-Si; cet auteur avait montré que la croissance était inhibée par un traitement sous azote entraînant probablement la formation de nitrure, nous montrons qu'en réduisant une impureté (Cu_2S-FeS) on initie la recristallisation.

D'autre part, dans le cas du cuivre, au milieu d'études très diverses, sur des métaux variés, on remarque le travail de Turkalo et Turnbull (6) qui comparent la recristallisation du cuivre OFHC à celle d'un cuivre très pur (99,999 %). Ils signalent que, toutes choses égales par ailleurs, le cuivre OFHC recristallise vers 800-900° C tandis que le cuivre très pur recristallise à 500° C.

Ces résultats et leur interprétation viendraient donc infirmer sensiblement la distinction faite habituellement : jusqu'à présent on classait les recristallisations en deux espèces, en supposant que la croissance secondaire s'effectuait soit à partir d'une phase dispersée, soit à partir d'une texture préférentielle due à l'écrouissage. Ici, au contraire, ces deux facteurs sont requis simultanément, mais de plus la présence d'une impureté particulière (Cu_2S, FeS) serait nécessaire; enfin d'autres impuretés (FeS, MnS) seraient inhibitrices.

---

(2) R. CASTRO et A. PORTEVIN, *Rev. Metall.*, Juin 1936, p. 407.

(3) STEDMAN, *Eng. Mining*, 115, 1922, p. 1023.

(4) J. W. MELLOR, *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, 3, p. 216.

(5) *A. S. M.*, 1949, p. 123.

(6) *Metals Transactions*, 185, 1949, p. 663.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Réactifs de l'antimoine.* Note (*) de M. **Pierre Bevillard**, transmise par M. Paul Pascal.

Parmi les réactifs de l'antimoine pentavalent, on recommande la rhodamine B([1]), le violet de méthyle ([2]), plus rarement la gallocyanine ([3]).

Vis-à-vis de la rhodamine B, le molybdène, le tungstène, le vanadium interfèrent avec l'antimoine ; la gallocyanine nous paraît offrir un intérêt analytique des plus médiocres du triple point de vue de la netteté, sensibilité et spécificité. L'antimoine réagit sans doute d'une façon toute différente avec ce colorant suivant son état valentiel, contrairement à certaines opinions formulées à ce sujet, pensons-nous. Le métalloïde engagé sous sa forme trivalente donne vraisemblablement un complexe avec la fonction orthodiphénol, la réaction étant à rapprocher de celle fournie par la méthyltrihydroxyfluorone ([4]). Sous sa valence maximum, l'antimoine serait plutôt apte à produire un dérivé d'oxydation lié à l'existence de la fonction amine du réactif.

Nous avions signalé le remplacement possible du violet de méthyle par des colorants aminés du groupe du triphénylméthane (vert malachite, vert brillant). Les réactions observées manquent de spécificité, car le mercure, métal dont la présence est gênante dans la plupart des analyses systématiques, entraîne l'apparition d'une coloration ou d'un précipité analogue ([5]).

La propriété quasi permanente des réactifs de l'antimoine étant de posséder une fonction amine, substituée ou non, nous avons examiné quelques matières colorantes se rattachant à cette série.

Le composé formé en présence d'antimoine au maximum possède souvent une couleur voisine de celle du réactif d'origine, mais sa propriété essentielle est sa légère solubilité dans le benzène qu'il colore cependant de manière intense. En l'absence d'antimoine le benzène reste incolore ou prend une teinte jaunâtre.

La gamme des colorants azoïques offre l'avantage d'une très bonne spécificité ; le mercure, l'argent, le molybdène en particulier ne provoquent aucune réaction similaire. Les colorants suivants dissous à saturation dans l'alcool, ont été étudiés en milieu acide chlorhydrique concentré.

On additionne 2 cm^3 d'acide chlorhydrique d'une goutte de liquide pour

---

(*) Séance du 17 mai 1954.

([1]) E. Egrive, *Z. anal. Chem.*, 70, 1927, p. 400; *C. B.*, 1, 1927, p. 2579; *A. A.*, 1927, p. 1779.

([2]) V. I. Kuznetsov, *S. Chim. Anal. Russ.*, 2, 1947, p. 179.

([3]) J. V. Dubsky, *Chem. Listy*, 34, 1940, p. 1; *C. B.*, 2, 1940, p. 1331; *A. A.*, 1940, p. 5370.

([4]) P. Wenger, R. Duckert et C. R. Blancpain, *Helv. Chim. Acta*, 20, 1937, p. 1427.

([5]) P. Bevillard, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 711.

essai et d'une goutte de réactif; on agite vigoureusement après avoir introduit 1 cm³ de benzène; après décantation, le benzène présente une couleur plus ou moins intense s'il y avait de l'antimoine pentavalent.

α-naphtylaminoazobenzène : le benzène se colore en rouge. Sensibilité 8 mg Sb par litre;

Diméthylaminoazobenzène : le benzène se colore en rose. Sensibilité 4 mg Sb par litre;

p-aminoazobenzène : le benzène se colore en violet. Sensibilité 2 mg Sb par litre;

Diméthylaminoazobenzène : le benzène se colore en violet. Sensibilité 2 mg Sb par litre.

Nous avons également étudié la réaction avec quelques nouveaux colorants azoïques du groupe du diphényle. Ils doivent être utilisés en milieu acide chlorhydrique 5 N car à des concentrations plus fortes, leur coloration propre devient gênante.

Diméthylaminophénylazodiphényle (coloration mauve). Sensibilité 2 mg Sb par litre;

Diéthylaminophénylazodiphényle (coloration mauve). Sensibilité 1 à 2 mg Sb par litre;

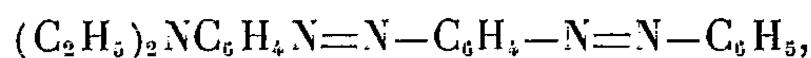
Phénylaminophénylazodiphényle (la solution dans l'acide acétique concentré vire du rose pâle au violet). Sensibilité 1 mg Sb par litre.

Signalons encore le bleu de méthylène en solution dans l'acide chlorhydrique 2 N donnant un précipité bleu violet qui, contrairement au colorant, est soluble dans le chloroforme qu'il colore en bleu foncé.

De même, nous avons condensé le diazoïque du jaune d'aniline avec des amines envue de l'obtention de nouveaux réactifs :

Le chlorhydrate du jaune d'aniline (aminoazobenzène) est solubilisé à chaud dans l'acide acétique concentré; après refroidissement on diazote par la quantité théorique de nitrite de sodium dissous dans la plus petite quantité d'eau possible. Après quelques minutes on laisse écouler goutte à goutte le liquide rouge foncé obtenu dans une solution acétique contenant l'amine à copuler. Le précipité formé est recueilli sur Büchner, lavé à l'alcool, séché. On le recristallise dans une petite quantité de pyridine, la solution obtenue étant abandonnée une nuit à la glacière. On essore, lave à l'alcool et recristallise dans ce dernier solvant le colorant obtenu.

Diéthylaminophènylazo-azobenzène :



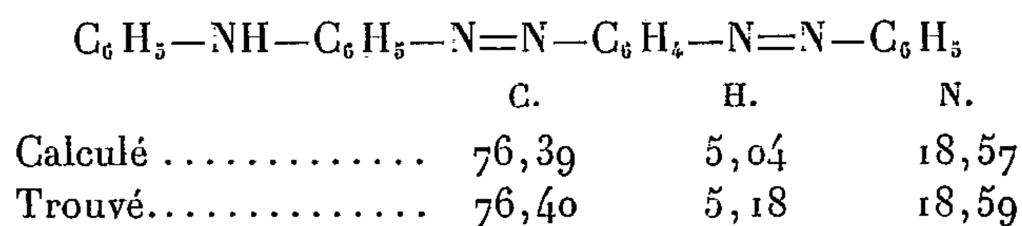
$$(C_2H_5)_2NC_6H_4N{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_5,$$

	C.	H.	N.
Calculé	73,95	6,44	19,61
Trouvé	73,76	6,71	19,46

Il s'emploie comme son homologue méthylé en présence d'acide chlor-

hydrique 10-12 N. Le benzène se colore en violet. On détecte jusqu'à 2 mg d'antimoine par litre de solution.

Phénylaminophénylazo-azobenzène :



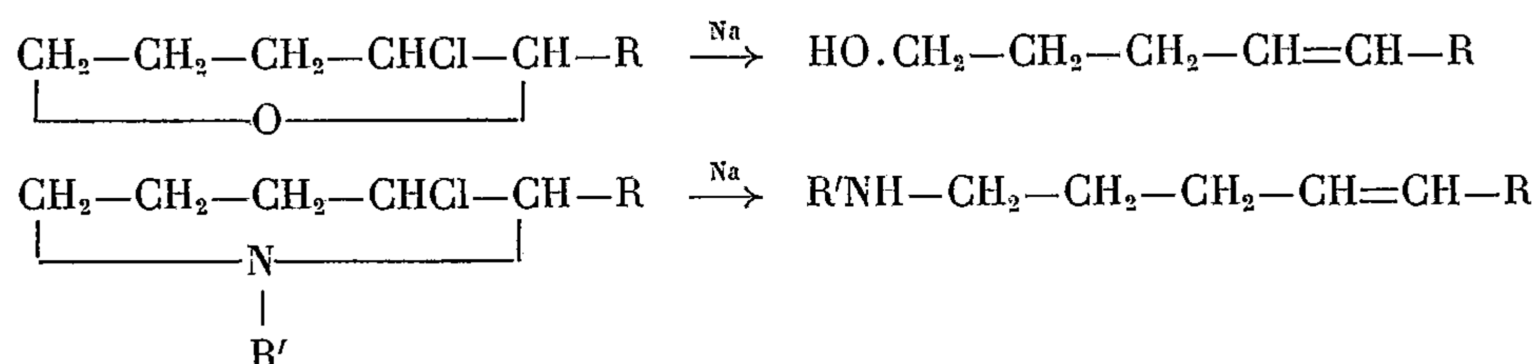
	C.	H.	N.
Calculé	76,39	5,04	18,57
Trouvé..............	76,40	5,18	18,59

Le colorant formé en présence d'antimoine n'est plus soluble dans le benzène et les solvants organiques usuels. La solution bleue du réactif dans l'acide chlorhydrique concentré précipite en bleu violet pour des concentrations de 10 mg d'antimoine par litre.

Le jaune d'aniline et le diméthylaminoazobenzène, colorants commerciaux, apparaissent d'un emploi tout à fait recommandable ainsi que le diméthyl ou diéthylaminophénylazo-azobenzène. Ils rendent pratiquement spécifique la détermination de l'antimoine pentavalent.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du sodium sur quelques amines tertiaires β-chlorées.* Note de MM. **Raymond Paul** et **Serge Tchelitcheff**, présentée par M. Marcel Delépine.

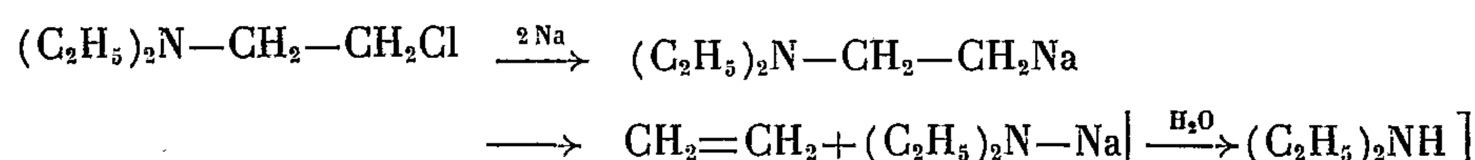
Lorsque l'on fait agir le sodium sur les chloro.3 tétrahydropyrannes, on obtient avec d'excellents rendements les alcools γ-éthyléniques ([1]), ([2]); nous nous sommes donc demandé si la même réaction appliquée aux chloro.3 pipéridines substituées à l'azote ([3]), ([4]) ne pourrait nous conduire par un mécanisme analogue ([5]) aux amines γ-éthyléniques :



Des essais préliminaires effectués avec le diéthylamino-1 chloro-2 éthane nous ont montré qu'une telle réaction était possible, mais en outre que le phénomène était bien plus complexe que dans le cas des éthers β-chlorés. En opérant dans les conditions indiquées pour la préparation des alcools γ-éthyléniques ([1]), ([2]) nous avons obtenu :

(1) R. Paul et O. Riobé, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 475.
(2) O. Riobé, *Ann. de Chimie*, (12), 1949, 4, p. 593.
(3) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 12, 1945, p. 827.
(4) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, p. 385.
(5) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, C. 109.

1° de l'*éthylène*. caractérisé à l'état de dibromo. 1.2 éthane, et de la *diéthylamine*, isolée à l'état de diéthyl-N-N *p*. toluène sulfamide (F 59°; trouvé %, N 6,23; S 14,07) provenant de la réaction attendue :



$$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2Cl \xrightarrow{2\,Na} (C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2Na \longrightarrow CH_2=CH_2+(C_2H_5)_2N-Na\left[\xrightarrow{H_2O}(C_2H_5)_2NH\right]$$

Cette réaction porte sur 30 à 35 % de l'amine chlorée initiale.

2° du bis-*diéthylamino*-1.2 *éthane* ($E_{20}=80$-82°. Picrate F = 265°; N % = 17,78 tr.) résultant de la condensation du diéthylaminochloréthane avec la diéthylamine (ou son dérivé sodé) engendrée dans la réaction précédente. Rdt 12 %.

3° et enfin de la *triéthylamine* (Picrate, F = 176°; N % = 16,88 tr.) sur l'origine de laquelle nous reviendrons plus loin. Rdt 30 %.

Des résultats tout à fait analogues ont été obtenus avec le diéthylamino-1 chloro-2 propane. Nous avons pu isoler en effet :

du *propène* et de la *diméthylamine* (diméthyl-N-N p. toluène sulfamide, F = 81°). Rdt 46 %.

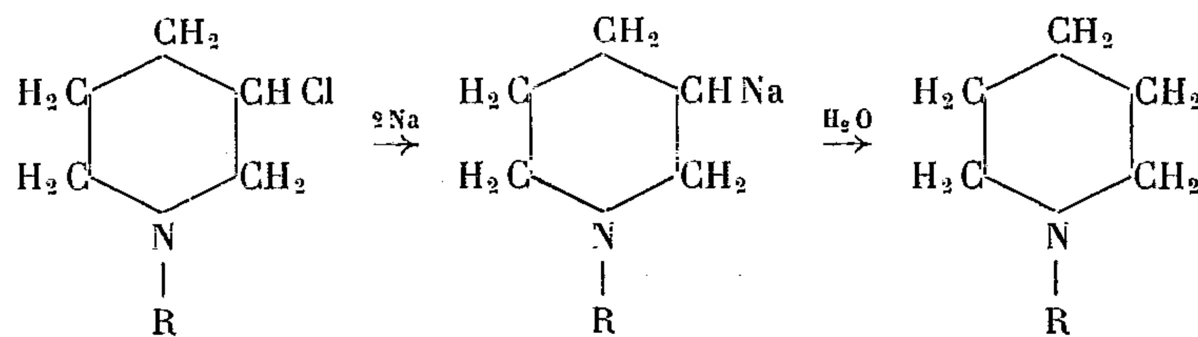
du bis-*diméthylamino*-1.2 *propane* (E = 140-142°; N % = 21,53 tr. Picrate, F = 190°; N % = 19,05). Rdt 7 %.

et du *diméthylamino*-1 *propane* (E = 65-67°. Picrate, F = 110°; N % = 17,48 tr.). Rdt 39 %.

Dans le cas de l'éthyl-1 chloro-3 pipéridine, la réaction espérée, conduisant à l'éthylamino-1 pentène-4 est la moins importante (Rdt 7 %) : le produit principal est l'*éthyl*-1 *pipéridine* (Rdt 43 à 54 %) caractérisée par son picrate (F = 172°; N % = 16,40 tr.) et par son sel de pénicilline (F = 158°).

La butyl-1 chloro-3 pipéridine se comporte d'une facon analogue : l'ouverture du cycle est peu importante (Rdt 4 %) et l'on obtient surtout la *butyl*-1 *pipéridine* (Rdt 40 % — $E_{20}=67$-68°; N % = 10,2 tr. Picrate : F = 136°; N % = 14,9 tr.).

Ici la déshalogénation paraît être le principal résultat de l'action du sodium divisé. On pourrait donc supposer que le dérivé sodé formé dans un premier temps, assez stable, ne se réarrange pas aussi facilement que dans le cas des séries hydropyranniques et hydrofuranniques ([5]), et conduirait alors, sous l'action de l'eau, aux amines déshalogénées :



Cependant, une telle hypothèse est peu satisfaisante, car si, avant de décomposer par l'eau le produit de la réaction, on le traite soit par la glace carbonique, soit par le bromure d'allyle, on n'obtient ni amino-acide, ni allyl.3 pipéridine.

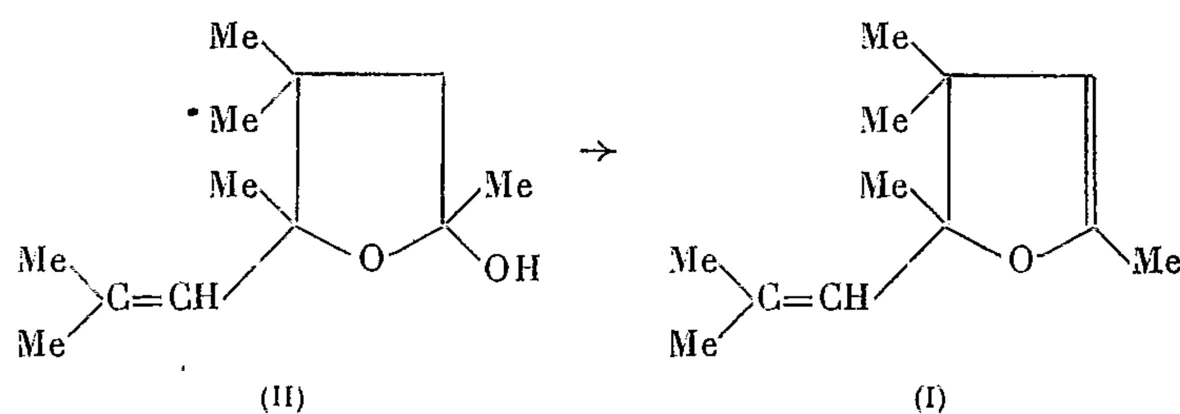
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction par l'amalgame de sodium de l'oxyde de mésityle; tétraméthyl-(2.4.4.5) ββ diméthyl-vinyl-5 hydroxy-2 tétrahydrofuranne* (II). Note de MM. **Joseph Wiemann** et **Robert Nahum**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction dans les conditions indiquées conduit avec de bons rendements au composé $C_{12}H_{22}O_2$ (II), à son produit de déshydratation et à des cétols.

La réduction a été étudiée par Vogel ([1]), Law ([2]), Harries et Eschenbach ([3]), et Claisen ([4]) par voie électrolytique, l'amalgame d'aluminium et de sodium : les auteurs indiquaient comme produits une cétone cyclopenténique et un cétol ([1]), ([2]).

Nous avons obtenu : un composé dihydro-furannique (I), déjà signalé ([5]) dans la réduction par le magnésium, et que nous avons isolé ici avec un rendement de 35 % ; deux composés cétoliques isomères ([5]) et un composé hydroxy-furannique (II) isolé avec un rendement de 55 %.

La structure de (II) résulte de l'absence de bande ultraviolette dans la région cétonique, et du fait qu'il conduit à (I) par une déshydratation très facile en cours de distillation ou sous l'action de l'isocyanate de phényle en tube scellé à 15°.



Les caractéristiques de (II) sont : $C_{12}H_{22}O_2$, trouvé %, C 72,7; H 11,3; calculé %, C 72,6; H 11,1; $É_{12}$ 102-103°; n_D^{20} 1,467; $D_{19°,5}^{4}$ 0,943; R. M. 58,27

([1]) *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 598.

([2]) *J. Chem. Soc.*, 1912, p. 1016.

([3]) *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 29, 1896, p. 380.

([4]) *Ann.*, 180, 1876, p. 7.

([5]) Kolobielsky et Wiemann, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1039.

pour 58,54; ε 3,85; μ 1,5 D; I. R. ([6]) 3411 cm^{-1}(OH) et 1682 cm^{-1} (liaison éthylénique); certaines de ces constantes, voisines de celles signalées ([7]) avaient conduit alors à attribuer la structure proposée ici à un des cétols ([5]); certaines propriétés du distillat passant entre 98° et 103° sous 12 mm indiqueraient la présence des deux formes stéréoisomères possibles de II.

Pour (I) il apparaît dans l'infrarouge outre à 1682 cm^{-1}, un maximum à 1585 cm^{-1}, qui résulte de l'insaturation nouvelle de la molécule.

L'identité du produit (I) isolé dans notre réaction et dans la réduction par le magnésium a été vérifiée par ses constantes et par la superposition des spectres infrarouges; néanmoins les données infrarouges signalées antérieurement ([8]) ne mentionnaient pas la raie à 1585 cm^{-1} et indiquaient une raie à 1652 cm^{-1} qui n'est pas apparente dans nos spectres.

Notre mode opératoire consiste à agiter très fortement un mélange de 32 g d'oxyde de mésityle (additionné ou non d'éther) et d'un volume variable d'eau, avec différents amalgames. La séparation des produits se fait par décantation, extraction, distillation et cristallisation. La méthode, qui nous a permis de suivre la réaction et de l'orienter avec un rendement de 55 % vers le produit (II) (relativement très instable) repose sur l'étude des variations de la constante diélectrique des différentes fractions obtenues au cours de distillations et cristallisations successives.

Les résultats sont les suivants :

1° Au-dessus de 15-20°, le produit dihydrofurannique disparaît complètement.

2° Entre — 1° et + 5°, les résultats sont très variables, le rendement en dihydrofurannique est nul pour un volume d'eau de 500 et 2 000 cm^3, maximum pour 1000 cm^3 (35 %).

3° En opérant avec 1000 cm^3 d'eau, mais contenant initialement des quantités variables de soude, nous pouvons faire disparaître complètement le dihydrofurannique, et orienter la réaction vers la formation de l'hydroxy-tétrahydrofuranne (R. 55 %).

C'est donc la variation de la concentration de la soude croissante pendant la réaction qui détermine l'orientation de celle-ci.

Nous avons vérifié la non-hydratation du composé (I) et la non-déshydratation du composé (II) dans les conditions de la réaction. Les produits (I) et (II) s'obtenant donc directement, la réaction s'expliquerait par la formation intermédiaire d'un radical (*a*), dont l'existence a été déjà formulée par l'un de

---

([6]) Nos spectres ont été pris au Centre d'études du rayonnement infrarouge du Laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne.

([7]) Wiemann et Glacet, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 923.

([8]) Kolobielsky, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1718.

nous ([9]), et par son passage à l'état d'ion carbonium (*b*), ([10]). Chacun de ces deux états intermédiaires engendrant respectivement le dérivé hydroxytétrahydrofurannique et le dérivé dihydrofurannique :



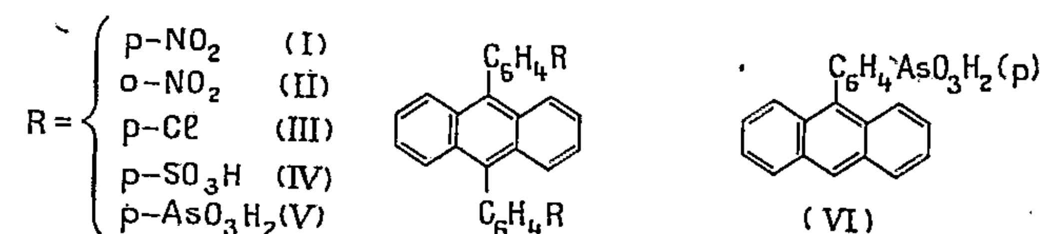
Ceci permettrait de comprendre pourquoi on ne peut isoler dans ces conditions un dérivé cyclo-propanique qui pourrait se former à partir du radical (*a*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *La préparation de méso-arylanthracènes par arylation directe de l'anthracène.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **Charles Degent**, présentée pas M. Charles Dufraisse.

Généralisation d'un procédé de préparation de mésoarylanthracènes qui consiste en la réaction, sur l'anthracène, d'anilines diazotées ou d'acétanilides N-nitrosées, portant des groupements *o*- et *p*-nitrés, *p*-chlorés, *p*-sulfonés et *p*-arsoniés.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons signalé que l'on pouvait obtenir un dérivé mésodiarylé de l'anthracène, en l'espèce le mésobis (*p*-nitrophényl) anthracène, I, par réaction directe de sels de diazonium cristallisés de la *p*-nitraniline (naphtalènesulfonate-1 et naphtalènedisulfonate-1.5), sur l'anthracène en suspension dans un mélange d'acide acétique, de son anhydride et de son sel de sodium. Nous avons voulu étendre cette réaction et en faire une méthode générale de préparation des mésodiarylanthracènes.

L'arylation de l'anthracène a été faite avec les sels de diazonium de l'*o*-nitraniline, de la *p*-chloraniline, de l'acide *p*-sulfanilique et de l'acide *p*-arsanilique. Elle n'a pu être obtenue avec le diazo de l'aniline simple.



Nous avons opéré tout d'abord dans le même milieu que précédemment

([9]) Wiemann, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 25.

([10]) Burr-Dewar, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1201.

(*) Séance du 10 mai 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 92.

(acide-anhydride acétiques et acétate de sodium), à 80°, avec le naphtalène-disulfonate-1.5 d'*o*-nitrobenzènediazonium, puis avec les sels internes de diazonium des acides *p*-sulfanilique et *p*-arsanilique et, enfin, avec le sel double formé entre le chlorure de *p*-chlorobenzènediazonium et le chlorure de cadmium.

Nous avons constaté encore que l'on peut remplacer le mélange d'acide et d'anhydride acétiques par l'acétone, à condition d'ajouter de l'acétate de sodium et du chlorure cuivrique; dans ces conditions, la réaction a lieu à la température ordinaire. La forme sous laquelle se trouve le sel de diazonium et la nature du solvant semblent donc avoir peu d'influence sur le cours de la réaction, si l'on a soin d'opérer en présence d'acétate de sodium; ce corps, en effet, aurait la propriété de favoriser la formation d'un acétate de diazohydroxyde, intermédiaire actif générateur de radicaux libres ([2]). En accord avec cette hypothèse, nous avons d'ailleurs remarqué que les acétanilides N-nitrosées, considérées comme tautomères des acétates de diazohydroxydes ([2]), peuvent également produire l'arylation de l'anthracène dans de bonnes conditions.

La réaction ne réussit bien que si elle est conduite en l'absence d'air. En particulier, le naphtalènedisulfonate-1.5 d'*o*-nitrophényldiazonium ne donne un rendement acceptable en mésobis(*o*-nitrophényl)anthracène, II, que si l'on opère en atmosphère d'azote; sans précautions spéciales vis-à-vis de l'air, on n'obtient qu'une quantité infime du produit attendu, la majeure partie de l'anthracène étant transformée en anthraquinone. Il est à noter cependant, que la réaction du sel de diazonium analogue de la *p*-nitraniline, signalée la première fois ([1]), est moins sensible à l'autoxydation, mais elle se produit également dans de meilleures conditions en atmosphère d'azote.

D'autres faits méritent encore d'être signalés. Tout d'abord nous n'avons jamais pu isoler, même en opérant à froid et en atmosphère inerte, de composés diaryldihydroanthracéniques; il ne semble donc pas que ces composés, facilement déshydrogénables en dérivés anthracéniques, aient pu se former intermédiairement. D'autre part, dans le cas de la réaction avec le diazo interne de l'acide *p*-arsanilique, il est possible d'obtenir, à côté du produit principal diarylé, l'acide anthranylène *bis*(*p*-phénylarsonique), V, une certaine proportion de produit monoarylé, l'acide *p*-anthranylphénylarsonique, VI.

Ces résultats nous permettent de penser que ces réactions d'arylation de l'anthracène par les radicaux aryles libres, sont différentes des réactions radicaliques d'alcoylation, d'acylation et de thio-acylation de l'anthracène, obtenues avec les azoïques [2.2'-azoisobutyronitrile ([3])], le tétracétate de

---

([2]) W. E. Bachmann et R. A. Hoffman, *Organic Reactions*, II, 1944, p. 228.

([3]) A. F. Bickel et E. C. Kooyman, *Rec.*, 71, 1952, p. 1137.

plomb [4] et l'acide thioacétique [5]; ces dernières réactions, en effet, procèdent par addition de radicaux libres en 9.10 sur les doubles liaisons conjuguées de l'anthracène, avec production d'anthracènes dihydrogénés en méso.

Dans notre cas, aucune addition des radicaux libres aryles en 9.10 n'est à envisager et l'anthracène serait plutôt transformé en radical anthranyle, puis en biradical anthranylène, par perte de un, puis de deux atomes d'hydrogène, sous l'influence des radicaux libres provenant de la décomposition des acétates de diazohydroxydes intermédiaires, avec libération d'azote. Ces radicaux anthranyles et anthranylènes réagiraient avec les radicaux aryles présents dans le milieu pour donner des mono et des diarylanthracènes. Mais lorsque l'affinité de ces radicaux libres aryles est atténuée par une cause quelconque (gêne stérique, comme dans le cas du diazo de l'*o*-nitraniline), l'oxygène de l'air réagirait de préférence, en donnant de l'anthraquinone.

DESCRIPTION DES DIFFÉRENTS COMPOSÉS OBTENUS. — *Bis(o-nitrophényl)-9.10 anthracène* ($C_{26}H_{16}O_4N_2$), II : prismes jaunes (benzène), F_{inst} 410°.

Bis (*p-chlorophényl*)-9.10 *anthracène* ($C_{26}H_{16}Cl_2$), III : prismes incolores (chloroforme), F_{inst} 311°, identifié au produit obtenu par réduction du diquinol provenant de l'action du magnésien du *p*-iodochlorobenzène sur l'anthraquinone [6].

Acide anthranylène bis (*p-phénylsulfonique*) ($C_{26}H_{18}O_6S_2 + 7H_2O$), IV; sels de sodium ($C_{26}H_{16}O_6Na_2 + 3{,}5H_2O$), de S-benzylthiouronium ($C_{42}H_{38}O_6N_4S_4$) : microcristaux incolores (eau). Sel d'aniline ($C_{38}H_{32}O_6N_2S_2 + 1H_2O$) : feuillets incolores (eau).

Acide anthranylène bis (*p-phénylarsonique*) ($C_{26}H_{20}O_6As_2 + 1H_2O$), V : microcristaux jaunes (alcool isoamylique). *Acide p-anthranylphénylarsonique* ($C_{20}H_{15}O_3As$), VI : fines aiguilles incolores (dioxane).

Aucun de ces dérivés sulfonés et arsoniés n'a de point de fusion défini. Les spectres d'absorption U. V. des différents composés obtenus sont analogues à celui du diphénylanthracène. L'oxydation acétochromique de tous ces corps donne de l'anthraquinone.

MINÉRALOGIE. — *Sur l'adhérence entre ciments de laitier ou ciments sursulfatés et matériaux enrobés*. Note de M. **Jacques Farran**, transmise par M. Albert Michel-Lévy

Nous avons étudié le contact liant-agrégat dans les bétons de ciments de

---

(4) L. F. Fieser et S. T. Putnam, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1038.

(5) B. M. Mikhailov et A. N. Blokhina, *Doklady Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 80, 1951, p. 373.

(6) C. K. Ingold et P. G. Marshall, *Soc.*, 1926, p. 3085.

laitier ou de ciments sursulfatés en utilisant les techniques décrites dans une précédente Note ([1]).

A. Couche de contact entre ciments de laitier et matériaux enrobés. — Lorsqu'une pâte pure normale ou un mortier 1/3 de ciment de laitier fait prise et durcit au contact d'une surface plane d'agrégat inerte, il se développe d'abord, dans l'interface, des cristaux automorphes et non jointifs de portlandite $Ca(OH)_2$, puis un gel qui recouvre la surface du support encore libre. En arrière du gel, du côté du liant, de fins cristaux enchevêtrés d'aluminates hydratés « hexagonaux » cristallisent, accompagnés de quelques cristaux plus gros de portlandite.

L'étude de la pellicule de contact sur des éprouvettes rompues après des durées de conservation différentes montre que le gel, au cours de son vieillissement, évolue en donnant naissance à des touffes de sulfoaluminate de Candlot accompagnées de sphérolites de calcite. D'autre part, dans une même pellicule examinée immédiatement après décollement, la quantité de sulfoaluminate cristallisé et de sphérolites de calcite est d'autant plus abondante que l'on se rapproche de la périphérie du collage.

Hypothèses concernant la formation de la couche de contact. — Lorsqu'une pâte de ciment de laitier fait prise au contact d'un agrégat inerte, la région de l'interface se sature d'abord en chaux, au moins localement, et des cristaux de portlandite se déposent les premiers. Dans ce milieu riche en chaux, le sulfate, provenant de l'anhydrite additionnée au laitier, se combine à l'alumine pour donner le sulfoaluminate de chaux à un radical sulfaté qui se dépose sous forme de gel et entoure les grains automorphes de portlandite. Lorsque tout le sulfate a été ainsi précipité, l'alumine restante cristallise sous la forme d'aluminates de chaux « hexagonaux » qui s'amoncellent au-dessus du gel. Ultérieurement, le gel de sulfoaluminate à un radical sulfaté, instable, évolue vers la formation de cristaux aciculaires stables de sulfoaluminate de Candlot avec libération d'alumine et de chaux. Cette chaux, née au sein d'un gel, est extrêmement divisée et se carbonate facilement en donnant les sphérolites de calcite qui accompagnent les touffes d'aiguilles de sulfoaluminate.

L'abondance de sulfoaluminate dans les régions du collage les plus accessibles à la diffusion de CO_2 (atmosphérique ou contenu dans l'eau de conservation) montre que la précipitation, à partir du gel, des cristaux stables du sel de Candlot est favorisée par la précipitation simultanée de la chaux sous forme de calcite. Le sulfoaluminate de Candlot se dissocie probablement lui-même, à la longue, puisque sur des éprouvettes vieilles de six mois nous avons observé des cristaux aciculaires de calcite provenant vraisemblablement d'une pseudomorphose des touffes d'aiguilles du sel de Candlot.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 73.

Conclusions en ce qui concerne l'adhérence. — Le contact entre une pâte de laitier et un agrégat inerte est assuré au début du durcissement par l'intermédiaire de cristaux de portlandite et d'un gel. Au cours du vieillissement, le gel initial se transforme progressivement en un amas de cristaux enchevêtrés de sulfoaluminate de Candlot et de sphérolites de calcite, probablement accompagnés d'un gel d'alumine. La forme aciculaire des cristaux du sel de Candlot et leurs dimensions très ténues, favorables aux type d'adhérence par rugosité, sont peu propices à des adhérences épitaxiques. Ces dernières pourront cependant se manifester au contact d'agrégats calcaires par l'intermédiaire de la portlandite initiale et, probablement aussi, de la calcite finement précipitée à partir du gel.

B. Couche de contact entre ciments sursulfatés et matériaux enrobés. — Après 15 jours de conservation dans l'eau, la pellicule de contact entre ciments sursulfatés et agrégats inertes est constituée par un gel à l'intérieur duquel ont cristallisé de fines aiguilles enchevêtrées de sel de Candlot. Les examens au moyen des rayons X montrent, en outre, de la calcite et de faibles quantités de portlandite. Au cours de son vieillissement, le gel évolue en donnant naissance à des aiguilles de sulfoaluminate de Candlot et à des sphérolites de calcite.

On est ainsi conduit à penser, par analogie avec le cas des laitiers, que lorsqu'une pâte de ciment sursulfaté fait prise au contact d'un agrégat inerte, la pellicule de contact est, à l'origine, suffisamment riche en chaux pour permettre à une partie, au moins, du sulfate de se déposer le long de l'interface sous forme de gel de sulfoaluminate à un radical sulfaté qui évolue ultérieurement vers la formation de sulfoaluminate cristallisé de Candlot, en même temps que de la chaux précipite sous forme de calcite et de l'alumine probablement à l'état de gel.

L'adhérence entre liant et agrégat inerte dans un béton de ciment sursulfaté est donc assurée par un gel au début du durcissement, puis par des cristaux aciculaires de sel de Candlot (peu favorables à des adhérences épitaxiques), et par de la calcite sphérolitique; sur des agrégrats calcaires, cette calcite peut sans doute s'orienter épitaxiquement.

C. Conclusions. — Ainsi, dans les bétons de ciments de laitiers ou de ciments sursulfatés, les couches de contact liant-agrégat sont de nature complexe. La diversité des minéraux qui les constituent, ainsi que leurs formes cristallines, ne sont pas favorables à des adhérences épitaxiques. En particulier, les épitaxies sur agrégats calcaires, faciles et quasi automatiques avec des ciments artificiels, sont beaucoup moins probables avec des ciments de laitier et peuvent devenir exceptionnelles avec des ciments sursulfatés.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de l'absorption des rayons X par des cristaux courbés au voisinage de l'angle de Bragg.* Note de M. **Gilbert Barrère**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude des lignes dues à la transmission des rayons X sous l'angle de Bragg par rapport à un système de plans réticulaires déterminé montre que l'on peut obtenir, dans certains cas, après courbure, des lignes sombres correspondant à des maxima d'intensité, au lieu des lignes claires habituelles, avec des cristaux de quartz qui présentent déjà ce phénomène à l'état plan.

Les échantillons de quartz améliorés par la technique déjà décrite (1) qui ont donné, à l'état plan, par transmission, les meilleures lignes sombres ont été courbés sur un cylindre porte-cristal de 40 cm de rayon en vue de leur montage sur un spectrographe à cristal courbé de Mlle Cauchois (2) ayant un cercle de focalisation de 40 cm de diamètre. Rappelons que les lames, d'une épaisseur moyenne de 23.10^{-2} mm étaient taillées parallèlement au plan de la taille Curie, c'est-à-dire $1\bar{2}10$ et que l'étude avait porté sur les plans réticulaires $\bar{1}011$ parallèles aux faces naturelles de la pyramide et perpendiculaires au plan de taille. Pour continuer l'étude sur ces plans et apprécier ainsi l'effet de la courbure, cette dernière a été effectuée de telle façon que ces plans demeurent parallèles aux génératrices du cylindre.

L'étude du spectrographe à cristal courbé montre qu'à tout spectre diffracté correspond un spectre direct constitué par les rayons X transmis par le cristal chacun sous l'incidence de Bragg déterminée par sa longueur d'onde propre pour le système réticulaire considéré. L'angle de Bragg augmentant avec la longueur d'onde, ces rayons se trouvent ordonnés en longueur d'onde sur le cercle de focalisation. Mais ils ne sont pas les seuls à irradier le cliché que nous plaçons à l'endroit où ils atteignent le cercle de focalisation; il y a aussi tous ceux qui traversent le cristal sous une incidence quelconque. Les premiers seront responsables du phénomène étudié qui sera plus ou moins noyé dans l'effet produit par les derniers.

J'ai utilisé l'émission de fluorescence du cuivre excitée par l'émission directe de l'anticathode de tungstène d'un tube Machlett AEG 50 T fonctionnant sous 19 kV. La ligne observée est due à la transmission du rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre. La source était large par rapport à la partie libre du cristal et assez proche de ce dernier pour que toute la partie utilisable contribue à la formation de la ligne spectrale observée.

Parmi les cristaux étudiés, l'un d'eux, H, a donné une raie sombre,

(1) G. Barrère, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1494.

(2) Y. Cauchois, *Thèse*, Paris, 1933.

un autre, D, a donné une raie claire. Entre ces deux extrêmes, des résultats intermédiaires : lignes claires bordées de sombre, ont été obtenus. Une étude antérieure sur des cristaux courbés d'aluminium et de quartz en service sur les spectrographes du laboratoire et non étudiés au préalable à l'état plan, ne m'avait permis d'obtenir que des raies claires. Dans une Note précédente ([1]), j'ai admis que, pour les cristaux plans, le maximum d'intensité constitué par une ligne de transmission sombre est lié à la perfection du cristal. Les résultats obtenus avec les cristaux courbés peuvent être expliqués d'une façon analogue. En effet :

— tout d'abord, le cristal D n'avait pas donné, à l'état plan, des lignes d'un noircissement aussi homogène que celles obtenues avec H; leur aspect variait avec la position de l'échantillon par rapport à la source, c'est-à-dire avec la région du cristal responsable de la formation de la ligne, ce qui pourrait révéler des imperfections plus profondes dans des régions n'ayant pas été supprimées par l'action de l'acide, créant une inhomogénéité dans le cristal. La partie d'un cristal plan responsable de la formation d'une ligne est faible et se projette sur la face suivant une aire qui est du même ordre de grandeur que celle de la ligne, tandis qu'après courbure, dans le dispositif utilisé, toute la partie libre du cristal intervenait dans la formation de la ligne;

— ensuite, je n'ai courbé le cristal H qu'une seule fois, l'orientation s'étant révélée bonne dès la première opération. J'ai dû, au contraire, avec le cristal D, opérer trois courbures successives avec deux retours intermédiaires à l'état plan, avant d'obtenir une orientation satisfaisante des plans réticulaires. Ces opérations ont pu produire une détérioration du cristal, non seulement par le processus de courbure lui-même, mais aussi par glissement de la lame cristalline et frottement de ses faces sur les pièces du porte-cristal.

En résumé, l'étude des cristaux courbés montre que le phénomène exceptionnel de la ligne de transmission sombre peut être conservé, même après déformation du cristal, lorsque cette opération est effectuée avec soin.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude optique et radiocristallographique de quelques cokes.* Note de M. **Boris Alpern** et M[lle] **Simone Durif**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Établissement de deux indices, l'un d'anisotropie optique au microscope métallographique, l'autre de graphitisation aux rayons X. Bien que l'évolution des indices soit radicalement différente en fonction de la température, on obtient cependant une certaine corrélation dans le classement des cokes étudiés.

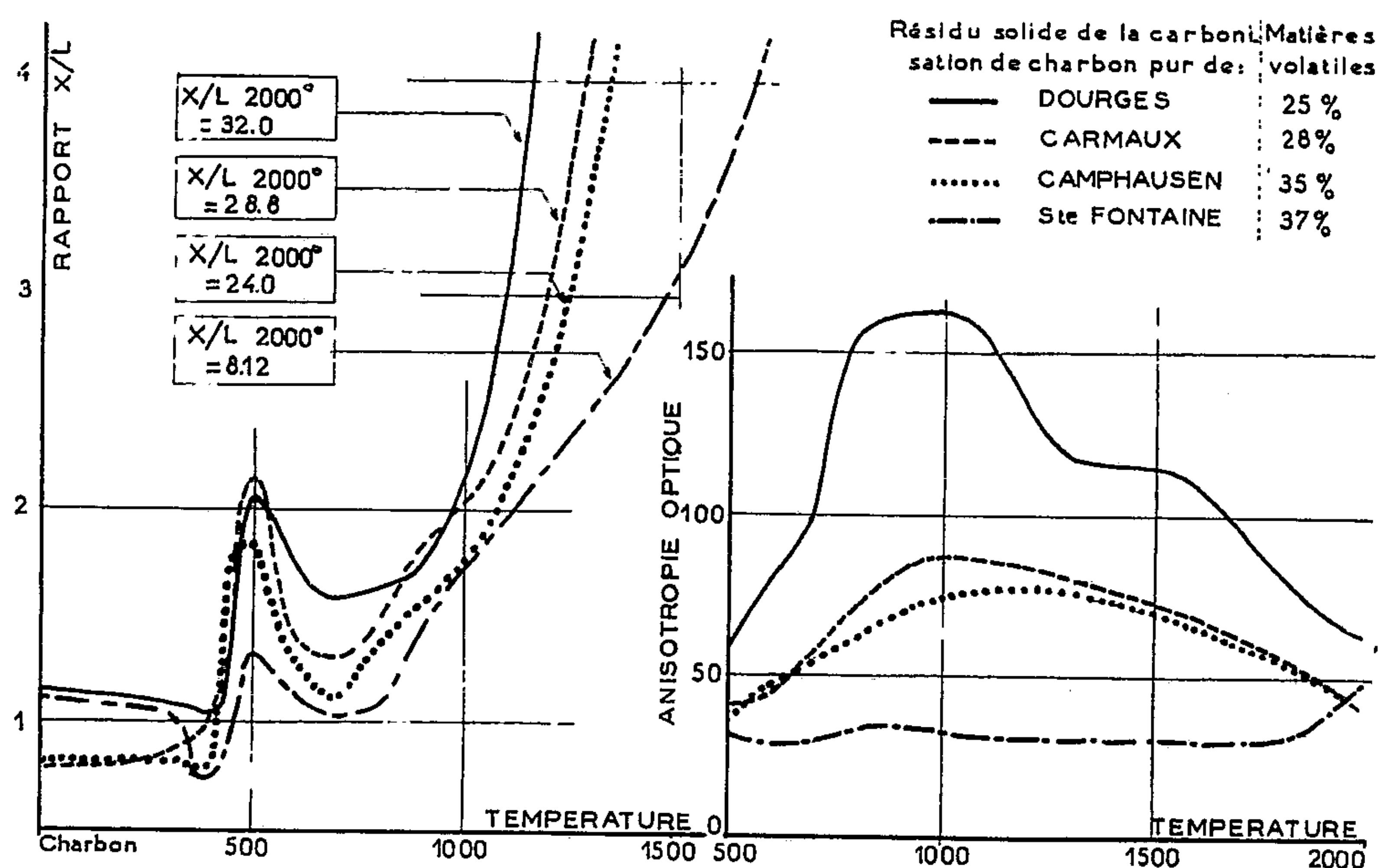
La matière qui constitue les parois des cokes montre au microscope, en lumière réfléchie et entre nicols croisés, des plages anisotropes dont l'intensité

est très variable selon les cokes. L'image de la paroi est envoyée sur la cathode d'un photomultiplieur produisant un courant électronique dont la mesure, faite en de nombreux points, sert à l'établissement de l'indice d'anisotropie.

Par ailleurs, aux rayons X, le coke révèle une certaine organisation, se traduisant notamment, sur le diagramme obtenu au diffractographe enregistreur Norelco, par la présence d'une bosse située à l'emplacement angulaire de la raie (002) du graphite. On évalue arbitrairement l'organisation du coke en calculant le rapport x/l; x étant la hauteur de la bosse au-dessus du fond continu, l la largeur à la mi hauteur.

Le travail présenté a pour but de comparer l'évolution des deux indices en fonction de trois facteurs : pression en cours de carbonisation, température, nature du charbon.

1. *L'influence de la pression* sur un charbon lorrain (Sainte-Fontaine, matières volatiles, 37 %) se traduit par les variations suivantes : l'anisotropie passe de 33 ± 3 à $70 \pm 2,7$ lorsqu'on passe d'une pression normale à une pression gazeuse de 100 kg/cm², les valeurs correspondantes de x/l sont 1,89 et 3,21. Une mesure d'anisotropie optique faite sur du coke de Dourges (matières volatiles, 25 %) carbonisé sous vide a donné comme résultat 58 ± 6, tandis qu'à pression normale l'indice de l'échantillon témoin était 82 ± 9.



L'élévation de la pression ayant pour résultat de réduire le dégagement de produits goudronneux de poids moléculaire élevé, on pourrait attribuer à ces produits, qui montrent par ailleurs un fort rapport x/l, les variations constatées.

2. Les graphiques ci-dessus montrent l'évolution extrêmement différente

des deux indices *en fonction de la température* (1). On remarquera notamment que :

— à 700° le rapport x/l présente un minimum caractéristique;

— à 1000° l'anisotropie passe par un maximum, tandis que la courbe de l'indice x/l est, à cette température, dans une zone de très forte variation croissante. C'est également à 1000° que l'éventail des indices d'anisotropie est le plus ouvert, tandis que celui des indices x/l est le plus fermé.

3. Les mesures faites pour une série de 20 cokes industriels (2) ont donné les résultats suivants :

Cokerie.	Teneur moyenne en matières volatiles de la pâte.	Nombre de cuissons étudiées.	Anisotropie.	$\frac{x}{l}$.
A	22,8	4	110,8 ± 9,0	3,83
B	23,8	4	107,5 ± 8,2	2,44
C	25,5	5	73,9 ± 7,7	2,14
D	29,8	2	61,2 ± 9,2	1,93
E	26,6	5	27,7 ± 5,8	1,82

On conclura en observant que, bien que les indices établis caractérisent des stades d'organisation de la matière à l'échelle du micron d'une part, à celle de l'angström d'autre part, ils permettent cependant de faire des classements approximativement parallèles, tant sur les cokes industriels que sur les cokes de laboratoire.

GÉOLOGIE. — *Nature et âge des alluvions sous les basaltes du Coiron.* Note de MM. **Pierre Grangeon** et **Paul Jodot**, présentée par M. Paul Fallot.

Au Nord-Est du Coiron, les alluvions sont bien visibles, sous les basaltes, au Ranc, commune de Rochessauve, où elles atteignent une épaisseur d'une centaine de mètres, au mont Charay, sur la route de Privas à Aubenas, et au Nord de Pourchères. Ces alluvions se sont déposées dans des lacs formés, probablement, à la suite de barrages de vallées par des conglomérats volcaniques. Ceux-ci sont constitués par des blocs de basalte, de calcaire, de marne, les plus gros ayant plusieurs mètres de diamètre; ils sont emballés par des produits de projection beaucoup plus fins. Dans ces régions, ces alluvions sont essentiellement constituées par des alter-

(1) Les modes de préparation de ces cokes ont été décrits dans une Note de MM. Boyer et Foucault, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 893.

(2) Les cokes industriels sont cuits à des températures de 900° à 1 100°, zone la plus favorable pour le classement selon l'indice d'anisotropie.

nances de tufs et de brèches volcaniques, de tripoli et marnes à diatomées, de sables plus ou moins argileux et de lignite (Charay).

Vers le Sud du plateau, au quartier de Vaugourde, au Nord d'Aubignas, des boues volcaniques, renfermant des débris de basalte, de calcaire et de marne, remplissent le fond d'une vallée. Ces sédiments ne sont plus visibles actuellement, mais furent observés par Torcapel qui en donna une coupe détaillée ([1]). L'extrémité sud des digitations basaltiques du Coiron repose sur des alluvions fluviatiles constituées par des galets de granit, de gneiss, d'embréchites, de basalte, de calcaire, de marne, par des sables et une argile plus ou moins lignitifère. La grosseur des galets, contrairement à ce que notait Torcapel, est fort variable : en moyenne 5 à 10 cm de diamètre, mais parfois 40 à 50 cm. Ces galets sont surmontés par des sables fins, qui, vers le sommet, passent souvent à une argile lignitifère. On suit ces alluvions depuis Saint-Laurent-sous-Coiron à l'Ouest, jusqu'au Chenavari à l'Est, à 3 ou 4 km du Rhône actuel.

Le contact de la falaise basaltique et de ces alluvions se trouve à des altitudes décroissantes de l'Ouest à l'Est. La rivière, descendue des Cévennes, coulait donc de l'Ouest vers l'Est. De plus amples détails, sur ces formations, seront donnés ultérieurement par l'un d'entre nous (P. G.) dans une étude stratigraphique de ces dépôts.

Les alluvions au Nord-Est du Coiron, sont datées, au Ranc, par une flore qui se situe à l'extrême base du Pontien, et vers le sommet par quelques restes de Mammifères récemment découverts dans les carrières du Combier près Allissas; parmi ceux-ci, M. Viret a reconnu : *Sus major* Gerv. et des fragments appartenant à une Antilope de la taille de *Tragocerus amaltheus* Wagn. Ces deux espèces appartiennent à la faune pontienne de Vaugourde (Torcapel, *loc. cit.*, 1882).

Dernièrement, l'un d'entre nous (P. G.) a découvert, à Mirabel, dans des sables volcaniques fluviatiles, sous la coulée basaltique inférieure, une faune malacologique (déterminée par P. J.) : *Zonites* (*Retinella*) *nitens* Michaud, espèce la plus commune du gisement, *Clausilia* cf. *falsani* Locard, *Succinea* cf. *canati* Tournouer, *Planorbis* (*Coretus*) *thiollierei* Michaud, *Planorbis* sp., *Craspedopoma conoidale* Mich., *Sphœrium normandi* Mich., *Pisidium amnicum* Müller var. *idanicum* Locard.

A l'exception de *Succinea* cf. *canati* Tourn., espèce des sables cromériens de Chalon-Saint-Cosme, tous ces Mollusques se placent au niveau le plus inférieur ou dans l'horizon moyen du Pliocène inférieur. La présence de *Succinea* cf. *canati*, dont l'apparition remonte peut-être au Pliocène, ne saurait modifier l'âge pliocène inférieur de ces alluvions.

Les espèces qui composent la faunule de Mirabel, dénotent un climat à

([1]) *Bull. Soc. Géol. de Fr.*, (3), 10, 1881-1882, p. 406-421.

peine plus chaud que celui de la Provence; les Mollusques terrestres habitaient une région boisée, un peu humide,

Conclusions. — 1° Les alluvions fluviatiles, au Sud du Coiron, que l'on classait jusqu'ici dans le Miocène supérieur, ont été déposées, au Pliocène inférieur, par une rivière qui se jetait dans le golfe plaisancien occupant l'actuelle vallée du Rhône.

2° L'activité volcanique du Coiron débuta, au Pontien, par une phase strombolienne et se continua par l'épanchement des grandes nappes basaltiques qui forment la base du plateau du Coiron. Ces nappes, post-pontiennes au Nord-Est, sont, vers le Sud, plus récentes que les alluvions fluviatiles qui les supportent.

GÉOLOGIE. — *Position stratigraphique des formations salifères de la zone des diapirs en Tunisie septentrionale.* Note de M. **Jean Bolze**, présentée par M. Paul Fallot.

L'existence de Trias marin et métamorphique établie précédemment en Tunisie septentrionale (¹) pose le problème de ses rapports avec la série salifère qui affleure au voisinage et qui est considérée comme représentant le Trias à faciès germanique.

Ces terrains ont la composition lithologique classique des formations argilo-gypso-salines et constituent presque toujours de très volumineux pointements diapirs. Très fréquents et importants dans le Nord-Ouest tunisien, les pointements se raréfient brusquement au Sud-Est de la ligne Kalaat-es-Snam, Gafour, Tunis pour pratiquement disparaître ensuite.

L. Pervinquière (²) attribua le premier un âge triasique au complexe salifère, par analogie de faciès avec le Djebel Chettabah du Constantinois et à la suite de la découverte de Lamellibranches sur le flanc Sud du diapir du Lorbeuss. Mais il est à noter que ce point se situe à la limite de la zone envisagée ici et qu'au Sud-Est de cette limite, du Jurassique marin est bien connu. Au Nord-Ouest, au contraire, l'absence de Jurassique marin, en affleurement en place ou en lambeaux dans les noyaux diapirs, est complète. Le fait a même frappé quelques géologues (J. Blayac, V. Stchepinsky), qui avaient émis l'hypothèse d'une lacune stratigraphique du Jurassique.

Des remarques personnelles dans la région du Djebel Haïrech et du Djebel Ichkeul permettent de compléter ces observations et de tenter une explication.

1. Le long du versant nord de l'Haïrech (feuille de Ghardimaou) une dépression sépare ce massif des collines de Chouichia. Cette gouttière est for-

(¹) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2008.

(²) L. Pervinquière, *Thèse Sciences*, Paris, 1903.

mée par la série salifère, bien observable dans les entrées de galeries de la mine de Cuivre ainsi que le long des talus d'une piste, et reposant sur les schistes du Trias supérieur. Cette observation avait déjà été faite par E. Gourguechon, qui en avait déduit un âge permien pour les schistes, et par M. Solignac qui, attribuant au contraire l'Haïrech au Néocomien, était amené à faire de ce massif l'autochtone de la série tunisienne complètement charriée ([3]).

2. A une dizaine de kilomètres au Nord de Ghardimaou, le Djebel Sidi Ahmed Zarrouk et les hauteurs de Belda, traversés par la piste forestière du Belda-Bessouaghi, montrent une série dolomitique identique à celle de l'Haïrech. On y rencontre d'ailleurs les mêmes empreintes de Lamellibranches qu'au Kef el Agab. Or on peut observer, soit dans les synclinaux, soit sur un monoclinal pendant à 50° vers le Sud, que les formations dolomitiques passent progressivement vers le haut aux cargneules et marnes bariolées de la série salifère.

3. Entre Ghardimaou et la frontière algérienne, de nombreuses carrières exploitent un horizon de calcaires dolomitiques formant un large synclinal. Il supporte 100 m de gypses bariolés avec lits dolomitiques appartenant à la série salifère, et repose sur des dolomies massives comparables aux dolomies saccharoïdes terminant la série de l'Ichkeul.

4. Enfin, à l'Ichkeul même, si les rapports de la série schisto-dolomitique et de la série salifère ne sont pas directement observables, on peut noter que cette dernière affleure largement autour du lac et ceinture visiblement le massif qui apparaît au cœur d'un vaste dôme.

De telles observations nous paraissent établir que la série salifère du Nord tunisien, considérée jusqu'ici comme représentant le Trias à faciès germanique, est en réalité postérieure aux séries schisto-dolomitiques de l'Haïrech et de l'Ichkeul. Les schistes appartenant au Trias supérieur et les dolomies étant d'âge norique-liasique, *on est conduit à considérer la série salifère comme post-liasique*. Par ailleurs les terrains les plus anciens qui recouvrent cette série ou qui ont été perforés par elle lors de sa montée diapire sont à rattacher au Crétacé inférieur (Barrémien très probable, Néocomien plus hypothétique).

Ainsi, les formations gypso-salines si abondantes dans la zone des diapirs du Nord tunisien, seraient à rapporter, d'après leur encadrement stratigraphique, au Jurassique.

Il n'est pas encore possible, cependant, de préciser si elles englobent du Lias, ou si ce faciès lagunaire ne représente qu'une partie du Jurassique.

Il n'est pas certain non plus que cette conclusion puisse être étendue à toute la zone du Flysch.

Mais cette interprétation nouvelle permettrait d'expliquer :

([3]) M. Solignac, *Thèse Sciences*, Lyon, 1927.

1. L'absence de Jurassique marin dans la zone des diapirs du Nord-Ouest de la Tunisie.

2. La disparition brusque des volumineux noyaux salifères au moment où du Jurassique marin apparaît et l'extinction rapide du diapirisme dans la zone des massifs jurassiques.

3. La position de l'Ichkeul et de l'Haïrech, qu'il n'est plus nécessaire de faire apparaître en fenêtres tectoniques ou en horsts ceinturés de puissants accidents. Ces massifs représenteraient simplement deux boutonnières montrant les surélévations d'une ride du substratum de la Tunisie septentrionale.

GÉOLOGIE. — *Les marches tectoniques profondes de la région bordelaise.* Note (*) de M. **Michel Vigneaux**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'étude des forages effectués dans les Landes de Gascogne nous a souvent révélé l'existence d'accidents tectoniques, masqués en surface par le revêtement récent, et en relation plus ou moins directe avec les « rides anticlinales » connues depuis longtemps à l'affleurement. L'observation comparée d'un grand nombre de coupes nous amène à considérer un nouvel aspect du sous-sol aquitain dans la région de Bordeaux.

Examinons la zone orientée Nord-Ouest-Sud-Est qui borde la limite du Bassin d'Arcachon. Les forages nous montrent, par comparaison avec celui (situé plus à l'Ouest) des Abatilles, près d'Arcachon, un relèvement général des couches vers le Nord-Est, relèvement qui s'exagère en direction de Biganos (angle Est du bassin), par suite de la présence du dôme à noyau crétacé, découvert récemment sous le village de Facture. Si nous considérons par exemple la limite supérieure de l'Oligocène, nous voyons cette dernière s'établir aux cotes approchées suivantes : — 270 aux Abatilles, — 184 à Arès (forage communal), — 100 à Biganos (Facture). Le toit du Miocène subit des modifications altimétriques semblables, quoique les dénivellations soient en général moins marquées : — 69 aux Abatilles, — 50 à Arès, — 18 à Biganos. Ce mouvement de remontée se poursuit en direction du Nord, où le toit du Stampien se situe vers — 95 en moyenne et celui du Miocène vers — 50 (Lacanau, Le Moutchic, Le Porge I, etc.). Il est encore plus sensible vers l'Est, où le toit du Miocène s'installe à la cote moyenne + 23 (Le Barp, Belin, Hostens-Haudoua, etc.). Par contre, les coupes des forages de la zone située au Sud du Bassin d'Arcachon montrent par rapport aux derniers cités, un nouvel abaissement, la limite supérieure du Miocène se maintenant vers la cote — 50 (Labouheyre, Sabres, Liposthey).

(*) Séance du 10 mai 1954.

Enfin, la puissance du complexe Quaternaire-Pliocène varie dans les proportions suivantes : 30 m environ entre Eyre (rivière se jetant dans le Bassin d'Arcachon) et Garonne; 70 m à l'Ouest de Bordeaux, dans les environs des lacs de bordure de l'Océan Atlantique; 100 m au Sud de la vallée de l'Eyre. De cette simple énumération de chiffres, nous retiendrons qu'à l'Ouest d'une ligne joignant Biganos au Porge, approximativement parallèle à la limite orientale du Bassin d'Arcachon, les diverses formations géologiques subissent une dénivellation importante qui s'exagère au Sud de la vallée de l'Eyre par suite de la présence, au Nord de cette rivière, de l'anticlinal de Villagrains-Landiras.

Il résulte de ces observations que la région bordelaise paraît se découper en zones bien distinctes séparées par des coupures brutales d'orientation générale Nord-Ouest-Sud-Est. Nous connaissons déjà la flexure de la Garonne qui a pour résultat d'abaisser considérablement les couches de la rive gauche par rapport à celles de rive droite. Il nous apparaît aujourd'hui que le val de l'Eyre forme approximativement le jalon superficiel d'une seconde flexure ou peut-être même d'une faille profonde séparant un compartiment élevé, compris entre cette rivière et la Garonne, d'un compartiment abaissé s'étendant à l'Ouest et au Sud-Ouest de sa rive gauche.

Il se produit en quelque sorte une succession de trois marches tectoniques, la plus septentrionale étant constituée par l'Entre-Deux-Mers et se poursuivant sur la rive droite de la Gironde, l'intermédiaire groupant la région comprise entre Eyre et Garonne, et le Médoc, et la plus méridionale s'étendant à partir de l'Eyre en direction du Sud. Chaque compartiment ainsi délimité est lui-même affecté par des plis ayant modifié le premier modelé architectural, sans en effacer les éléments directeurs. C'est ainsi que l'anticlinal de Villagrains-Landiras relève les couches dans la partie orientale du compartiment médian. Cet accident se poursuit vers le Nord-Ouest par le pli de Biganos dont la présence provoque un relèvement plus marqué des couches et par suite une exagération du mouvement de flexure dans la zone considérée.

Il est intéressant de noter le parallélisme des deux alignements : vallée de la Garonne — vallée de la Gironde, et vallée de l'Eyre — limite orientale du Bassin d'Arcachon. Ces éléments délimitent en quelque sorte les compartiments considérés, et paraissent avoir une origine tectonique, les flexures ou failles profondes leur correspondant, ayant une orientation comparable à celle des grands plissements aquitains d'influence pyrénéenne.

Ces accidents se sont produits à la fin du Stampien et ont présenté quelques phénomènes de rejeu mineurs au Miocène, ce qui les situe bien dans le cadre de la zone de résonance du grand plissement pyrénéen.

PALÉONTOLOGIE. — *Échinodermes nouveaux du Dévonien Sud-Oranais.* Note de M[lle] **Dorothée Le Maître**, transmise par M. Gaston Delépine.

Le Dévonien inférieur et l'Eifélien du Sud-Oranais m'ont livré des Échinodermes inconnus dans les contrées nord-africaines. Je les signale ici pour l'intérêt paléontologique et stratigraphique qu'ils présentent.

1. Cystoide : Heliocrinites ? Il s'agit d'une thèque complète, conique de 21 mm de hauteur et 20 mm de diamètre basal. Elle est constituée par un grand nombre de petites plaquettes polygonales disposées sans ordre apparent. La partie supérieure du calice porte 3 facettes d'articulations de brachioles très proches les unes des autres : 2 grandes et 1 petite. La pyramide anale située près du sommet est très surbaissée et semble faite de 4 ou 5 plaques. La face inférieure porte une ouverture pentagonale très petite qui peut être considérée comme étant le prolongement du canal axial d'une tige très mince. Toute la surface est usée par l'érosion et la face orale est un peu endommagée; néanmoins, j'ai cru déceler des traces de côtes rayonnantes et de canaux radiaires sur les plaques thécales.

Les caractères font penser qu'il s'agit d'un Cystidé *Rhombifère*, un *Caryocystidé* Regnéll et le rapprochement le plus vraisemblable qui puisse être tenté est avec le genre *Heliocrinites.*

Étant donné l'usure du test, la compression qui a pu déterminer l'aplatissement de la partie basale et la cassure des plaques voisines, l'interprétation malaisée de certains caractères accidentels ou tératologiques — qui seront exposés et discutés ailleurs — il serait hasardeux de donner pour l'instant, à cet organisme, une désignation générique précise.

Mais la présence d'un *Caryocystidé* à ce niveau stratigraphique : *Éifélien inférieur* de l'Erg el Djemel, est un fait nouveau qui méritait d'être mis en évidence en vue de recherches ultérieures.

2. Blastoide : Pentremitidea cf. pailletei Oehlert. — Un calice dont la face supérieure est en assez bon état de conservation a été recueilli à la pointe Nord de l'Erg el Djemel, Il se différencie de l'espèce type en ce que ses zones ambulacraires ont la forme de bandes étroites à bords parallèles.

Pentremitidea est un genre connu en Europe occidentale dans le Dévonien inférieur et moyen et en Amérique du Nord. C'est la première fois qu'il est trouvé dans l'*Eifélien inférieur* du Nord de l'Afrique [1].

3. Crinoides. — Laissant de côté les fragments de tiges et racines, je mentionnerai uniquement les calices que j'ai recueillis.

---

[1] H. et G. Termier l'ont trouvé dans le *Strunien* du Maroc.

Dans un travail antérieur, j'ai décrit et figuré ([2]) :

1° *Gryphocrinus* (*Rhodocrinites*) *nodulosus* Hall. — 2 calices provenant de l'*Eifélien inférieur* de la Saoura, gisement du kilomètre 30.

2° *Thylacocrinus vannioti* Oehlert. — Un calice a été figuré ([3]); un autre, de plus grande taille, présentait peut-être de petites nodosités ou vermicules sur les plaques calicinales (il serait voisin sinon identique à *T. clarkei W.* et Sp. du Dévonien moyen des États-Unis) mais les traces observées peuvent être dues à l'érosion.

Ces spécimens proviennent aussi de l'*Eifélien inférieur* du kilomètre 30.

3° *Edriocrinus* cf. *pocilliformis* Hall. — 2 calices mesurant respectivement 16 et 18 mm de hauteur, 14 et 17 mm de diamètre médian. Tous les deux présentent une surface basale concave sans point d'attache apparent. Les 4 basales fusionnées portent les radiales contiguës, formant un manchon cylindrique. Les bras manquent. *Ce genre n'est connu qu'aux États-Unis dans le Dévonien inférieur.* Les spécimens sahariens proviennent de l'*Eifélien inférieur* de l'Erg el Djemel.

4° *Tiaracrinus quadrifrons* Schultze. — Un calice complet, globuleux mesure 13 mm de hauteur, 12 mm de diamètre en sa partie médiane et 7 mm à la face supérieure. La conservation de ce spécimen permet de relever tous les caractères de cette espèce. Quatre espèces de ce genre sont connues dans l'Emsien et l'Eifélien d'Europe. Le spécimen cité vient de l'*Eifélien inférieur* de l'Erg el Djemel.

5° *Gastrocrinus patulus* Joh. Müll. — Dans les grès silicifiés de l'*Emsien inférieur* du kilomètre 30 (Saoura) j'ai recueilli une empreinte de sac anal de 26 mm de longueur; la partie supérieure est brisée mais une contre-empreinte a permis d'étudier les caractères de cette espèce *connue seulement en Allemagne* au même niveau stratigraphique.

6° *Lecanocrinidé.* — Un très beau calice de *Lecanocrinidé* trouvé dans l'*Eifélien inférieur* de l'Erg el Djemel n'a pas encore pu être attribué à un genre connu. Il sera décrit et figuré avec tous les genres inclus en cette Note.

La découverte de ces divers genres et espèces d'Échinodermes dans le Sud-Oranais augmente singulièrement l'aire d'extension qu'on leur connaissait.

([2]) D. Le Maître, *Faune du Dévonien inférieur et moyen de la Saoura et des abords de l'Erg el Djemel*, 1952, p. 96, *pl.* XXII, *fig.* 10 à 12.

([3]) *Ibid.*, p. 97, *pl.* XXII, *fig.* 13.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *De l'existence d'un cycle oxalique*. Note (*) de MM. **Jules Carles** et **André Assailly**, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide oxalique est l'élément le plus stable d'un cycle complexe lié à l'amylogenèse; les cristaux d'oxalate apparaissent en milieu oxydant et, comme l'amidon, à l'intérieur de membranes cristalligènes.

Les cristaux d'oxalate ne représentent pas dans la plante une forme d'accumulation stable et définitive. Comme l'a montré l'un de nous ([1]), ils sont susceptibles de régresser, et le fait qu'apparaissent alors les grains d'amidon ne doit pas être considéré comme une simple coïncidence.

Puisque les premières molécules marquées par le carbone 14 fourni au végétal sous forme de gaz carbonique sont l'acide pyruvique et surtout l'acide glycérique, ces acides tricarbonés supposent l'existence de molécules dicarbonées sur lesquelles se fixe le gaz carbonique suivant la réaction de Wood et Werkman. D'après les recherches de M. Calvin, S. Ochoa, etc. ([2]), ces molécules seraient l'acide acétique pour l'acide pyruvique et l'acide glycolique pour l'acide glycérique. Ces deux acides proviendraient, en partie du moins, de l'acide malique de qui provient également l'acide oxalique.

Si l'acide malique se clive en fixant 1 mol d'eau, il fournit de l'acide glycolique, de l'acide acétique en présence d'hydrogène et de l'acide glyoxylique en présence d'oxygène. La stabilité de cet équilibre et les proportions de chaque acide dépendent de la réaction du milieu et de la prédominance de l'oxydation ou de la réduction.

Tandis que les acides glycolique et acétique servent de substrat à la photosynthèse, l'acide glyoxylique entre dans un nouvel équilibre tout à fait comparable au précédent : en présence d'hydrogène il donne de l'acide glycolique, et de l'acide oxalique en présence d'oxygène; en fixant 1 mol d'eau il peut aussi se cliver et donner de l'acide formique. L'acide oxalique, momentanément inutilisable, s'accumule dans certaines plantes, d'autant plus facilement qu'il précipite et cristallise; il représente non pas une voie d'excrétion ([3]) mais une réserve de carbone un peu moins oxydé que le gaz carbonique. Dans un milieu réducteur, il se transformera en acide glycolique, entrant ainsi dans la grande voie de la photosynthèse qui le conduira jusqu'à l'amidon.

L'acide oxalique entre ainsi dans un cycle complexe auquel on peut donner son nom puisqu'il en est l'élément le plus apparent. Ce cycle peut se représenter

(*) Séance du 3 mai 1954.

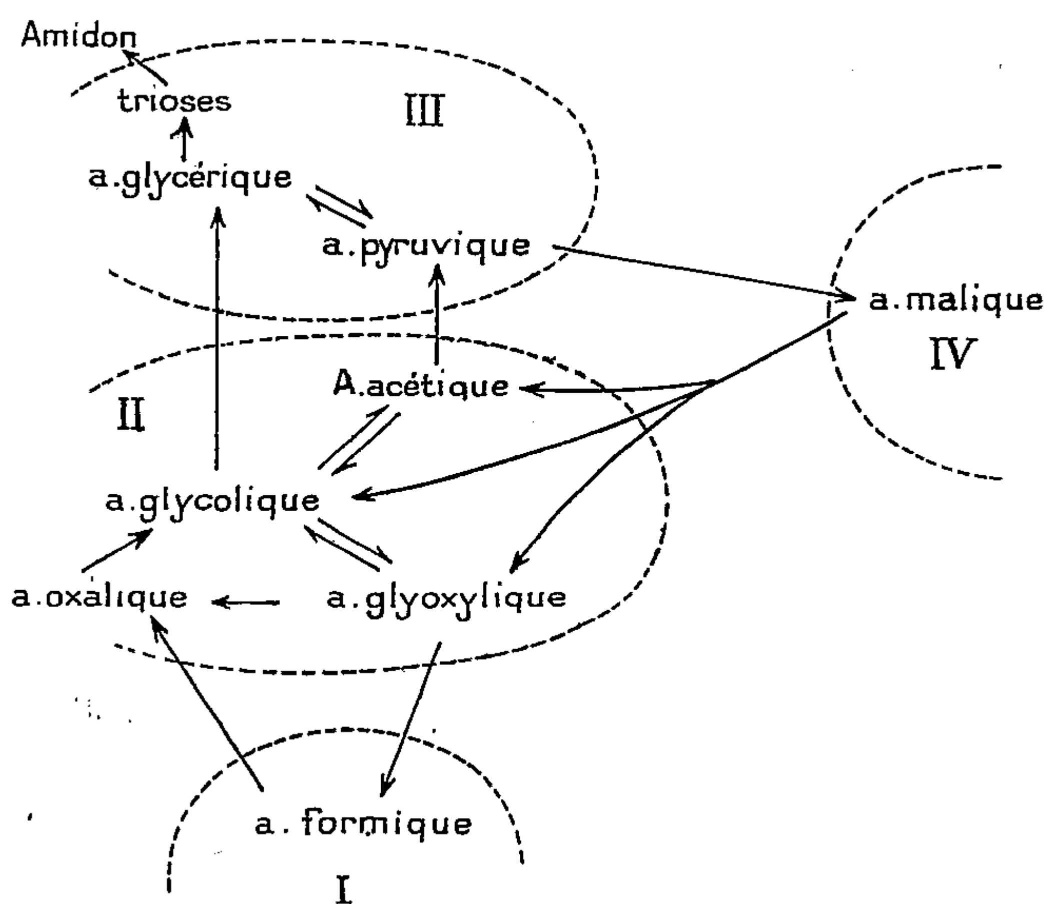
([1]) A. Assailly, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1902.

([2]) M. Calvin, J. A. Bassham et A. A. Benson, de S. Ochoa, etc. *Discussion Panel*, 1950.

([3]) H. A. Krebs, *Symposium sur le cycle tricarboxylique*, juillet 1952, p. 47.

par ce chéma simplifié (où ne figurent pas les diastases spécifiques) qui montre bien la place de l'acide oxalique dans la physiologie végétale.

Lorsque le carbone de l'oxalate est mobilisé pour l'amylogenèse, les cristaux régressent et perdent leur biréfringence jusqu'à ne plus laisser aucune trace de leur présence que la membrane qui les entourait, et cette membrane à son tour disparaît.



Cycle oxalique. — Le passage de II (acides dicarbonés) à III (acides tricarbonés) et de III à IV se fait par la réaction de Wood et Werkman. Le passage de IV à II et de II à I par fission de la molécule.

Il semble exister entre cette membrane et celle qui entoure les grains d'amidon ([4]) une analogie plus étroite qu'on ne l'a cru jusqu'ici : l'enveloppe des cristaux paraît être, elle aussi, de nature plastidale. Considérant que nous n'avons jamais trouvé des cristaux d'oxalate dans les feuilles saccharifères, mais seulement dans les amylifères, nous sommes portés à admettre une parenté entres ces deux types de plastes amylifères et cristallifères.

Sans parler des relations, moins importantes, de l'acide oxalique avec le cycle tricarboxylique (grâce aux acides oxaloacétique et oxalosuccinique) nous pouvons conclure que l'apparition des cristaux d'oxalate dépend anatomiquement des membranes cristalligènes, et, physiologiquement, d'une nette prédominance de l'oxydation dans les mécanismes photosynthétiques, comme le confirme leur présence élective dans le voisinage immédiat des tissus chlorophylliens. Des analyses plus précises nous révéleront sans doute, même si les oxalates n'y sont pas décelables, l'existence du cycle oxalique chez de très nombreux végétaux.

([4]) A. Assailly, *Les grains d'amidon. Centre de Docum. Univ.*, 1953.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des hétéroauxines à l'obscurité sur les propagules de* Marchantia polymorpha *L.* Note de Mlle **Jacqueline Rousseau**, présentée par M. Roger Heim.

A l'obscurité, les hétéroauxines provoquent des morphoses des propagules, mais cette influence est moins importante qu'à la lumière.

Les hétéroauxines provoquant à la lumière, chez les propagules de *Marchantia polymorpha* L., la formation de rhizoïdes dorsaux et l'allongement de certaines cellules ([1]), ([2]) et ([3]), nous avons été conduite à étudier l'action de ces mêmes substances de croissance à l'obscurité.

J. Maheu ([4]), K. Forster ([5]), M. Lilienstern ([6]) et A. M. Garjeanne ([7]) avaient déjà remarqué que la croissance des propagules était extrêmement rare à l'obscurité; à la lumière très atténuée, ils avaient obtenu des formes grêles, redressées, portant des rhizoïdes courts.

Nous avons expérimenté en utilisant l'acide α-naphtalèneacétique aux concentrations de 10^{-4} à 10^{-9}. Les propagules sont cultivées dans des boîtes de Pétri sur papier imbibé de l'hétéroauxine en solution dans le milieu de culture et du milieu de culture pour les témoins. Afin d'obtenir l'obscurité complète, ces boîtes sont entourées de trois feuilles de papier noir et mises dans un placard étanche à la lumière. Des témoins, avec et sans substance de croissance, sont placés à la lumière.

Les propagules maintenues à l'obscurité aux concentrations de 10^{-4} à 10^{-8} présentent, 8 jours après le début des expériences, des rhizoïdes dorsaux moins nombreux et plus courts que ceux des propagules exposées à la lumière. En même temps, la substance de croissance favorise l'allongement des cellules au voisinage du point végétatif. A la même concentration, l'étirement de cellules est moins important à l'obscurité qu'à la lumière et l'on observe également moins de cellules modifiées. A la concentration de 10^{-4}, 3 à 4 cellules situées de chaque côté des initiales s'allongent. Lorsqu'on diminue la concentration pour atteindre la valeur de 10^{-6} le nombre des cellules influencées par l'hétéroauxine augmente, mais reste toujours inférieur à ce que l'on obtient à la lumière. La chlorophylle diminue davantage dans les cellules étirées à l'obscurité qu'à la lumière.

Après 15 jours de culture aux concentrations de 10^{-7}, 10^{-8} et 10^{-9}, 30 % des propagules dans le premier cas, 15 % dans le second et 5 % dans le troisième

([1]) J. Rousseau, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 675.
([2]) J. Rousseau, *Travaux du Laboratoire de Botanique*, Poitiers, 1950.
([3]) J. Rousseau, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 749.
([4]) *Thèse Sciences*, Paris, 1906.
([5]) *Planta* (*Botanik*), 3, 1927, p. 346.
([6]) *Berichte Deuts., Botan.*, 45, 1927, p. 447-453.
([7]) *Manuel of Bryology*, 1932, p. 221.

présentent un allongement de quelques cellules de la zone des initiales. A la lumière, aux mêmes concentrations, nous n'avons pas observé d'élongations de ces mêmes cellules.

Trois mois après le début des expériences, la plus grande partie des propagules cultivées aux concentrations de 10^{-4} à 10^{-6} meurent aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité. Il est intéressant de noter que les témoins conservés à l'obscurité n'ont pas varié de taille depuis le début des expériences et semblent avoir conservé entièrement leur chlorophylle. Ceux-ci, placés dans de bonnes conditions, donnent des thalles normaux. A l'obscurité, 30 % des propagules à la concentration de 10^{-7}, 15 % à celle de 10^{-8} et 5 % à celle de 10^{-9} présentent des pousses étroites et dressées de 10 à 15 mm de long. Seule la partie terminale de la pousse demeure vivante. On y voit un début de formation de chambres aérifères. Ces pousses dégénèrent et disparaissent vers le sixième mois de culture. Elles apparaissent seulement sur les propagules ayant présenté une élongation des cellules du point végétatif.

A l'obscurité la taille des propagules témoins n'a pas varié durant toutes les expériences aussi bien en culture pure qu'en culture non stérile.

Si nous remplaçons l'acide α-naphtalèneacétique par les acides indol-β-acétique, indol-β-propionique, β-naphtoxyacétique et 2-4-dichlorophénoxyacétique, nous observons les mêmes résultats. Toutefois avec l'acide 2-4-dichlorophénoxyacétique les propagules cruciformes qui apparaissent à la lumière ne se montrent pas à l'obscurité. Quelque soit l'hétéroauxine utilisée à la concentration de 10^{-4}, la propagule se présente sous la forme d'une lame circulaire portant deux petites cornes à chaque pôle. Il y a lieu de remarquer qu'avec l'acide 2-4-dichlorophénoxyacétique nous ne retrouvons pas les massifs mûriformes qui se développent habituellement à la lumière.

En conclusion, nos expériences nous autorisent à affirmer que les hétéroauxines donnent à l'obscurité complète des résultats que nos devanciers obtenaient en lumière atténuée; l'apport d'hétéroauxine semble donc compenser une insuffisance de lumière. D'autre part les substances de croissance nous permettent d'obtenir expérimentalement des formes tératologiques que nous rencontrons dans la nature; en notant toutefois que l'action des hétéroauxines est nettement moins importante à l'obscurité qu'à la lumière.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la constitution du floribundoside; identité de cet hétéroside avec le salipurposide.* Note de M. **René Paris**, présentée par M. René Souèges.

Des recherches complémentaires effectuées sur le floribundoside, pigment jaune des fleurs d'*Acacia floribunda* ont montré que cet hétéroside se dédoublait par hydrolyse acide en glucose et en une génine, qui est une trihydroxyflavanone ayant les caractères de la naringénine. Le floribundoside lui-même a été identifié au salipurposide ou naringénine 5-glucoside.

En 1950 ([1]), nous avions isolé, à l'état cristallisé, des fleurs d'*Acacia floribunda* Wild, un hétéroside flavonique pour lequel avait été proposé le nom de *floribundoside.* Il avait été établi que cette substance produisait par hydrolyse acide du glucose et une génine donnant les réactions colorées des flavanones, mais faute de matière première suffisamment abondante, la structure de cet aglycone n'avait pu être établie. Ayant réussi à préparer une nouvelle quantité de floribundoside, nous avons pu reprendre cette étude et préciser la constitution de ce glucoside. Après recristallisation dans l'alcool à 60^c, la substance, cristallisée en longues aiguilles, fond à 224-226° au bloc Maquenne; la solution alcoolique est lévogyre $[\alpha_D]$ — 96°, elle donne une coloration jaune clair avec le perchlorure de fer en solution diluée. Par hydrolyse acide (avec l'acide sulfurique à 3 % en volume pendant 4 h au bain-marie bouillant), a été obtenue (dans la proportion d'environ 60 %) une génine cristallisée en aiguilles de pF 248°, tandis que dans les eaux mères réductrices et dextrogyres a pu être caractérisé (osazone, pouvoir rotatoire, chromatographie sur papier) du glucose. L'aglycone, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, présente les réactions colorées des flavanones : coloration rose violacé avec le magnésium en milieu chlorhydrique; fluorescence bleue avec l'acétate de magnésium; par contre, la réaction de Wilson (mélange citroborique dans l'acétone anhydre) est négative. La génine se dissout en milieu alcalin en donnant des solutions jaunes, elle se colore en violet brun avec le perchlorure de fer alcoolique. L'analyse élémentaire indique une formule en $C_{15}H_{12}O_5$. Cette substance ne contient pas de groupement méthoxyle. Par action de l'anhydride acétique en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique, pendant plusieurs jours à la température ordinaire, on obtient un dérivé triacétylé de pF 124-126°. La solution alcoolique à 1 pour 100 000 examinée en lumière ultraviolette (spectrophotomètre Unicam SP 500) présente un maximum à 2 900 Å et une inflexion à 3 250 Å.

Tous ces caractères sont ceux de la 7.5.4′ trihydroxyflavanone ou *naringénine.* Nous avons d'ailleurs préparé cette dernière par hydrolyse acide du naringoside obtenu lui-même à partir d'écorces de Pamplemousse (*Citrus decumana* L.) et nous avons pu constater l'identité de la floribundigénine et de la naringénine; le floribundoside est donc une gluconaringénine. Deux hétérosides correspondant à cette formule sont déjà connus : la prunine ou naringénine 7-glucoside obtenue par Hasegawa ([2]) du *Prunus yedoensis* et le salipurposide ou naringénine 5-glucoside isolé par Rabaté ([3]) du *Salix purpurea* L. et dont la structure a été établie par

([1]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 72.

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, p. 6114.

([3]) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 13, 1931, p. 814.

Zemplen [1]. La prunine a des propriétés différentes de celles du floribundoside, de plus elle donne une coloration brune avec le perchlorure de fer (hydroxyle en 5 libre). Notre substance a été envoyée à Hasegawa, ce dernier a pu constater que les deux produits étaient différents. Grâce au Professeur Sannié du Muséum, nous avons pu comparer le floribundoside au salipurposide de Rabaté : les deux hétérosides ont les mêmes réactions colorées (avec la soude, le perchlorure de fer, le magnésium en milieu chlorhydrique), le mélange des deux substances n'amène pas de changement du point de fusion, les spectres dans l'ultraviolet, le pouvoir rotatoire sont pratiquement les mêmes : le floribundoside est donc identique au salipurposide ou naringénine 5-glucoside. Au point de vue des rapports de la composition chimique et de la botanique systématique, il est curieux de constater la présence d'un même glucoside flavonique dans des familles aussi éloignées l'une de l'autre, dans la classification, que les Salicacées et les Légumineuses.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La séparation des anthocyannes des raisins.* Note de MM. **Jean Ribéreau-Gayon** et **Pascal Ribéreau-Gayon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les anthocyannes sont des dérivés du phénylbenzopyrilium ne variant que par le nombre de OH, de CH_3 et de $C_6H_{12}O_6$. Willstätter, Karrer et Robinson les séparaient par l'insolubilité des picrates; mais ceux-ci ne renferment pas tout le colorant, et ils ne sont pas purs : les produits obtenus à partir du raisin, soumis à la chromatographie sur papier, ne donnent jamais un seul spot; le « picrate d'œnoside » est constitué par quatre substances dont l'œnoside représente 80 % environ.

Ces idées d'ailleurs avaient été développées par Karrer (1936) : « Très souvent une même plante contient un mélange de différentes anthocyannes ; il est alors très difficile d'isoler chacun des constituants du mélange; dans de nombreux cas on ne peut y parvenir qu'en recourant à l'analyse d'absorption chromatographique (sur colonnes). Avant que ce fait ne fût établi, un grand nombre de colorants floraux, reconnus complexes par la suite, étaient tenus pour des combinaisons définies simples et avaient reçu des dénominations particulières. Il est à prévoir que des recherches ultérieures révéleront que l'un ou l'autre des colorants ici mentionnés n'est pas un corps pur, mais constitue un mélange de plusieurs anthocyannes. »

La chromatographie de partage sur papier doit être aujourd'hui la méthode de choix dans l'étude d'un mélange aussi complexe de substances aussi voisines.

---

(1) *Ber.*, 76, 1943, p. 386.

Nous avons pu mettre au point une méthode chromatographique à deux dimensions permettant une bonne répartition dans le plan des différentes anthocyannes [1].

Bate-Smith [2] avait proposé comme solvant le butanol acétique et signalé la difficulté de trouver un deuxième solvant avec lequel le rapport Rf serait inversé. Nous avons obtenu de très bons résultats en préparant deux solvants de la façon suivante : dans une ampoule à décanter on mélange 400 cm^3 de butanol primaire, 100 cm^3 d'acide acétique et 500 cm^3 d'eau ; après agitation et décantation la couche inférieure constitue le solvant 1, la couche supérieure (butanol acétique proprement dit) est le solvant 2. Nous faisons avec chacun de ces solvants des chromatographies descendantes de 12 h sur du papier Arches 302; nous mettons en œuvre une solution chlorhydrique N/10 d'anthocyannes préparée par macération des pellicules pressées et lavées.

L'application de cette méthode aux raisins des cépages bordelais *Merlot* et *Cabernet* a montré que leurs matières colorantes sont identiques et constituées par sept substances rouges différentes présentes en quantités appréciables et au moins une autre à l'état de traces. Les raisins des cépages hybrides *Seibel* 7054 et 5455 ont donné des chromatogrammes très différents de ceux des cépages français et montré la présence de dix substances rouges différentes.

La méthode permet de fractionner la matière colorante des raisins. On effectue simultanément sur plusieurs grandes feuilles des chromatogrammes à une dimension avec le solvant 1. On obtient, avec les deux sortes de cépages, cinq bandes qui sont découpées; de chacune de ces bandes on élue les pigments par de l'acide acétique à 20 %. Toutes les fractions correspondant à des bandes identiques sont rassemblées; on a ainsi fractionné la matière colorante des raisins en cinq parties qui, sans être absolument pures, contiennent chacune une substance qui domine largement. Sur chacune de ces fractions nous avons appliqué des tests caractéristiques, notamment effectué l'étude de la fraction aglucone et du spectre d'absorption.

Un autre problème est celui de la séparation et de l'identification des aglucones, ou anthocyanols, entrant dans la constitution des anthocyanosides naturels, qui sont eux-mêmes séparés par les techniques précédemment décrites; ici encore la chromatographie s'est révélée très efficace.

Pour la séparation des aglucones nous avons utilisé la méthode de Bate-Smith [3] qui consiste essentiellement à extraire les aglucones des anthocyanosides (libérés par une hydrolyse chlorhydrique) à l'aide d'un faible volume

---

(1) P. RIBÉREAU-GAYON, *C. R. Acad. Agric.*, 39, 1953, p. 800 et *Dipl. études sup.*, Bordeaux, 1954.

(2) *Nature*, 161, 1948, p. 835; BATE-SMITH et WESTALL, *Biochem. et Biophys. Acta*, 4, 1950, p. 427.

(3) *Biochem. J.* (à paraître).

d'alcool amylique, puis à chromatographier les pigments, en solution amylique, par un solvant de composition suivante : acide acétique 300; HCl 30; eau 100. Dans les différents raisins étudiés cette méthode nous avait donné trois anthocyanols (1) : *malvidol*, *pétunidol*, et *delphinidol*; l'identification a été faite par comparaison des Rf avec ceux de produits purs, et avec ceux d'anthocyanols extraits de fleurs déterminées.

Mais avec cette méthode certains anthocyanols ont des Rf très peu différents et ne sont pas séparés; aussi nous avons cherché un deuxième solvant permettant de faire une chromatographie à deux dimensions. Deux solvants nous ont donné des résultats satisfaisants, le butanol acétique et le solvant de composition suivante : alcool isoamylique, 80; acide acétique, 30; eau, 100. Dans ces conditions, et avec les deux sortes de cépages étudiés ici, nous avons trouvé, en plus des trois anthocyanols précédemment cités, du *cyanidol* et du *pœnidol*; ceux-ci ont été caractérisés à l'aide de leur Rf dans le butanol acétique et de leur coloration plus vive que celle des trois autres anthocyanols.

Disposant de ces techniques de séparation des anthocyannes, nous avons cherché à identifier celles qui, aux nombre de sept ou de dix, suivant les cas, entrent dans la constitution de la matière colorante des différents raisins; les résultats obtenus feront l'objet d'une prochaine publication.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Potentiel de membrane et potentiels d'action de nerf d'Insecte recueillis à l'aide de microélectrodes intracellulaires.* Note de MM. **Jacques Boistel** et **Édouard Coraboeuf**, présentée par M. Léon Binet.

L'extension de l'emploi de microélectrodes intracellulaires à l'étude du tissu nerveux d'Insecte a permis de mesurer, pour la première fois, sur la chaîne ganglionnaire de Blatte des potentiels de membrane de 78 mV et des potentiels d'action de 85 mV. Leur durée est comprise entre 1,3 et 1,8 σ, leur vitesse de propagation entre 6,6 et 7,2 m/s.

La technique des microélectrodes intracellulaires a permis à différents auteurs de déterminer la valeur et les caractéristiques du potentiel de membrane et du potentiel d'action des cellules de nombreux tissus (1), (2), (3), (4), (5), (6).

L'objet de cette Communication est de présenter les résultats que nous avons obtenus dans le cas de la fibre nerveuse d'Insecte. Le matériel biologique utilisé est une Blatte, « Periplaneta americana », sur laquelle

(1) E. Coraboeuf et S. Weidmann, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 1360.
(2) A. L. Hodgkin et B. J. Katz, *J. of Physiol.*, 109, 1949, p. 240.
(3) G. Ling et R. W. Gérard, *J. cell. comp. Physiol.*, 34, 1949, p. 382.
(4) W. L. Nastuk et A. L. Hodgkin, *J. cell. comp. Physiol.*, 35, 1950, p. 39.
(5) S. Weidmann, *J. of Physiol.*, 114, 1951, p. 372.
(6) J. W. Woodbury, *J. cell. comp. Physiol.*, 39, 1952, p. 323.

de nombreux travaux anatomiques et électrophysiologiques ont déjà été effectués.

Selon Roeder ([7]), la chaîne ganglionnaire abdominale de ce Dictyoptère est parcourue dans sa région centrale par des fibres de grand diamètre : six d'entre elles mesurent de 20 à 45 μ de diamètre. Elles sont disposées en deux groupes : un groupe ventral est formé par les trois plus grandes fibres, un groupe dorsal est constitué de quatre fibres d'un diamètre inférieur. Ces fibres parcourent sans synapse toute la partie abdominale de la chaîne.

La chaîne ganglionnaire est prélevée entre le 1er et le 2e ganglion abdominal, d'une part, et les points de jonction entre les nerfs cercaux et le 6e ganglion abdominal, d'autre part. Dans les espaces interganglionnaires, la gaine conjonctive enveloppant chacun des deux troncs qui la constituent,

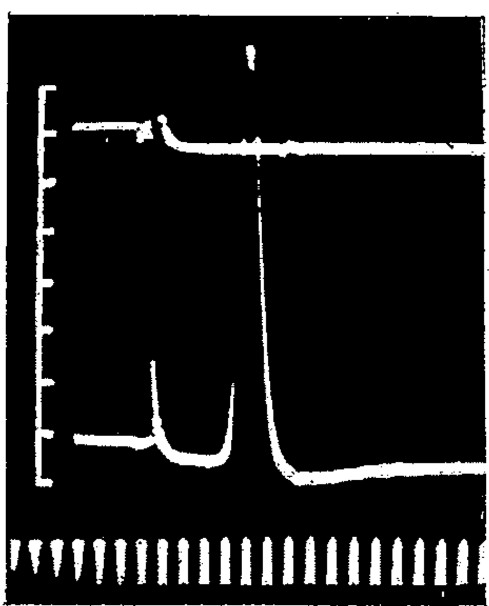


Fig. 1.

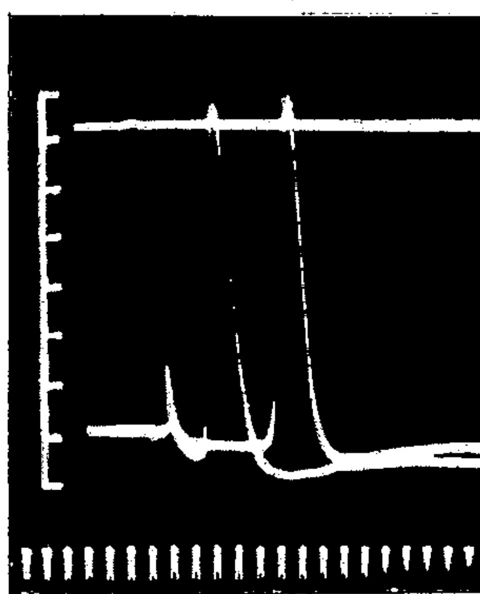


Fig. 2.

Fig. 1. — Potentiel de membrane et potentiel d'action de fibre géante de *Periplaneta americana*, recueillis à l'aide d'une microélectrode intracellulaire. Le tracé supérieur figure la ligne de potentiel zéro obtenue lorsque la microélectrode est en dehors de la fibre. Amplitudes en dizaines de millivolts. Temps en 0,5 milliseconde.

Fig. 2. — Mesure de la vitesse de conduction. Distance entre les deux points explorés : 4,3 mm. Intervalle de temps entre les deux potentiels d'action : 1,6 milliseconde. Vitesse de conduction : 6,9 m/s.

s'oppose à toute pénétration de la microélectrode exploratrice. Il est donc nécessaire de retirer cette gaine sur une certaine longueur. Pour cela, après section de l'un des troncs, on pratique une incision circulaire autour de la gaine de l'autre à l'aide de microaiguilles, puis, au moyen de pinces fines, on écarte l'une de l'autre les deux parties de la gaine de façon à dégager la chaîne sur 1 mm environ. Cette opération est effectuée d'une part entre le 4e et le 5e, d'autre part entre le 5e et le 6e ganglion abdominal. La préparation, disposée sur un lit d'agar-agar, baigne dans le

---

([7]) K. D. Roeder, *J. Exp. Zool.*, 108, 1948, p. 243.

liquide physiologique que préconise Roeder ([8]). Les systèmes d'enregistrement et d'excitation sont identiques à ceux décrits précédemment par Coraboeuf pour l'étude du tissu cardiaque de Mammifère ([9]), ([10]). Les électrodes utilisées ont moins de 0,5 μ de diamètre à la pointe. L'excitation a lieu entre le 3e et le 4e ganglion. Au cours d'une cinquantaine de mesures, les potentiels de membrane se sont échelonnés entre 60 et 89 mV avec une moyenne de 78 mV. Les potentiels d'action s'échelonnent entre 65 et 92 mV avec une moyenne de 85 mV. On retrouve donc, sur ce matériel, des valeurs analogues à celles citées par d'autres auteurs sur des tissus nerveux différents, de même que la présence d'une inversion de potentiel de la membrane lors du passage de l'influx (*fig.* 1). En effet, l'ampleur du potentiel d'action est toujours supérieure à celle du potentiel de membrane au repos. Les potentiels d'action sont suivis d'un potentiel consécutif ou « after potential » positif d'amplitude variable, analogue à ceux décrits par Hodgkin et Katz, Weidmann, Coraboeuf et Weidmann, Woodbury. La durée des potentiels d'action varie entre 1,3 et 1,8 σ. Enfin, nous avons déterminé la vitesse de l'influx dans les fibres géantes qui traversent sans interruption les ganglions, en piquant la microélectrode successivement en deux points de la chaîne séparés par une distance connue. Cette vitesse est comprise entre 6,60 et 7,20 m/s; cette valeur confirme les résultats obtenus par Roeder à l'aide d'électrodes externes ([11]). En conclusion, il apparaît possible d'étendre aux fibres nerveuses non myélinisées d'Insecte la méthode d'enregistrement des potentiels cellulaires par microélectrodes internes. Nous envisageons d'utiliser cette technique pour l'étude de l'action de différents agents ioniques ou pharmacologiques sur le nerf d'Insecte.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Contribution à l'étude des fonctions corticales chez l'Homme par la méthode des réflexes conditionnés électrocorticaux* V. *Deuxième système de signalisation.* Note (*) de M. **Nicolas-A. Popov** et Mme **Catherine Popov**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans son exposé où il développe les idées de Pavlov, Bykov ([1]), ([2]) écrit que

([8]) K. D. Roeder, *J. cell. comp. Physiol.*, 31, 1948, p. 327.

([9]) E. Coraboeuf, Mlle C. de Loze et J. Boistel, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1169.

([10]) E. Coraboeuf, R. Distel et J. Boistel, *J. Physiol., Association Physiol.*, Lille, 1954, (sous presse).

([11]) K. D. Roeder, *Insect Physiology*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1953, p. 434.

(*) Séance du 17 mai 1954.

([1]) K. M. Bykov, *Session scientifique consacrée aux problèmes de la théorie physiologique de I. Pavlov*, 1950, p. 20.

([2]) K. M. Bykov, *Nouvelles données sur la physiologie et la pathologie de l'écorce cérébrale* (*Communication au XIXe Congrès international de Physiologie*, 1953).

le problème du deuxième système de signalisation est encore très insuffisamment étudié.

Ayant tout d'abord démontré que les images consécutives et les images consécutives conditionnées proviennent de l'écorce cérébrale, nous abordons maintenant l'étude de ce délicat problème.

Nous avons examiné l'influence de la parole entendue, en premier lieu sur l'électroencéphalogramme, et en second lieu sur les phénomènes subjectifs que sont les images consécutives et les images consécutives conditionnées.

Comme dans toutes nos expériences, le sujet se repose sur un fauteuil dans une pièce noire. L'expérimentateur, ainsi que l'appareil se trouvent dans une autre pièce séparée par un corridor. Pour transmettre les paroles, on utilise un microphone placé près de l'expérimentateur et relié à un haut-parleur installé dans la pièce noire, près du sujet. Nos observations sont classées en deux groupes.

1. *Étude de l'action du mot « lumière » prononcé à haute voix.* — On a observé : *a.* les changements dans les tracés de l'électroencéphalogramme et *b.* les images consécutives enregistrées par le sujet en appuyant sur une poire.

Le tableau I présente un exemple d'expérience effectuée avec un de nos sujets.

TABLEAU I.

Sujet M. L. (expérience n° 422 du 14 avril 1954).

Temps.	Stimulation reçue.	Série apparue.
6 h 25 mn	Lumière (2 éclats lumineux)	Série habituelle (5 images consécutives); durée 34 s
6 h 28 mn	Lumière (2 éclats lumineux)	» »
6 h 35 mn	Parole *Lumière* répétée 2 fois à 0,5 s d'intervalle	2 images consécutives bleu-vert; durée 36 s
6 h 37 mn	Combinaison son-lumière (son suivi de 2 éclats lumineux)	Images floues, décolorées, impossibles à dessiner
6 h 39 mn	Combinaison son-lumière	Série colorée de 4 images; durée 40 s

D'après les résultats obtenus au cours de nos expériences, on voit que le mot *lumière* prononcé à haute voix produit la même action que la lumière elle-même. Ainsi, sur l'électroencéphalogramme, on voit l'action d'arrêt α prolongée et l'apparition des groupes α suivant immédiatement l'apparition des images consécutives.

2. *Étude des images consécutives conditionnées provoquées par les mots « son aigu » prononcés à haute voix.* — On prend en considération : *a.* les images consécutives conditionnées et les variations de l'électroencéphalogramme provoquées par l'action du son aigu lui-même (le son qui était toujours renforcé par la lumière); *b.* l'apparition des images consécutives conditionnées et les variations de l'électroencéphalogramme provoquées par l'action des mots *son aigu* prononcés à haute voix.

Voici un exemple des résultats de nos expériences :

TABLEAU II.

Sujet M. R. (expérience n° 424 du 19 avril 1954).

Temps.	Stimulation reçue.	Série apparue.
4 h 2 mn.......	Combinaison son-lumière (son suivi de 2 éclats lumineux)	Série habituelle (11 images consécutives); durée 97 s
4 h 6 mn.......	*Son aigu* prononcé 2 fois à haute voix à 0,5 s d'intervalle	6 images consécutives conditionnées bien exprimées toutes rouges; durée 68 s
4 h 8 mn.......	Combinaison son-lumière	3 images consécutives très faiblement colorées gris; durée 63 s
4 h 11 mn.......	Combinaison son-lumière	7 images consécutives faiblement colorées jaune pâle; durée 87 s

On constate que les mots *son aigu* prononcés à haute voix produit sur les images consécutives conditionnées et sur l'électroencéphalogramme le même effet, et même plus intense que le son lui-même (six images consécutives conditionnées au lieu de quatre).

Il faut souligner :

1° que dans toutes nos expériences la série d'images consécutives après combinaison son-lumière qui suit celle après la parole entendue, contient toujours des images moins nombreuses et moins colorées. Il s'agit donc dans ce cas, d'une inhibition d'induction négative (*voir* tableaux I et II).

2° *a.* Nous avons constaté que la réaction d'arrêt alpha provoquée par la parole adéquate (lumière) est plus marquée et prolongée que lorsque l'on emploie des paroles indifférentes (pain, tableau, etc.) celles-ci ne produisant qu'un effet de surprise.

b. Les paroles adéquates peuvent provoquer l'apparition des images consécutives, tandis que les paroles indifférentes ne les provoquent jamais.

3° *a.* Les mots *son aigu* (nom du son qui était toujours renforcé par la lumière) provoquaient toujours la suppression des alpha et l'apparition des images consécutives conditionnées,

b. Les mots *son bas* (son qui n'avait jamais été renforcé par la lumière) peuvent produire l'arrêt alpha par suprise, mais n'ont jamais produit l'apparition d'images consécutives conditionnées.

Nous avons ainsi encore une preuve que le phénomène d'apparition des images consécutives et des images consécutives conditionnées est un processus dépendant, pour la plus grande partie, du cerveau, car les images consécutives et consécutives conditionnées provoquées par la parole, c'est-à-dire par le deuxième système de signalisation, étant un phénomène purement cortical, la rétine n'y joue aucun rôle.

ZOOLOGIE. — *Sur le dimorphisme sexuel des maxillipèdes de* Cæcosphæroma burgundum *et sa signification physiologique*. Note (*) de MM. **Roger Husson** et **Josef Daum**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A la suite des recherches de différents auteurs [Van Emden (¹), Jancke (²), Gravier (³)] l'attention a été attirée sur la conformation particulière de la base des maxillipèdes des femelles ovigères de l'Aselle commune (*Asellus aquaticus* L.): existence de formations lamellaires présentes à la base des maxillipèdes de ces femelles et étroitement liées à l'incubation. On a désigné ces lamelles munies de soies serrées soit sous le terme de « *Wasserstrudelapparat* » soit de « *Putzapparat* ». Elles constituent des caractères sexuels secondaires temporaires des femelles ovigères de cette espèce de Crustacés Isopodes; leur apparition coïncide avec celle d'une cavité incubatrice fonctionnelle.

Au cours de recherches biologiques portant sur plusieurs centaines d'exemplaires de l'Isopode cavernicole *Cæcosphæroma burgundum* Dollfus provenant des eaux souterraines de Lorraine [Husson et Daum (⁴) et (⁵)], il nous est apparu que les femelles ovigères de cette espèce étaient, elles aussi, pourvues des mêmes caractères sexuels secondaires temporaires, ceux-ci entraînant un net dimorphisme sexuel que nous décrirons brièvement ici.

Maxillipèdes du mâle (*fig.* 1). — Dans sa « Revision des *Monolistrini* », Racovitza (⁶), qui n'avait pas observé de dimorphisme sexuel, décrit seulement les maxillipèdes d'un mâle de *Cæcosphæroma burgundum*. Nos observations concordent pleinement avec sa description.

Maxillipèdes d'une femelle ovigère (*fig.* 2). — A la base de chaque maxillipède nous avons trouvé de chaque côté deux prolongements lamellaires qui doivent être interprétés comme des caractères sexuels temporaires car ils ne se rencontrent ni chez les mâles ni chez les femelles immatures.

Du côté externe on trouve une lame qui se développe en même temps que les lamelles incubatrices; de forme ellipsoïde et de grandeur moitié de celle du premier oostégite, elle s'étend en direction distale au-dessus de la base du maxillipède; son bord externe est garni de fines et longues soies serrées alors que les soies du bord interne sont un peu plus espacées. Elle peut être désignée sous le nom de « *lobe externe* » et doit être interprétée comme un oostégite rudimentaire dépendant du maxillipède.

(*) Séance du 10 mai 1954.

(¹) *Arch. f. Naturgesch.*, 88, 1922, p. 91-133.

(²) *Arch. f. Hydrobiol.*, 17, 1926, p. 678-698.

(³) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 10ᵉ série, 14, 1931, p. 303-420.

(⁴) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2345.

(⁵) *Annales Universitatis Saraviensis*, 2, 1953, p. 166-174.

(⁶) *Biospeologica*, n° 13, *Arch. Zool. exp. et gén.*, 4ᵉ série, 4, 1910, p. 625-758.

Du côté interne se développe en même temps une autre lamelle plus petite et subtriangulaire s'insérant également à la base du corps du maxillipède; nous la désignerons sous le terme de « *lobe interne* ».

Par l'examen et la dissection des pièces buccales on peut se rendre compte de ce que le lobe externe est séparé du marsupium par le pli vertical qui affecte le premier oostégite. Par contre le lobe interne a la possibilité d'atteindre le bord antérieur du marsupium à l'intérieur duquel il ne pénètre pas. De ce fait,

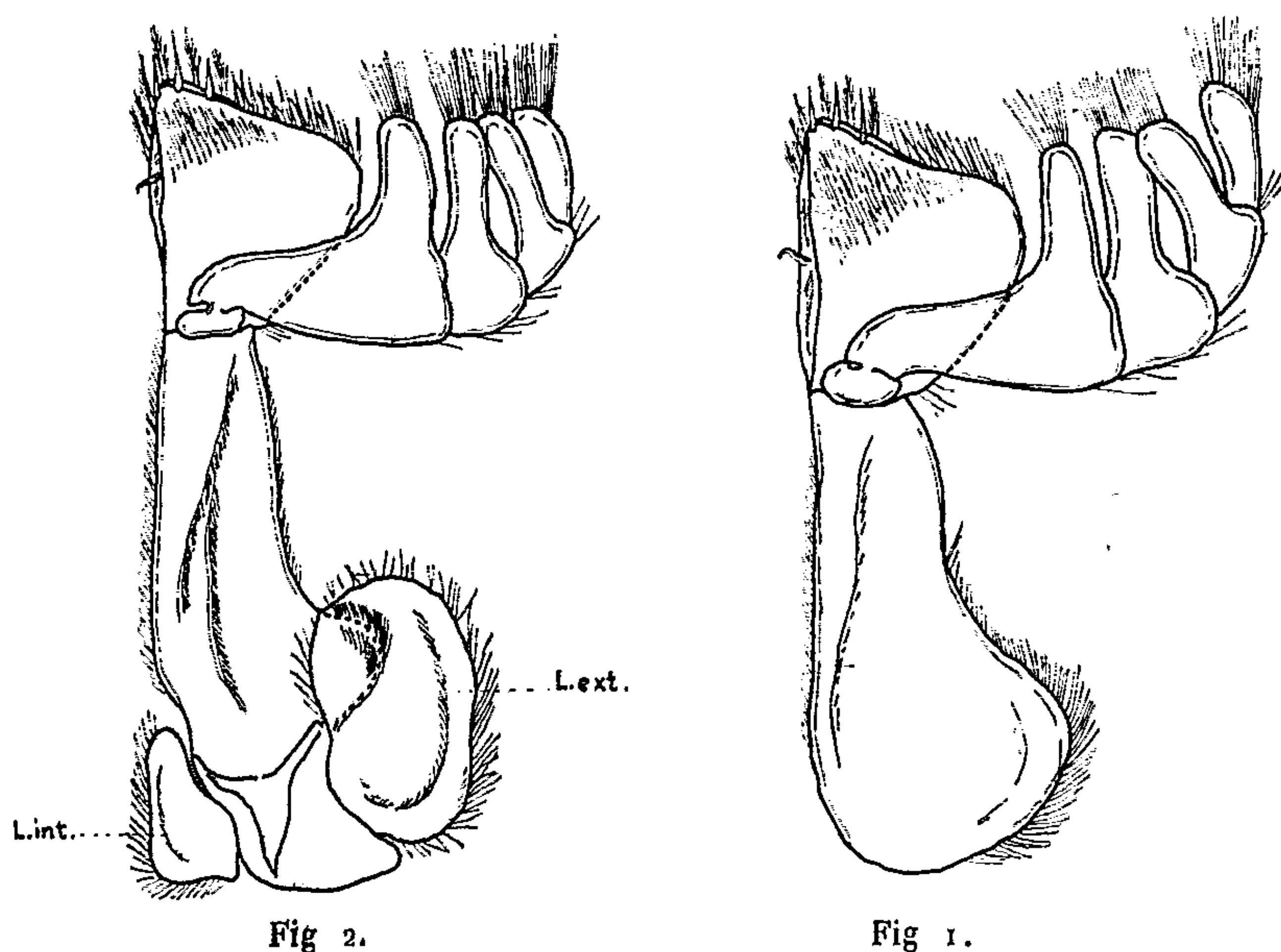


Fig. 1. — Maxillipède d'un mâle.
Fig. 2. — Maxillipède d'une femelle ovigère.

ce lobe interne a pour ainsi dire la signification d'un *Wasserstrudelapparat* car son arête est entièrement garnie de soies qui sont toutes dirigées vers l'avant; son battement rythmique donne naissance à un léger courant d'eau dans le marsupium; ceci semble confirmé par le fait que les arêtes des oostégites de la quatrième paire sont munies de soies pennées qui fonctionnent comme filtre pour arrêter les menues particules qui risqueraient d'être entraînées dans le marsupium par ce faible courant d'eau postéro-antérieur; celui-ci suffit pour l'approvisionnement en oxygène des embryons qui sont d'ailleurs toujours en petit nombre chez cette espèce cavernicole.

En résumé, alors que le lobe externe doit être interprété comme un oostégite rudimentaire dépendant du maxillipède, le lobe interne fonctionne physiologiquement comme *Wasserstrudelapparat* et concourt ainsi au renouvellement de l'eau dans le marsupium; on ne peut en effet interpréter cette dernière formation comme *Putzapparat* dans le sens que lui a donné Jancke, car ce lobe ne fait pas

saillie à l'intérieur du marsupium et il n'a pas de soies pennées puissantes comme il en a été signalé chez *Asellus* et *Idotea*.

Si nous comparons avec ce qui est connu chez les autres espèces de Monolistrinés cavernicoles nous constatons que nous n'avions de données précises sur le dimorphisme sexuel des maxillipèdes que chez deux espèces *Monolistra berica* Fabiani étudié par Racovitza et *Monolistra schottlænderi* décrit par Stammer [7] et, dans ces deux espèces, seuls les lobes externes ont été signalés et considérés par les deux auteurs comme des oostégites rudimentaires.

BIOLOGIE. — *Influence d'une déficience pantothénique légère sur les résultats de la gestation chez la Ratte.* Note de Mme **Jeanne Lefebvres**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons montré, chez la Ratte gestante, qu'une déficience pantothénique ne se manifestant encore par aucun signe extérieur provoque soit la résorption de la portée, soit l'apparition d'anomalies congénitales [1]. Certaines sont de véritables malformations : exencéphalie, anophtalmie. De plus, on observe fréquemment un œdème sous-cutané et enfin, aux extrémités, des hémorragies pouvant conduire, à la suite de nécrose, à des malformations secondaires par amputation [2].

Ces résultats ont été obtenus en administrant à des rattes un régime synthétique dépourvu d'acide pantothénique, dont la composition centésimale est la suivante : saccharose, 68; caséine dévitaminée, 18; huile d'arachide, 10; mélange salin de R. B. Hubbel, L. B. Mendel et A. J. Wakeman [3], 4; chlorure de choline, 0,1. Les vitamines sont administrées individuellement à chaque ratte : 1° sous forme d'une poudre vitaminée apportant quotidiennement, en μg : B_1, 120; B_2, 120; B_6, 120; biotine, 100; acide folique, 100; nicotinamide, 1500; vitamine K, 5; 2° sous forme de dilutions huileuses apportant, tous les 10 jours : vitamine A, 400 U. I.; vitamine D, 1,2 μg; vitamine E, 1,25 mg. Administré de 3 à 11 jours avant l'accouplement et pendant toute la gestation, ce régime de carence stricte permet d'obtenir des embryons anormaux. Cependant, la résorption totale de la portée est extrêmement fréquente (68,2 % des rattes). Dans les mêmes conditions, des rattes témoins recevant en plus 150 μg par jour d'acide pantothénique donnent des portées normales.

Nous avons cherché si une carence totale était vraiment nécessaire pour obtenir des malformations, et quelle était la dose journalière indispensable

(7) *Zool. Anz.*, 88, 1930, p. 291-304.

(1) J. Lefebvres, Thèse de Doctorat ès Sciences, Paris, 1951.

(2) A. Giroud, J. Lefebvres, H. Prost et R. Dupuis, *J. Embryol. exp. Morph.*, 1954 (sous presse).

(3) *J. Nutrit.*, 14, 1937, p. 273.

pour les empêcher. Dans ce but, notre régime synthétique primitif sans acide panthothénique a été supplémenté par des doses de plus en plus notables de cette vitamine. Ces régimes ont été administrés de 10 à 20 jours avant la fécondation et pendant toute la gestation.

Résultats et conclusions. — Les résultats de la gestation dépendent de l'apport du régime en acide pantothénique (voir le tableau). Des doses journalières de 0 à 10 μg conduisent à la résorption totale de la portée dans 100 % des cas. A mesure que la dose augmente, les résorptions diminuent, et l'on voit apparaître des fœtus anormaux, puis des normaux. Lorsque la gestation n'est pas interrompue, la proportion des fœtus anormaux varie peu en fonction de la dose d'acide pantothénique, tandis que les proportions respectives des résorbés et des normaux varient beaucoup. 50 μg par jour est, dans les conditions de nos expériences, la plus petite dose permettant le développement normal du fœtus; 20 μg par jour est la plus favorable au développement des fœtus anormaux.

Résultats des gestations en fonction de l'apport journalier du régime en acide pantothénique.

Dose (μg).	Nombre Rattes.	Nombre œufs implantés.	Résultats des gestations (par portée).	Fœtus pour 100 œufs implantés. Résorbés.	Anormaux.	Normaux.
0.....	17	90	Pas de fécondation (4) Pas d'implantation (2) Résorption complète (11)	100	0	0
10.....	10	67	Pas de fécondation (2) Résorption complète (8)	100	0	0
20-25...	12	107	Pas de fécondation (1) Résorption complète (6) Résorption partielle (1) Portée anormale (4)	57,9	18,7	23,3
30-35...	9	84	Résorption complète (3) Résorption partielle (1) Portée anormale (3) Portée normale avec 1 embryon résorbé (1) Porté normale (1)	46,4	15,5	38,1
40-45...	10	87	Résorption partielle (1) Portée anormale (3) Portée normale avec 1 ou 2 embryons résor. (3) Portée normale (3)	17,2	10,3	72,4
50....	8	67	Portée anormale (1) Portée normale avec 1 embryon résorbé (2) Portée normale (5)	3,0	1,5	95,5

En conclusion, les troubles de la gestation sont donc d'autant plus importants que l'apport en acide pantothénique est plus faible.

De plus, on constate que, même avec des doses représentant environ le tiers de la dose généralement admise comme normale, on observe encore quelques anomalies.

D'après l'ensemble de nos résultats, la carence tératogène en acide pantothénique est une carence légère.

BIOLOGIE. — *Sur la distinction du phosphore et du silicium dans les concrétions ou incrustations calcaires d'origine biologique.* Note (*) de Mlle **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Charles Jacob.

Pour distinguer avec certitude le phosphore du silicium dans les calcaires d'origine biologique, il est bon de recourir à l'analyse spectrographique qualitative, les réactions microchimiques, les diagrammes de rayons X et les spectres d'absorption infrarouges donnant des résultats analogues.

Les calcaires d'origine biologique ne sont jamais purs : ils contiennent des quantités plus ou moins appréciables de différents métaux, ainsi que, très fréquemment, du phosphore ou du silicium (1). Les anions correspondant à ces deux métalloïdes, voisins dans le tableau périodique de Mendeleieff, ont certaines propriétés chimiques analogues, et, dans bien des cas, lorsque l'on ne dispose que de quantités faibles de substance, les réactions microchimiques obtenues à partir de l'un ou l'autre de ces éléments sont pratiquement indiscernables. Phosphates et silicates de calcium en particulier, lorsqu'ils sont mélangés aux calcaires, sont extrêmement difficiles à distinguer l'un de l'autre. Non seulement les méthodes microchimiques, mais encore les méthodes d'identification à l'aide des rayons X ou des rayons infrarouges donnent des résultats prêtant à confusion.

En effet, aux rayons X, phosphocarbonates et silicocarbonates de Ca, amorphes, ne donnent pas de raies mais seulement un anneau diffus, et cet anneau est à la même place dans les deux cas. Sur les spectres d'absorption infrarouges, les bandes situées entre 8 et 15 μ sont larges et difficilement pointables; la principale, chez les phosphates comme chez les silicates, est située entre 1000 et 1100 cm^{-1} (2). Signalons que, lorsqu'il s'agit de silice colloïdale et non de silicates, l'anneau diffus des diagrammes de rayons X a un diamètre beaucoup plus large que celui des silicocarbonates, et que la principale bande d'absorption infrarouge est située vers 1080-1100 cm^{-1}, une autre bande, absente dans le cas des silicates, apparaissant vers 785-790 cm^{-1}.

La seule méthode qui permette d'affirmer que l'on a affaire à des phosphates ou à des silicates est la méthode d'analyse spectrographique : en effet, ce sont

(*) Séance du 17 mai 1954.
(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 151.
(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1544.

alors les éléments eux-mêmes qui sont détectés, et les raies d'émission du phosphore et du silicium ne se trouvent pas à la même place. Mais l'analyse spectrographique ne nous permet pas de discerner si le silicium est sous forme de silice ou de silicates; il faut alors recourir à d'autres moyens d'investigation. C'est une étude faite sur de nombreux calcaires d'origine biologique qui m'a montré l'intérêt présenté par l'utilisation parallèle de ces différentes méthodes physiques, en particulier en ce qui concerne la présence du phosphore et du silicium. Voici quelques exemples concrets :

Dans le domaine végétal, le Teck (*Tectona grandis*, Verbénacées) présente dans les vaisseaux du bois du cœur de petites concrétions blanches que l'on a longtemps prises pour des phosphates ou des phosphocarbonates ([3]). L'analyse spectrographique a révélé que l'élément essentiel était le silicium, que le calcium n'était présent qu'en proportions minimes et que le phosphore n'était pas décelable (quantité inférieure à 1 pour 1000); comme élément étranger, on n'y trouve que des traces de magnésium. Le diagramme de rayons X donne clairement l'anneau diffus de la silice et, très faiblement, les raies de la calcite, irrégulièrement marquées. Sur le spectre infrarouge, on ne constate que les trois larges bandes de la silice. On peut donc affirmer que les concrétions du bois de Teck sont exclusivement constituées par de la silice colloïdale pure, avec quelques cristaux de calcite irrégulièrement distribués çà et là; elles ne contiennent ni phosphates, ni phosphocarbonates ni silicocarbonates.

Les cystolithes de *Ficus* ou de *Pilea* (Urticales) étaient considérés comme formés d'une trame cellulosique imprégnée de silicocarbonates amorphes, le pédicelle étant en silice ([4]); en effet, l'analyse spectrographique avait révélé que le phosphore n'était pas décelable mais qu'il y avait environ 5 % de silicium; les diagrammes de rayons X montrent que Si est sous forme de silicocarbonates et non de silice colloïdale, l'anneau de cette dernière n'étant jamais visible (pas plus, d'ailleurs, que la bande de 790 cm^{-1} sur les spectres infrarouges).

Dans le domaine animal, on peut donner comme exemple l'étude de la coque de l'œuf de Couleuvre, signalée comme étant formée de calcaire amorphe ([5]) ; sur la présence ou l'absence de Si ou de P, pas d'indications précises. En fait, cette coque est constituée par une membrane organique à fibrilles enchevêtrées, isotrope, sur laquelle se trouvent plaqués en couche très mince des amas de tout petits cristaux à formes contournées, engrenés comme les pièces d'un puzzle, et biréfringents. Sur l'ensemble sont disposées çà et là des sortes de « fleurs » formées de cristaux plus gros, fortement biréfringents, imprégnant une substance organique à structure fibrillaire. Les diagrammes de rayons X ont montré que ces « fleurs » étaient de la calcite pure et que les petits cristaux correspondaient à de la calcite microcristalline contenant probablement de 10 à 15 % de phosphate tricalcique α; on observe de plus sur le diagramme l'anneau diffus des phospho- ou silico-carbonates amorphes, en plus faibles proportions (1 à 10 %). L'analyse spectrographique indique qu'il n'y a que peu de phosphore mais que par contre il y a du silicium; comme l'anneau de la silice n'est pas visible sur le diagramme, il est vraisemblable que tout le P est sous forme de phosphate tricalcique et le Si, sous forme d'un silico-carbonate.

Ces exemples montrent le parti que l'on peut tirer de l'utilisation parallèle de ces méthodes et l'intérêt majeur de l'analyse spectrographique qualitative

([3]) Solereder avait déjà signalé la présence de silice.

([4]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1049.

([5]) BOGGILD, *The shell structure of the Mollusks*, 1930.

pour la distinction des phosphates et des silicates de calcium. Il me paraît intéressant de signaler que, dans aucun des calcaires d'origine végétale étudiés, le phosphore n'a pu être décelé (sensibilité de la méthode pour P : 10^{-3}), alors que dans les calcaires d'origine animale sa présence est très fréquente. Il semble bien que, alors que Si est très souvent détecté dans les précipitations calcaires végétales, P n'existe dans les tissus des plantes qu'à l'état de sel soluble ou dans des combinaisons non dialysables. En ce qui concerne la précipitation des calcaires amorphes, le silicium jouerait chez les végétaux le même rôle que le phosphore chez les animaux.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'oxydation de l'acétate par* Escherichia coli. *Variations en fonction de la croissance. Rôle inhibiteur de la streptomycine.* Note de M[me] **Paulette Vignais** et M. **Pierre Vignais**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

E. coli (Monod) cultivé en aérobiose totale synthétise au début de sa phase exponentielle de croissance un système enzymatique d'oxydation de l'acétate. La biogénèse de ce système est inhibée par la streptomycine.

Escherichia coli cultivé en aérobiose totale est capable de cataboliser l'acétate de sodium ([1]), ([2]). Nous avons toutefois constaté avec *E. coli* (souche Monod) que la vitesse et le taux d'oxydation de l'acétate étaient variables suivant que les populations bactériennes provenaient du début, du milieu ou de la fin de la phase exponentielle.

Le milieu nutritif, de pH 7, est constitué d'eau peptonée additionnée d'extrait de levure et de phosphate bipotassique. Il est réparti dans des fioles de Fernbach remplies au 1/10[e] de leur volume. Après ensemencement, les milieux de culture sont portés à 37°C et agités sur une machine à secousses de façon à réaliser une aérobiose complète. Les suspensions recueillies aux différents stades de la croissance sont centrifugées puis lavées deux fois à l'eau distillée.

1. *Variations du pouvoir acéto-oxydasique.* — Les consommations d'oxygène sont mesurées à l'appareil de Warburg : 1 ml de suspension bactérienne non proliférante (poids sec 8 mg) est mis en présence de 10 μM de substrat; le pH est ajusté à 7 avec un tampon phosphate, chaque fiole contient au total 2 ml de liquide. Les bactéries testées ont été prélevées au début de la phase exponentielle (stade I), à la fin du premier tiers (stade II), au milieu (stade III) et vers la fin de la phase exponentielle (stade IV). Au stade I, l'oxydation de l'acétate est très faible; au stade II elle devient plus importante mais se réalise après un certain temps de latence (30 mn); ce temps de latence est plus bref pour

(1) E. L. Oginsky, P. H. Smith et W. W. Umbreit, *J. Bact.*, 58, 1949, p. 747-759.
(2) W. W. Umbreit, P. H. Smith et E. L. Oginsky, *J. Bact.*, 61, 1951, p. 595-604.

le stade III. Quant aux populations bactériennes du stade IV elles catabolisent l'acétate d'emblée et rapidement (*fig.* 1).

2. *Action inhibitrice de la streptomycine.* — Henry (3), Umbreit et coll. (4) ont étudié, chez des bactéries non proliférantes, l'influence de la streptomycine sur l'oxydation de l'acétate. Cette influence était variable suivant l'espèce bactérienne. Chez *E. coli* en particulier, Umbreit n'avait pas observé d'effet inhibiteur.

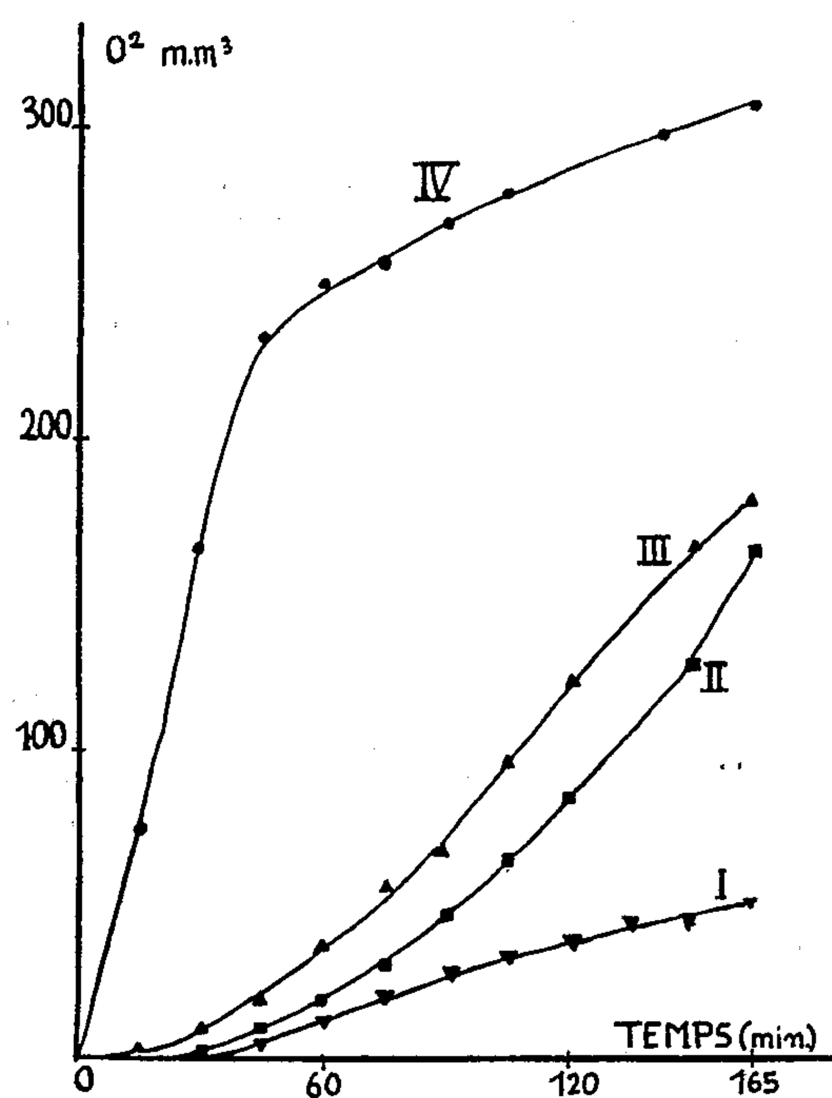


Fig. 1.

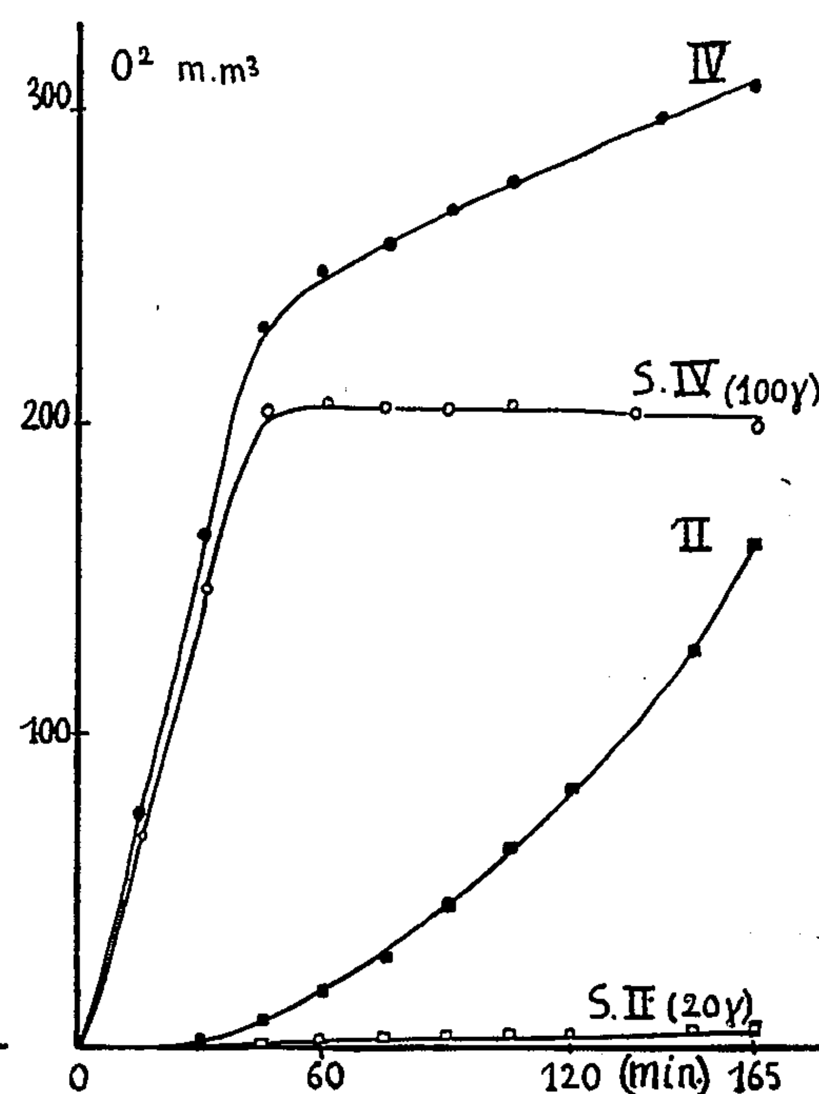


Fig. 2.

Fig. 1. — Variations de l'oxydation de l'acétate en fonction de la croissance.

Fig. 2. — Inhibition de l'activité acéto-oxydasique par la streptomycine.

En fait, le problème est complexe et nous avons constaté que chez *E. coli* (Monod) l'inhibition n'est effective que chez les populations bactériennes prélevées pendant la première moitié de la phase exponentielle. Dans nos expériences, la streptomycine (limite bactériostatique pour la souche utilisée : 6 γ/ml de milieu de culture) *est mise au contact des bactéries au cours de leur prolifération*. Immédiatement avant l'addition de l'antibiotique, la suspension microbienne est divisée en deux fractions égales : la première est gardée comme témoin, sa prolifération étant stoppée par réfrigération; la deuxième partie, à laquelle on ajoute 20 γ de streptomycine par millilitre est laissée en présence

(3) J. Henry, R. J. Henry, R. D. Housewright et S. Berkman, *J. Bact.*, 56, 1948, p. 527-539.

de l'antibiotique pendant une heure à 37°C. Pour les bactéries du stade IV, nous avons utilisé une quantité de streptomycine cinq fois plus grande (100 γ). Après centrifugation et lavages, on mesure l'activité oxydasique des bactéries témoins (T) et des bactéries traitées par la streptomycine (S) prélevées aux stades II, III, IV de la croissance (*fig.* 2).

O_2 consommé en 165 mn. 10 μM d'acétate (respiration endogène déduite).

	T.	S.
Stade II	163	9
» III	174	39
» IV	307	197

On voit que la streptomycine, même à doses élevées (100 γ) n'a qu'une faible action sur le catabolisme acéto-oxydasique des bactéries en fin de croissance (stade IV). Par contre, lorsqu'elle est ajoutée *pendant la première moitié de la phase exponentielle elle stoppe électivement et presque totalement l'oxydation de l'acétate.* On peut penser que la streptomycine interfère à ce stade avec la biogénèse d'un système enzymatique responsable de cette oxydation.

CANCÉROLOGIE. — *Cinétique de l'incorporation de* ^{32}P *dans les acides désoxyribonucléiques du foie et de l'épithélioma atypique du Rat.* Note (*) de Mme **Yvonne Khouvine** et M. **Michel Mortreuil** présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'étude cinétique de l'incorporation de ^{32}P dans les acides désoxyribonucléiques (ADN) d'une tumeur épithéliale greffable du Rat, montre que l'activité augmente rapidement dans les premières 24 heures, plus lentement ensuite et qu'elle est très élevée dans les métastases. L'incorporation dans l'ADN du foie de rat porteur de cette tumeur est quatre à cinq fois plus élevée que dans l'ADN du foie d'un rat normal.

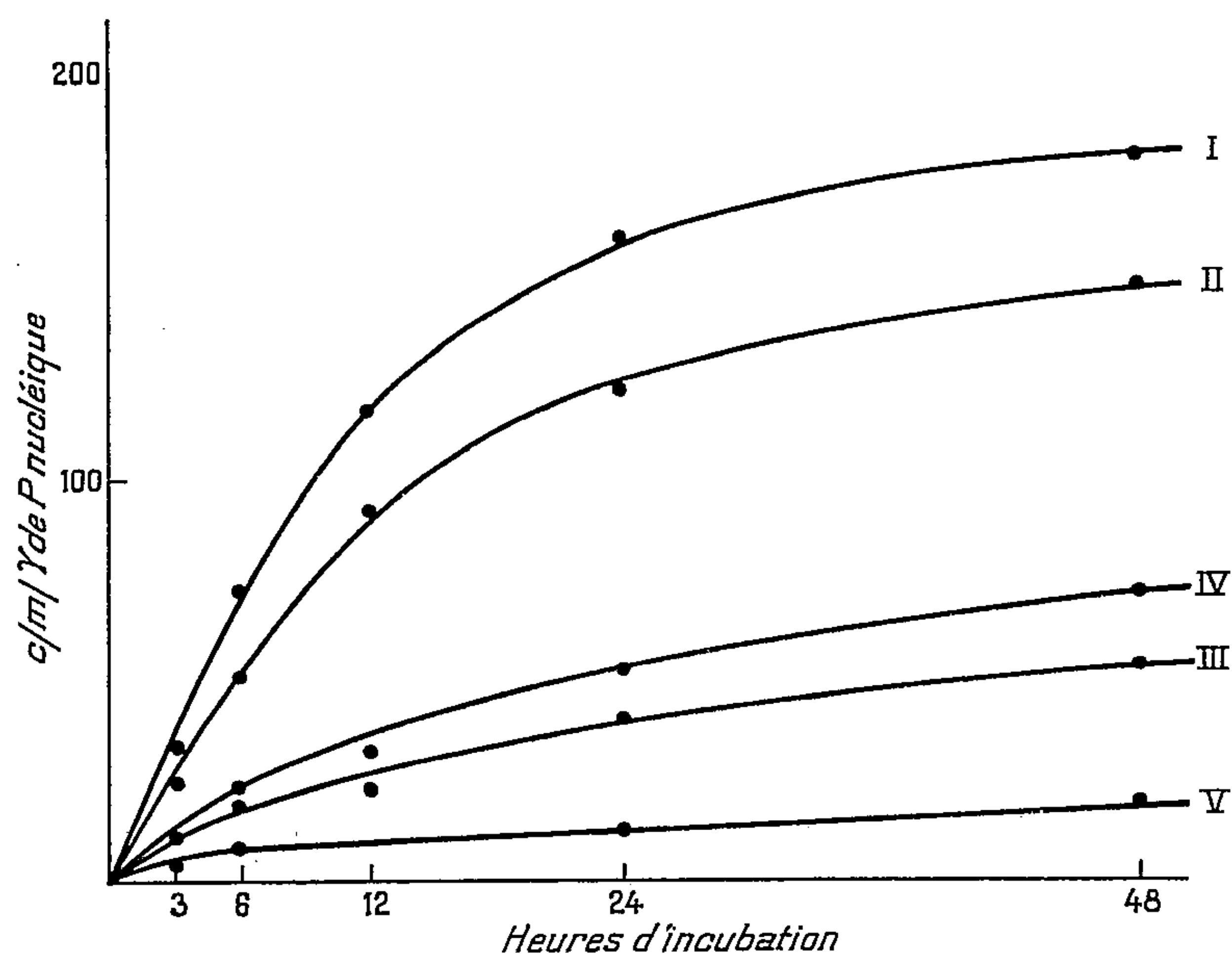
Bien que l'incorporation de ^{32}P ait déjà été étudiée par de nombreux auteurs, on manque encore de données précises sur l'étude cinétique comparative entre les ADN des tumeurs et ceux des foies de rats normaux ou porteurs de tumeurs. Nous avons fait cette étude en injectant à des rats greffés depuis trois semaines, 80 μC de ^{32}P sous forme de $^{32}PO_4Na_2H$.

Les animaux sont tués par décapitation 3, 6, 12, 24 ou 48 h après l'injection. On prélève le foie, la tumeur, les métastases ganglionnaires, et un foie de rat normal. On sépare le tissus nécrosé du tissu vivant de la tumeur primitive, sans le faire dans les métastases parce qu'elles fournissent trop peu de tissu. Il est probable que l'activité du tissu cancéreux des métastases est plus grande que celle que nous indiquons si, comme pour la tumeur, leur partie nécrosée est moins active que leur partie vivante.

(*) Séance du 17 mai 1954.

Tous les tissus sont broyés dans l'homogénéiseur de Potter et Elvehjem avec 2,5 vol de saccharose 0,25 M. Après avoir centrifugé dans une centrifugeuse refroidie à 600 g, on sépare les débris cellulaires en filtrant à travers une gaze. On lave les noyaux deux fois avec la solution de saccharose, puis on les laisse en contact 18 h avec 2 vol de FNa 0,1 M. On extrait ensuite les désoxyribonucléoprotéides dans 2 à 5 vol de ClNa à 10 % froid, et on les précipite par H_2O. On les purifie par redissolution et reprécipitation, on les traite 2 h à reflux par l'alcool à 50° et l'on extrait enfin les ADN par 2 vol de ClNa à 10 % pendant 1 h à 100°. On précipite le liquide centrifugé par ClH à pH2, et l'on purifie les ADN en les redissolvant dans CO_3HNa jusqu'à ce que leur activité spécifique reste constante (cinq à six redissolutions). L'activité est mesurée en couche mince dans des coupelles d'aluminium avec un compteur de Geiger-Müller.

Nos résultats sont résumés dans la figure ci-dessous; chaque point représente la moyenne des valeurs obtenues dans deux ou trois expériences.



I : métastases ganglionnaires. — II : partie vivante de la tumeur. — III : partie nécrosée de la tumeur. IV : foie de rat porteur de greffe. — V : foie de rat normal.

Pour les tissus cancéreux, les courbes montrent que l'incorporation de ^{32}P augmente avec le temps, qu'elle est rapide pendant 24 h et qu'elle se ralentit entre 24 et 48 h. Pour le foie, l'incorporation est plus faible, plus lente et ne semble pas avoir atteint son maximum après 48 h. Les courbes montrent également que, parmi les localisations cancéreuses, ce sont les métastases ganglionnaires qui ont l'activité la plus forte. Le tissu nécrosé de la tumeur a l'activité la plus faible. Ces trois activités sont plus élevées que celle du foie normal.

Ces résultats confirment ceux que nous avons déjà publiés (¹). Quant à l'activité du foie de rat porteur de tumeur, elle est quatre à cinq fois plus élevée que celle du foie de rat normal et elle dépasse un peu celle du tissu nécrosé. Nos résultats sur les tissus cancéreux se rapprochent de ceux de Davidson et coll. (²) sur le foie en régénération, et de ceux de Griffin et coll. (³) sur l'hépatome et peuvent s'expliquer par une prolifération cellulaire et des synthèses d'ADN. Mais la différence entre l'activité du foie de rat normal et du foie de rat porteur de tumeur ne s'explique pas par les divisions cellulaires. Dépend-elle de substances provenant de la tumeur? Ces substances, si elles existent, pourraient également s'accumuler dans la rate et les ganglions.

Nous pensons résoudre ce problème par des incorporations ^{32}P, *in vitro*, et dans des foies de rats porteurs de petites tumeurs.

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 30 m.

R. C.

(¹) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 413.
(²) *Biochem. J.*, 54, 1953, p. 280.
(³) *Cancer*, 4, 1951, p. 410.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 22 mars 1954.)

Note présentée le même jour, de Mme *Françoise Gaume-Mahn* et Mlle *Micheline Cohen,* Étude magnétique et dilatométrique de la formation de $CeMg_2$:

Page 1302, 3e ligne en remontant, *au lieu de* 637° ± 60° C, *lire* 637° ± 6° C.
» 1303, 7e ligne en remontant, *au lieu de* et du volume de l'alliage, *lire* et de l'allongement unitaire de l'alliage.

(*Comptes rendus* du 5 avril 1954.)

Note présentée le même jour, de MM. *Raymond Castaing* et *Jacques Descamps,* Sur la contamination des échantillons dans le microanalyseur à sonde électronique :

Page 1508, avant-dernière ligne de la Note, *au lieu de* d'un vide de 10^{-2} mm Hg, *lire* d'un vide de 10^{-4} mm Hg.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 31 MAI 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. JEAN LERAY signale à l'Académie la présence de M. **LUIGI FANTAPPIÉ**, Professeur à l'Université de Rome;

M. CHARLES MAURAIN celle de M. **JEAN LUGEON**, Directeur de la Station centrale suisse de Météorologie;

M. ALBERT PORTEVIN celle de M. **HENRI JAEGER**, Professeur à l'Université de Delft, Président de l'Institut international de soudure.

M. le **PRÉSIDENT** leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

M. le **PRÉSIDENT** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 9 juin au lieu du lundi 7.

M. **ANDRÉ DANJON** s'exprime en ces termes :

L'Académie des Sciences de l'U. R. S. S. m'avait invité à l'inauguration de l'Observatoire de Poulkovo reconstruit. Des cérémonies ont eu lieu du 20 au 22 mai à Léningrad, où trois séances ont été tenues, et à l'Observatoire même, où les invités ont prononcé des allocutions et remis des adresses. C'est là que j'ai exprimé la joie qu'éprouvent les astronomes français à voir le célèbre Observatoire de Poulkovo reprendre ses travaux après une longue interruption causée par la guerre. Il s'est trouvé sur la ligne de combat pendant toute la durée du siège de Léningrad et il n'en restait plus que des ruines. Aujourd'hui, il se dresse de nouveau au sommet de la colline de Poulkovo, où un cimetière militaire rappelle seul qu'elle fut le théâtre de combats sanglants.

Le nouvel établissement comprend un corps central dont l'architecture

reproduit celle de l'ancien Observatoire; plus au sud, sur un vaste plateau, ont été édifiés de nombreux pavillons pour les instruments; à l'est et à l'ouest, on a construit de vastes bâtiments pour loger les 220 personnes employées à l'Observatoire à des titres divers, et parmi lesquelles figurent 75 astronomes de tous grades.

Ces fêtes, auxquelles participaient une vingtaine d'astronomes de l'Europe occidentale et de l'Amérique du Nord, ont été suivies de deux colloques, l'un sur l'astrométrie, l'autre sur les étoiles variables. Ces colloques nous ont mis en contact direct avec nos collègues de tous les observatoires de l'U. R. S. S., et nous ont donné l'occasion de vivre avec eux, pendant quelques jours, comme si nous avions été des leurs. Nous avons pu examiner dans le plus grand détail leurs instruments et leur matériel de laboratoire, et discuter avec eux leurs projets et leur programme de travail. Nous avons été admis dans leur intimité et nous avons pu avoir avec eux des conversations scientifiques exemptes de tout formalisme. Je ne saurais trop appuyer sur la cordialité et la bonne volonté de nos interlocuteurs. De l'avis unanime des invités étrangers, ces journées marqueront une date dans le développement des relations scientifiques internationales. C'est pourquoi j'ai cru devoir communiquer mes impressions toutes fraîches à l'Académie, me réservant d'exposer ailleurs les conclusions des deux colloques.

M. **Pierre Chevenard** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage : *La Société de Commentry-Fourchambault et Decazeville*, 1854-1954, dans lequel il a écrit un article intitulé : *Apports scientifiques de la Société. Sa contribution aux progrès de la métallographie et à l'imprégnation scientifique de l'industrie métallurgique.*

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Paul Fallot** :

Ministère de la France d'Outre-mer. *Reconnaissance géologique de la Guyane française méridionale*, 1948-1949-1950, précédée d'un aperçu géographique, par Edgar Aubert de La Rüe.

Les terres australes, par le même.

COMMISSIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Émile Borel**, **Gabriel Bertrand**, **Marcel Delépine**, **Albert Caquot**, **Albert Pérard**, **Maurice Roy**, **André Mayer** sont désignés pour former, avec le Bureau de l'Académie, la Commission du *Prix Le Conte*.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire, vacante au Bureau des Longitudes par le décès de M. *Ernest Esclangon*, pour la première ligne, M. *Pierre Lejay* obtient 36 suffrages contre 16 à M. *Fernand Baldet*.

Pour la seconde ligne, M. *Fernand Baldet* obtient 50 suffrages. Il y a 3 bulletins nuls.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne	M. **Pierre Lejay.**
En seconde ligne	M. **Fernand Baldet.**

DÉSIGNATIONS.

M. **Pierre Pruvost** est désigné à nouveau pour faire partie du *Board of Trustees of the Cyarles Doolittle Walcott Fund* de la *National Academy of Sciences*, à Washington.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée des diverses manifestations qui auront lieu à Paris, les 1er, 2 et 3 juin 1954, à l'occasion du **Congrès international des Textiles artificiels et synthétiques.**

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Philippe L'Héritier : *Traité de génétique*. I. *Le mécanisme de l'hérédité. Génétique formelle*. II. *La génétique des populations*.

2° *Un siècle et demi d'édition médicale et scientifique. Masson et Cie* 1804-1954.

3° Olle Hillerdal. *Tuberculoma of the lung* (Thèse, Uppsala).

4° Bo R : Son Källström. *Serum iron in depressive states* (*endogenous depression and allied conditions*). *A clinical and experimental study* (id.).

5° Lennart Zettergren . *Lymphogranulomatosis benigna. A clinical and histopathological study of its relation to tuberculosis* (id.).

6° Erik Tengström. *Outlines of a method for determining the geoid in Sweden by free-air anomalies* (id.).

Il signale également des feuillets polycopiés : Union internationale de Physique pure et appliquée : *Circulaire d'information* SG. 54-8. — *Réunion de Londres*, 7-10 *juillet* 1954, Doc. AG. 54-1.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur les ensembles purs et les ultrafiltres.* Note de M. **Claude Berge**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Si $\mathfrak{B}$ est une base d'ultrafiltre, et si f est une application multivalente, la base $f(\mathfrak{B})$, qui n'est plus nécessairement une base d'ultrafiltre, a-t-elle néanmoins des propriétés analogues? Nous examinons ce problème à l'aide de la notion d'inverse fort, introduite dans la théorie des jeux [1].

Définition. — Donnons-nous une application multivalente f d'un espace E dans un espace E′, et désignons par f^{-1} son inverse usuel, défini par

$$f^{-1}(e) = \{ x/f(x) \cap e \neq \emptyset \};$$

puis par $f^{(-1)}$ son inverse fort, défini par

$$f^{(-1)}(e) = \{ x/f(x) \subset e,\ f(x) \neq \emptyset \} \quad (^2).$$

On dira qu'un ensemble $A(\subset E')$ est *pur* si l'on a $f^{-1}(A) = f^{(-1)}(A)$.

On désignera par Δ_f la collection des ensembles purs (par rapport à f).

Théorème I. — *Les ensembles purs forment un corps complet d'ensembles.*

En effet, si $A \in \Delta_f$, on a

$$f^{(-1)}CA = Cf^{-1}A = Cf^{(-1)}A = f^{-1}CA.$$

Donc $CA \in \Delta_f$.

D'autre part, soit $\{A_i\}_{i\in I}$ une collection d'ensembles purs; on a

$$f^{-1}\Big(\bigcup_{i\in I} A_i\Big) = \bigcup_{i\in I} f^{-1}A_i = \bigcup_{i\in I} f^{(-1)}A_i \subset f^{(-1)}\Big(\bigcup_{i\in I} A_i\Big).$$

Comme on a par ailleurs l'inclusion inverse, on peut écrire : $\bigcup_{i\in I} A_i \in \Delta_f$. De

(1) *cf.* notre *Thèse* (*J. Math. pures et appl.*, 32, 1953, p. 129-184.

(2) Rappelons que les deux inverses, f^{-1} et $f^{(-1)}$, ont des propriétés sensiblement analogues; notamment $f^{(-1)}f$ est une relation de fermeture topologique, si bien que les ensembles « fermés » jouissent de propriétés analogues aux ensembles « stables » (*cf.* M. Dubreil-Jacotin, *Comptes rendus*, 230, 1950, p, 806). En outre, si f est une application multivalente linéaire définie dans un espace vectoriel E, et si C est un ensemble convexe de $E' = f(E)$, $f^{-1}(C)$ et $f^{(-1)}(C)$ sont également des convexes (id. si au lieu des convexes C, on considère des variétés linéaires V ou des cônes convexes K).

même,

$$\bigcap_{i\in I} A_i \in A_f, \qquad \text{car} \quad C\bigcap_{i\in I} A_i = \bigcup_{i\in I} CA_i \in \Delta_f.$$

On voit donc que les complémentaires, réunions et intersections d'ensembles purs sont toujours des ensemble purs.

THÉORÈME II. — *Soit* A *un ensemble de* E'; *la condition nécessaire et suffisante pour que, quelle que soit la base* $\mathfrak{B}$ *d'ultrafiltre de* E, *la base de filtre* $f(\mathfrak{B})$ *soit partiellement contenue* (3) *dans un des ensembles* A *ou* CA *est que* A *soit un ensemble pur.*

La condition est suffisante : en effet, si $f(\mathfrak{B})$ n'est pas contenu partiellement dans A, $\mathfrak{B}$ n'est pas contenu partiellement dans $f^{(-1)}(A)$; comme $\mathfrak{B}$ est une base d'ultrafiltre, il existe un ensemble $B(\in\mathfrak{B})$ tel que :

$$B\subset Cf^{(-1)}(A)=f^{(-1)}(CA)=f^{(-1)}(CA) \qquad \text{soit} \quad f(B)\subset CA.$$

$f(\mathfrak{B})$ est donc bien contenu partiellement dans CA.

La condition est nécessaire : car si A n'est pas pur, il existe un élément x de E tel que $f(x)\cap A\neq\emptyset$, $f(x)\cap CA\neq\emptyset$; considérons la base d'ultrafiltre $\mathfrak{B}$ formée par les sous-ensembles de E qui contiennent x. $f(\mathfrak{B})$ n'est contenu partiellement ni dans A ni dans CA.

CONSÉQUENCES. — Les seules applications f pour lesquelles $f(\mathfrak{B})$ soit toujours une base d'ultrafiltre sont les applications univalentes, car si f n'est pas univalente, les ensembles formés d'un seul élément ne sont pas tous purs. Notons cependant que si $\mathfrak{B}$ est une base d'ultrafiltre telle que $I=\bigcap_{B\in\beta} B\neq\emptyset$, I se réduit à un point x, et la condition nécessaire et suffisante pour que $f(\mathfrak{B})$ soit une base d'ultrafiltre est que $f(x)$ se réduise à un point. Si $I=\emptyset$, une condition nécessaire est que $\bigcap_{B\in\beta} f(B)=\emptyset$.

THÉORÈME III. — *La condition nécessaire et suffisante pour que* f *soit semi-uniforme* (4) *est que l'ensemble* $f(x)$ *soit pur quel que soit* x.

La démonstration est immédiate.

COROLLAIRE. — *Si* f *est semi-uniforme dans un treillis* D, *si tout élément du demi-treillis* $\Delta=f(D)$ *est pur, et si* $\mathfrak{B}$ *est une base d'ultrafiltre,* $f(\mathfrak{B})$ *est contenu partiellement dans* A *ou dans son complémentaire (quel que soit* $A\in\Delta$).

Nous examinerons ultérieurement une application de ce corollaire à la théorie des jeux topologiques.

---

(3) Pour cette terminologie, *cf.* J. L. KELLEY, *Duke Math. J.*, 1950, p. 277.

(4) *Cf.* P. DUBREIL, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1028.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une généralisation d'un théorème de M. S. Mandelbrojt.* Note de M. **Ivan Vidav**, présentée par M. Paul Montel.

Conditions pour que $\{K(u)u^n\}$ soit complet sur un ensemble fermé E.

Désignons par E un ensemble fermé quelconque de l'axe réel. Soit $K(u)$, $u \in E$, une fonction continue sur l'ensemble E. Dans un travail récent ([1]), M. S. Mandelbrojt a donné des conditions suffisantes, portant sur $K(u)$, pour que la suite $\{u^n K(u)\}_0^\infty$ soit complète sur l'ensemble E. Il s'agit de généraliser le théorème de M. Mandelbrojt en remplaçant une de ces conditions (la convexité de $\log|K(u)|$ par rapport à $\log|u|$) par les conditions données par M. H. Pollard ([2]) lorsque l'ensemble E est toute la droite R. Pour simplifier les énoncés nous supposerons que le point $u = 0$ n'appartient pas à E, ce qui ne restreint pas la généralité, si $E \neq R$.

Posons $E_h = \mathrm{U}_{x \in E}[xe^{-h}, xe^h]$, où $h > 0$, $[a, b]$ désignant l'intervalle fermé, d'extrémités a, b. Désignons par V la classe des fonctions $\varphi(x)$, continues pour $-\infty < x < \infty$ et jouissant des propriétés suivantes :

1° $\varphi(x)$ est bornée inférieurement par un nombre positif;

2° elle possède une dérivée $\varphi'(x)$ telle que $x\varphi'(x) \to 0$ pour $|x| \to \infty$ et telle que $\int_{-\infty}^{+\infty} x[\varphi'(x)]^2\, dx < \infty$.

3° $\varphi(x) = 1/2$ pour $x \in E_h$ et $\varphi(x) \leq 3/2 - \varepsilon$, $\varepsilon > 0$, pour $x \in CE_h$. Nous pouvons maintenant énoncer le théorème suivant :

Théorème. — *Si la fonction* $K(u)$, *continue sur* E, *satisfait aux conditions :*

(I) *Il existe une suite de polynomes $p_n(u)$ telle que : a.* $\lim_{n \to \infty} p_n(u)K(u) = 1$; *b.* $|p_n(u)K(u)| \leq M$, $u \in E$.

(II) $\varphi(x)$ *étant de la classe* V, *on a*

$$\int_E |\log|K(u)|| \exp\left\{-\int^{|u|} \frac{dt}{t[\varphi(t) + \varphi(-t)]}\right\} \frac{du}{|u|} = \infty,$$

alors la suite $\{u^n K(u)\}$ *est complète sur l'ensemble* E.

La condition (II) est celle de M. Mandelbrojt à ceci près qu'on intègre sur E. La condition (I) a été donnée par M. Pollard lorsque $E = R$. On peut démontrer que, s'il n'existe pas de fonction entière $p(u + iv)$ telle que $1/K(u) = p(u)$, $u \in E$, la condition (I) suffit pour que la suite $\{u^n K(u)\}$ soit complète ([3]).

([1]) *General Theorems of Closure* (*The Rice Inst., Houston Pamph. Spec. Issue*, novembre 1951).

([2]) *Proc. of the Amer. Math. Soc.*, 4, p. 869-875.

([3]) *Voir* I. Vidav, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1959.

Le lemme suivant nous servira de base dans la démonstration :

Soit $f(z)$ une fonction holomorphe dans le demi-plan $y > 0$. Pour qu'il existe une fonction $\alpha(u)$, $-\infty < u < \infty$, à variation totale bornée, telle que l'on ait

$$f(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 + uz}{u - z} d\alpha(u), \qquad z = x + iy, \qquad y > 0, \tag{1}$$

il faut et il suffit que $f(z)$ soit une somme de fonctions $f_i(z)$, holomorphes pour $y > 0$ et telles que l'une des fonctions $\mathcal{R}[f_i(z)]$, $\mathcal{J}[f_i(z)]$ ait le signe constant dans le demi-plan $y > 0$. Dans ce cas $\lim_{y \to 0} f(x + iy) = f(x + i0)$ existe p. p. et l'on a

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\log |f(x + i0)||}{1 + x^2} dx < \infty. \tag{2}$$

Supposons que $K(u)$ satisfasse aux conditions (I) et que $\{K(u)u^n\}$ ne soit pas complet sur E. Il existe donc une fonction $\alpha(u)$, $-\infty < u < \infty$, à variation totale bornée, constante sur CE, et non équivalente à une constante sur E, telle que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u^n K(u) \, d\alpha(u) = 0, \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots). \tag{3}$$

Posons [4]

$$S(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\alpha(u)}{u - z}, \qquad G(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{K(u) \, d\alpha(u)}{u - z} \qquad (z = x + iy). \tag{4}$$

En tenant compte de (I), on tire des relations (3) que $p_n(z)$ convergent vers une fonction entière $p(z) = S(z)/G(z)$ dans tout le plan [3]. On a donc $K(x) = 1/p(x)$, $x \in E$.

Désignons par C_γ l'arc du cercle $z = i\gamma e^{-i\theta}$, $-\pi\varphi(-\gamma) < \theta < \pi\varphi(\gamma)$, $\varphi(\gamma)$ étant une fonction de la classe V. Soit D le domaine $\bigcup_{0<\gamma<\infty} C_\gamma$. Les distances des points de E au domaine D sont bornées inférieurement par un nombre positif. Soit $\zeta = \zeta(z)$, $z = z(\zeta)$, la fonction qui réalise la représentation conforme du domaine D sur le demi-plan $\eta > 0$ de la variable $\zeta = \xi + i\eta$, de manière qu'à $z = 0$ et $z = \infty$ correspondent les points $\zeta = 0$ et $\zeta = \infty$. Posons $S[z(\zeta)] = \Sigma(\zeta)$ et $G[z(\zeta)] = \Gamma(\zeta)$, $\Sigma(\zeta)$ et $\Gamma(\zeta)$ étant holomorphes pour $\eta > 0$. D'après le lemme, il existe deux fonctions $\alpha(t)$ et $\beta(t)$, à variation totale bornée, telle que

$$\Sigma(\zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\alpha(t)}{t - \zeta}, \qquad \Gamma(\zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\beta(t)}{t - \zeta}. \tag{5}$$

Si nous désignons par $\overline{E}$ l'ensemble, situé sur l'axe réel ξ, correspondant à E par la transformation $\zeta = \zeta(z)$, nous aurons p. p.

$$\frac{\Sigma(\xi + i0)}{\Gamma(\xi + i0)} = \frac{1}{K[x(\xi)]}, \qquad \xi \in \overline{E}.$$

On en déduit que $\int_{\overline{E}} |\log |K[x(\xi)]|| \xi^{-2} d\xi < \infty$.

---

(4) *Voir* (2), p. 873.

Si $\varphi(x)$ est de la classe V, la fonction $\zeta(z)=\zeta$ jouit, d'après les résultats obtenus par M. Warshawski et Mme Lelong-Ferrand, des propriétés suivantes :

a. en posant $\gamma=|z|$, on a $|\zeta|=A(1+\varepsilon_\gamma)\exp\left\{-\int^{\gamma} dt/t[\varphi(t)+\varphi(-t)]\right\}$;

b. dans l'intérieur de D, $\zeta'(z)/\zeta(z)=(1+\varepsilon_\gamma)/[\varphi(\gamma)+\varphi(-\gamma)](1/z)$, où $\varepsilon_\gamma\to 0$ avec $\gamma\to\infty$.

En tenant compte de toutes ces relations, on obtient

$$\int_{E}|\log|K(x)||\exp\left\{-\int^{|x|}\frac{dt}{t[\varphi(t)+\varphi(-t)]}\right\}\frac{dx}{|x|}<\infty,$$

ce qui est en contradiction avec la condition (II).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Rectification à un théorème sur le mouvement brownien à p paramètres.* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Émile Borel.

1. Soit A un point de l'espace euclidien E_p à p dimensions, et X(A) la fonction du mouvement brownien dans cet espace (1), c'est-à-dire la fonction aléatoire gaussienne définie à une constante près par la formule

$$E\{[X(A)-X(B)]^2\}=r(A, B),$$

où $r(A, B)$ est la distance des points A et B. Si X(A) est connu sur la surface S d'une sphère de centre O et de rayon unité, X(O) devient une variable de la forme $\mu+\sigma_p\xi$, μ étant la moyenne de X(A) sur S, σ_p l'écart type conditionnel, et ξ une variable gaussienne réduite. Il est évident *a priori* que, p croissant, σ_p décroît depuis $\sigma_1=1/\sqrt{2}$ jusqu'à une limite $\sigma\geq 0$.

Un calcul facile (*loc. cit.*, p. 289-290) donne

$$\sigma_p^2=1-\frac{1}{2}\rho_p,$$

ρ_p désignant la moyenne de $r(A, B)$ quand A et B décrivent la sphère. On ne change évidemment rien en fixant A. D'après un théorème connu de É. Borel, presque toute la surface de S est, pour p assez grand, voisine du plan diamétral perpendiculaire à OA (2). Il en résulte que, pour p infini, ρ_p tend vers $\sqrt{2}$ et σ_p^2 vers la limite *positive* $\sigma^2=1-1/\sqrt{2}$, contrairement à ce qu'une erreur de calcul m'avait fait écrire à l'endroit cité (3).

(1) *Voir* P. Lévy, *Processus stochastiques et mouvement brownien*, Gauthier-Villars, 1948, p. 279-281.

(2) Rappelons que, si x est la projection de OB sur OA, la moyenne de x^2 est $1/p$. Sans même utiliser le caractère asymptotiquement gaussien de x, cela suffit à montrer que cette distance tend en mesure vers zéro.

(3) L'erreur est due à ce que, après avoir posé $r(A, B)=\sin 2\theta$, j'ai oublié que j'avais

2. Cette rectification entraîne une conséquence importante relative au cas où A décrit l'espace de Hilbert. L'hypothèse $\sigma^2 = 0$ entraînerait une dégénérescence de la fonction X(A) qui serait une fonction harmonique qu'il suffit de connaître sur une surface fermée S pour qu'elle soit bien déterminée à l'intérieur. J'avais cru, et exposé au n° 64, 2° et 3°, de l'Ouvrage cité, qu'il en était ainsi. Cela est inexact; cette fonction n'est nullement dégénérée.

Par contre les résultats du n° 64, 1° restent exacts. La fonction X(A) est notamment presque sûrement discontinue. On peut préciser ce résultat de la manière suivante : si A_n désigne le point de l'axe Ox_n pour lequel $x_n = a_n$, et si $a_n = o(1/\log n)$, il est presque sûr que la suite des $X(A_n)$ a une limite X(O). Mais si $a_n = c/\log n$, il n'y a que convergence en moyenne au sens de Cesàro, et, X(O) étant défini par cette convergence, on a

$$\Pr\left\{ \sup_{n \to \infty} [X(A_n) - X(O)]^2 = |c| \sqrt{2} \right\} = 1.$$

Si a_n tend vers zéro plus lentement encore, de manière que $a_n \log n$ augmente indéfiniment, la suite des $X(A_n)$ n'est même pas bornée. Ainsi, au voisinage d'un point donné, la fonction X(A), non seulement n'est pas continue, mais n'est presque sûrement pas bornée.

3. De nombreux savants ont maintenant étudié le mouvement brownien, dans un espace quelconque, lorsqu'il y a une seule variable t. Au contraire, neuf ans après ma première Note et six ans après la publication de l'Ouvrage cité, le mouvement brownien à plusieurs paramètres n'a retenu l'attention de personne. Il y a là pourtant un champ fécond de recherches pour ceux qui pensent que la tendance de l'analyse moderne vers les théories les plus abstraites et les plus générales devrait être tempérée par l'étude approfondie de quelques problèmes concrets.

Il y a encore de nombreux problèmes non résolus, notamment ceux relatifs au cas où A décrit, soit la surface d'une sphère de l'espace euclidien E_3, soit une sphère riemannienne à deux dimensions : ce dernier cas pourrait avoir des applications à la météorologie. Dans les deux cas, on peut se proposer d'étudier le développement de X(A) en série de fonctions sphériques. Dans les deux cas aussi, trois fonctions indépendantes X(A), Y(A), Z(A) définissent paramétriquement une surface fermée dont l'étude semble intéressante. Le volume qu'elle entoure, sans être bien défini au sens classique, l'est stochastiquement, et il serait curieux de connaître sa loi de probabilité ([4]).

---

renoncé à la notation familière AOB = 0. Le fait qu'au bout de six ans personne ne me l'ait signalée m'a décidé à rédiger le n° 3 de la présente Note.

([4]) *Voir* aussi le n° 62 de l'Ouvrage cité. Il y a lieu de se demander par quel nombre c_p il faut remplacer le facteur $\pi/4$ de la formule (32) si l'on remplace la droite D par un hyperplan de l'espace E_p. Il est seulement évident que $b_{p-1} > c_p > \sigma_p$ (σ_p étant le nombre considéré ci-dessus, au n° 1).

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Ajustement des constantes d'un test binomial de Wald permettant d'obtenir les expressions exactes de ses caractéristiques.* Note de M. **Jean Méric**, présentée par M. Émile Borel.

La présente Note rend compte de l'établissement de tables permettant, à partir d'un plan progressif binomial de Wald, d'établir commodément un plan modifié dont on connaisse l'expression exacte des caractéristiques.

Ce qui suit est relatif à l'utilisation du test binomial de Wald correspondant aux constantes

$$\alpha, \quad p_0 = p' - \frac{1}{2}\varepsilon; \qquad \beta, \quad p_1 = p' + \frac{1}{2}\varepsilon,$$

pour l'épreuve de deux hypothèses, H et H', concernant le paramètre p d'une loi binomiale; H est l'hypothèse ($p \leq p'$), et H' l'hypothèse ($p > p'$). On sait que, dans le système de coordonnées de Wald, les droites caractéristiques de ce test ont pour pente commune :

$$s = \frac{\operatorname{Log}\dfrac{q_0}{q_1}}{\operatorname{Log}\dfrac{q_0}{q_1} - \operatorname{Log}\dfrac{p_0}{p_1}} \qquad (q_i = 1 - p_i).$$

En général, on ne connaît que des expressions approchées des caractéristiques principales du test (fonctions « OC » et « ASN »). Mais, si la pente s est rationnelle :

(1) $$s = \frac{a}{a+b},$$

on peut, en utilisant les résultats de G. Polya et J. Robinson ([1]), ou ceux d'A. M. Walker ([2]), obtenir les expressions exactes de ces caractéristiques. Nous avons entrepris la construction de tables permettant de se ramener aisément à ce cas, en modifiant légèrement les constantes p' et ε. Nous avons tout d'abord explicité les conditions que doivent remplir p_0 et p_1 pour que l'égalité (1) soit vérifiée. Celle-ci peut s'écrire :

(2) $$s = \frac{\dfrac{a}{m}}{\dfrac{a}{m} + \dfrac{b}{m}} \qquad (m \text{ étant quelconque}).$$

Pour que la relation (2) soit vérifiée, il faut que l'on ait simultanément :

$$q_0 = q_1 e^{\frac{a}{m}}, \qquad p_1 = p_0 e^{\frac{b}{m}}.$$

([1]) *Univ. California Publ. Math.*, nouv. série, 1948, 1, p. 229-239 et 241-246.

([2]) *J. Roy. Stat. Soc.*, série B, 12, n° 2, 1950, p. 301-307.

Ces deux inégalités sont équivalentes à :

$$p_0 = \frac{e^{\frac{a}{m}} - 1}{e^{\frac{a+b}{m}} - 1}, \qquad p_1 = \frac{e^{\frac{a}{m}} - 1}{e^{\frac{a+b}{m}} - 1} \cdot e^{\frac{b}{m}}.$$

D'après ces formules, pour des valeurs données de a et de b, donc de s, les valeurs correspondantes de p_0 et de p_1 sont fonctions de la seule variable m.

Nous avons donc dressé les tableaux de variation de p_0, p_1, p', ε, en fonction de m, pour toutes les fractions rationnelles $s = a/(a+b)$, inférieures ou égales à $1/2$, et de dénominateur inférieur ou égal à 10 ($b \geqq a$, $a + b \leqq 10$) [3].

Utilisation des tables. — On substitue au couple (p', ε) donné, un autre couple (p'_e, ε_e) aussi proche que possible, que l'on recherche dans les tableaux correspondant aux fractions s voisines de p'. La sécurité restant fixée par les probabilités maxima α et β d'erreurs de première et deuxième espèces, le plan modifié est alors complètement déterminé ; la fraction s relative au tableau renfermant (p'_e, ε_e) est la pente des droites caractéristiques dans le système de coordonnées de Wald. La valeur de m correspondant à p'_e, ε_e, permet de calculer simplement leurs ordonnées à l'origine :

$$h_1 = \frac{m}{a+b} \operatorname{Log} \frac{1}{B}, \qquad h_2 = \frac{m}{a+b} \operatorname{Log} A$$

Sur la même ligne du tableau, on lit les nouvelles valeurs des limites p_0 et p_1.

Si l'on construit le graphique du test dans le système de coordonnées (x, y) utilisé par Polya, les droites caractéristiques ont pour équations :

$$bx - ay = m \operatorname{Log} B, \qquad bx - ay = m \operatorname{Log} A.$$

Exemple numérique. — Soit un plan binomial de Wald correspondant aux constantes :

$$\alpha, \quad \beta, \quad p' = 0,15; \qquad \varepsilon = 0,12; \qquad (p_0 = 0,09,\ p_1 = 0,21).$$

On cherche à le remplacer par un test très voisin tel que s soit rationnel. Après examen des tables, on constate que le couple se rapprochant le plus du couple (p', ε) choisi est

$$p'_e = 0,15, \qquad \varepsilon_e = 0,1212.$$

Il correspond à

$$s = \frac{1}{7}, \qquad m = 7, \qquad p_0 = 0,0894, \qquad p_1 = 0,2106.$$

Le plan modifié est donc défini par les constantes

$$\alpha, \quad p_0 = 0,0894; \qquad \beta, \quad p_1 = 0,2106.$$

---

(3) On se propose de compléter ces tables en poursuivant le travail jusqu'à $a + b = 20$. Il paraît inutile d'aller plus loin, les formules exactes devenant trop compliquées pour être pratiquement utilisables lorsque ($a + b$) est grand.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Sur les trajectoires d'un système dynamique dans un espace finslérien ou variationnel généralisé.* Note de M. **Joseph Klein**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude de la classe des systèmes dynamiques dont les trajectoires dans l'espace-temps de configuration sont les géodésiques d'un espace variationnel généralisé (1).
A cet effet on introduit une relation intégrale d'invariance au sens de Lichnerowicz (2) et Galissot (3).

1. Considérons un système dynamique S non conservatif à liaisons holonomes parfaites et à n degrés de liberté. Nous désignerons par E_{n+1} son espace-temps de configuration. Soit $(x^i, x^{n+1}=t)$ un système de coordonnées locales de E_{n+1} où l'on a adopté comme $(n+1)^{\text{ième}}$ coordonnée le temps (4). Si L est le lagrangien classique pour les paramètres x^i, et si Q_i sont les composantes de la force généralisée correspondante, les trajectoires dans E_{n+1} sont définies par les fonctions $x^i(t)$ solutions de

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial x'^i} - \frac{\partial L}{\partial x^i} = Q_i.$$

On sait (2) que ces équations peuvent être caractérisées par la propriété d'admettre la relation intégrale d'invariance engendrée par la forme

$$\Omega = d\frac{\partial L}{\partial x'^i} \wedge dx^i - d\left(\frac{\partial L}{\partial x'^i}x'^i - L\right) \wedge dt + Q_i\, dx^i \wedge dt.$$

Une représentation paramétrique arbitraire $x^\alpha = x^\alpha(u)$ d'une telle trajectoire est définie par les solutions des équations de Lagrange généralisées :

$$\text{(1)} \qquad \frac{d}{du}\partial_{\dot\alpha}\mathcal{L} - \partial_\alpha \mathcal{L} = \Xi_\alpha \qquad \left(\dot x^\alpha = \frac{dx^\alpha}{du}\right),$$

avec

$$\mathcal{L} = L\left(x^\alpha, \frac{\dot x^i}{\dot x^{n+1}}\right)\dot x^{n+1}; \qquad \Xi_i = Q_i \dot x^{n+1}; \qquad \Xi_{n+1} = -Q_i \dot x^i;$$

où $\mathcal{L}$ et les Ξ_α sont homogènes et de degré 1 par rapport aux $\dot x^\alpha$ et où $\Xi_\alpha \dot x^\alpha = 0$. Nous introduirons le tenseur antisymétrique :

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\partial_{\dot\beta}\Xi_\alpha - \partial_{\dot\alpha}\Xi_\beta) \qquad \text{avec} \quad \Xi_\alpha = S_{\alpha\beta}\dot x^\beta.$$

qui sera appelé le *tenseur force généralisée*.

---

(1) A. Lichnerowicz, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 63, 1946, p. 350.

(2) *Bull. Sc. math.*, 70, 2e série, 1946, p. 90.

(3) *Thèse*, Durand, Chartres, 1954.

(4) i, tout indice latin $= 1, 2, \ldots, n$; α, tout indice grec $= 1, 2, \ldots, n+1$; $\partial_\alpha = \dfrac{\partial}{\partial x^\alpha}$, $\partial_{\dot\alpha} = \dfrac{\partial}{\partial \dot x^\alpha}$.

Les équations (1) sont caractérisées par le fait d'admettre la relation intégrale d'invariance définie par la forme quadratique :

(2) $$\Omega = d\,\partial_{\dot{\alpha}}\mathcal{L} \wedge dx^{\alpha} + \frac{1}{2}S_{\alpha\beta}\,dx^{\alpha} \wedge dx^{\beta}.$$

Pour en déduire les équations du mouvement il suffit d'écrire le système associé de Ω. On notera que pour $Q_i = 0$ les trajectoires de S sont les géodésiques de E_{n+1} muni de la métrique finslérienne $ds = \mathcal{L}(x^{\alpha}, dx^{\alpha})$.

2. Soit V_{n+1} un espace variationnel généralisé ([1]) attaché à la fonction $\mathcal{L}$ et à des fonctions K et ω. Ses géodésiques ont pour équations

$$\frac{d}{du}\partial_{\dot{\alpha}}\mathcal{L} - \partial_{\alpha}\mathcal{L} = K\,\partial_{\dot{\alpha}}\omega - \omega\,\partial_{\dot{\alpha}}K.$$

Pour que les trajectoires de S coïncident avec ces géodésiques il faut et il suffit que

$$\Xi_{\alpha} = K\,\partial_{\dot{\alpha}}\omega - \omega\,\partial_{\dot{\alpha}}K = K^2\,\partial_{\dot{\alpha}}\frac{\omega}{K}.$$

On en déduit :

THÉORÈME. — *Pour que les trajectoires du système dynamique* $S(\mathcal{L}, \Xi_{\alpha})$ *soient les géodésiques d'un espace variationnel généralisé attaché à la fonction* $\mathcal{L}$ *il est nécessaire que*

(3) $$(S_{\alpha\beta}S_{\gamma\delta} + S_{\alpha\gamma}S_{\delta\beta} + S_{\alpha\delta}S_{\beta\gamma})\,\dot{x}^{\alpha} = 0.$$

Inversement cette condition est localement suffisante. Si elle est satisfaite, on voit que $\Xi_{\alpha} = F^2\,\partial_{\dot{\alpha}}U$ où F et U sont des fonctions de x^{α} et $\dot{x}^{\alpha}$ homogènes de degrés respectifs 1 et 0 par rapport aux $\dot{x}^{\alpha}$ et l'espace variationnel correspond à $K = F$, $\omega = FU$.

3. *Applications.* — Donnons deux exemples de systèmes dynamiques justifiables du théorème précédent :

(A) $$Q_i = \frac{\partial}{\partial x'^i}U(x^{\beta}, x'^k) \quad \text{ou} \quad \Xi_{\alpha} = \partial_{\dot{\alpha}}U\left(x^{\beta}, \frac{\dot{x}^k}{\dot{x}^{n+1}}\right)(\dot{x}^{n+1})^2.$$

L'espace variationnel correspondant est défini par les fonctions

$$K = \dot{x}^{n+1}, \qquad \omega = U\dot{x}^{n+1}.$$

Dans ce cas rentre en particulier celui où Q_i est indépendant de la vitesse

(B) $$Q_i = R_i(x^k, t) + S_{ij}(x^k, t)\,x'^j \qquad (S_{ij} = -S_{ji})$$

on en déduit en posant $S_{i,n+1} = R_i$:

$$\Xi_{\alpha} = S_{\alpha\beta}\dot{x}^{\beta},$$

où $S_{\alpha\beta}$ est indépendant de $\dot{x}^k$. La condition (3) devient alors

$$S_{\alpha\beta}S_{\gamma\delta} + S_{\alpha\gamma}S_{\delta\beta} + S_{\alpha\delta}S_{\beta\gamma} = 0$$

et exprime que les $S_{\alpha\beta}$ doivent être les composantes d'un bivecteur. Si

$$S_{\alpha\beta} = \lambda_\alpha \mu_\beta - \mu_\alpha \lambda_\beta$$

l'espace variationnel correspondant peut être défini par

$$K = \mu_\beta \dot{x}^\beta, \qquad \omega = \lambda_\alpha \dot{x}^\alpha.$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la résolution de l'équation de Boltzmann dans le cas d'un gaz de Lorentz; application aux gaz faiblement ionisés.* Note (*) de MM. **Michel Bayet, Jean-Loup Delcroix** et **Jean-François Denisse**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans le cas d'un gaz de Lorentz, l'opérateur de collision de l'équation de Boltzmann est linéaire et admet comme fonctions propres les fonctions sphériques; les valeurs propres sont complètement calculables à partir de la loi de choc. Ces propriétés permettent, par exemple, une étude assez approfondie des gaz faiblement ionisés.

La théorie cinétique d'un mélange gazeux binaire est régie par les deux équations de Boltzmann couplées que doivent satisfaire les fonctions de distribution des vitesses de chaque espèce de particules, $f(\vec{v}, t)$ et $F(\vec{V}, t)$. Si le mélange est homogène, la première équation s'écrit :

$$(1) \qquad \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{g}(\vec{v}, t)\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = J_{11}(f, f) + J_{12}(f, F),$$

où $\vec{g}(\vec{v}, t)$ est l'accélération due aux forces extérieures, J_{11} et J_{12} les opérateurs intégraux qui représentent respectivement l'effet des chocs entre particules de même nature et de nature différente. $F(\vec{V}, t)$ satisfaisant à une équation analogue, on est donc amené à résoudre un système de deux équations couplées, non linéaires, intégrodifférentielles.

a. Linéarisation et séparation des variables : gaz de Lorentz. — Lorentz a montré que les difficultés essentielles de ce système sont levées quand on considère un mélange constitué de particules légères et peu nombreuses noyées dans un gaz de particules beaucoup plus lourdes. Dans ces conditions J_{11} est négligeable devant J_{12}; d'autre part, dans J_{12} les variables se séparent et F s'élimine par une intégration dans l'espace des vitesses des molécules; l'équation (1) s'écrit alors :

$$(2) \qquad \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{g}(\vec{v}, t)\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = J(f), \qquad \text{avec} \quad J(f) = Nv \iint (f' - f)p\,dp\,d\varepsilon,$$

N étant la concentration des particules lourdes, p et ε les paramètres géométriques du choc (¹), (²).

(*) Séance du 24 mai 1954.

(¹) *Cf.* Y. Rocard, *Thermodynamique*, Masson, Paris, 1952, p. 285.

(²) M. Bayet, J.-L. Delcroix et J. F. Denisse, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

b. Suppression du terme intégral; fonctions propres de l'opérateur J. — L'équation (2) étant linéaire, on peut éliminer le terme intégral en développant f en série de *fonctions propres* de J. Nous avons montré ([2]) que ces fonctions sont les *fonctions sphériques classiques*, J commutant avec le groupe des rotations. Les valeurs propres, toutes négatives, ne dépendent que de l'indice l et s'expriment par la formule générale :

$$(3) \qquad -\nu_l = 2\pi N v \int_0^\infty [1 - P_l(\cos\chi)] p\, dp,$$

où P_l est le polynome de Legendre d'ordre l et χ l'angle de déviation dont l'expression en fonction de p dépend de la loi de forces entre particules d'espèces différentes. Nous sommes donc amenés à développer $f(\vec{v}, t)$ en fonctions sphériques réelles sous la forme

$$f = \Sigma(\alpha_{lm} C_{lm} + \beta_{lm} S_{lm}), \qquad \text{avec} \quad C_{lm} = v^l \Theta_{lm} \cos m\varphi; \qquad S_{lm} = v^l \Theta_{lm} \sin m\varphi.$$

En projetant (2) sur la base des fonctions sphériques on obtient un système d'équations déterminant les α_{lm} et les β_{lm} qui peuvent être des fonctions de t et de $v = |\vec{v}|$.

c. Cas du gaz faiblement ionisé. — Ces considérations s'appliquent au gaz de Lorentz particulier formé par les électrons et les molécules d'un gaz faiblement ionisé; s'il est soumis à un champ électrique $\vec{E}(t)$ et à un champ magnétique $\vec{H}$, on a

$$\vec{g}(\vec{v}, t) = \vec{\Gamma} + \vec{\Omega} \wedge \vec{v}, \qquad \text{avec} \quad \vec{\Gamma} = \frac{e\vec{E}(t)}{m}, \qquad \vec{\Omega} = \frac{e\vec{H}}{m}.$$

α. $\vec{\Gamma} = \vec{\Omega} = 0$; le système s'écrit :

$$\dot{\alpha}_{lm} + \nu_l \alpha_{lm} = 0, \qquad \dot{\beta}_{lm} + \nu_l \beta_{lm} = 0.$$

Les ν_l s'interprètent donc comme des coefficients d'amortissement : ν_l est la *fréquence de relaxation* des anisotropies d'ordre l. Le terme isotrope ($l = 0$) ne s'amortit pas car $\nu_0 = 0$.

β. $\vec{\Gamma} = 0$; $\vec{\Omega} \neq 0$; on peut supposer $\vec{\Omega}$ dirigé suivant Oz; on démontre alors ([2]) que les anisotropies d'ordre l ont encore la fréquence de relaxation ν_l mais que Ω introduit un *couplage entre les deux fonctions* C_{lm} *et* S_{lm} *de même indice* m; on trouve

$$\alpha_{lm} + i\beta_{lm} \sim e^{(-\nu_l + im\Omega)t}.$$

γ. $\vec{\Omega} = 0$; $\vec{\Gamma} \neq 0$; on peut supposer $\vec{\Gamma}$ dirigé suivant Oz et limiter la discussion aux fonctions de distribution ayant une symétrie de révolution autour de Oz c'est-à-dire négliger les termes où $m \neq 0$; ceci dit, les α_{l0} sont solution du *système infini d'équations* :

$$(5) \qquad \dot{\alpha}_{l0} + \nu_l \alpha_{l0} + \frac{1}{v} \frac{\partial \alpha_{l-1,0}}{\partial v} \frac{l}{2l-1} \Gamma + \frac{l+1}{2l+3} \frac{1}{v^{2l+2}} \frac{\partial}{\partial v} (v^{2l+3} \alpha_{l+1,0}) \Gamma = 0.$$

Le champ électrique introduit un *couplage de proche en proche* des α_{l0} et pour intégrer (5) il faut faire appel à des méthodes d'approximation. Un cas simple est celui où Γ est faible : on trouve alors que α_{l0} est proportionnel à $(\Gamma/\bar{\nu}.\bar{\varphi})$, [$\bar{\nu}$ étant une fréquence moyenne définie à partir des ν_l et éventuellement de la pulsation ω du champ électrique $\vec{E}(t)$ et $\bar{\varphi}$ une valeur moyenne de φ] : on peut donc obtenir une solution sous forme d'un développement en série par rapport à $\Gamma/\bar{\nu}.\bar{\varphi}$ si $\Gamma/\bar{\nu}.\bar{\varphi} \ll 1$; on peut arrêter ce développement au terme en $(\Gamma/\bar{\nu}.\bar{\varphi})^l$ ce qui revient à négliger les anisotropies d'ordre supérieur à l.

∂. $\vec{\Gamma} \neq 0$; $\vec{\Omega} \neq 0$; seul l'un des deux vecteurs $\vec{\Gamma}$ et $\vec{\Omega}$ peut être alors supposé dirigé suivant Oz; l'écriture des équations est alors plus compliquée, des couplages supplémentaires entre les anisotropies d'indice m différent apparaissent, mais la difficulté fondamentale reste le couplage de proche en proche sur l'indice l; elle se lève comme précédemment quand $\Gamma/\bar{\nu}.\bar{\varphi} \ll 1$ et le calcul se conduit alors plus aisément ([2]) en développant f par rapport à Γ avant de développer en fonctions sphériques.

ACOUSTIQUE. — *Sur la pression de radiation et la nature non-isotrope des pressions acoustiques aux grandes intensités.* Note de MM. **Vladimir Gavreau** et **Marcel Miane**, présentée par M. Jean Cabannes.

Installation expérimentale. — Un ultrason de 77 100 Hz parfaitement sinusoïdal, à ondes planes, était émis dans l'air par un cylindre vibrant vertical. L'amplitude de vibration mesurée à l'aide d'un microscope en éclairage stroboscopique était $A = 2,42 \times 10^{-4}$ cm, d'où une vitesse efficace des particules $u = \omega A/\sqrt{2} = 82,9$ cm/s ; $p = \rho c u = 41,8 \times 82,9 = 3465$ barye ; intensité acoustique $I = \rho c u^2 = 2,87 \times 10^5$ erg/s cm² (145 db). La pression de radiation était mesurée à l'aide d'une balance (trébuchet) sensible au 0,25 mg en utilisant des obstacles côniques (le sommet dirigé vers la source).

Influence de l'angle du cône. — Angles à la base : 30°, 45° et 60° ; forces correspondantes mesurées : 0,0525 g, 0,035 g et 0,018 g. La pression de radiation varie donc comme le cosinus carré de cet angle.

Formule de la pression de radiation. — La force totale P qui s'exerce sur un cône d'angle θ à la base et de surface de base S est :

$$P = Sp_r = K\,\frac{2I}{c}\,S\cos^2\theta \text{ (où } p_r \text{ est la pression de radiation)}$$

d'où :

$$K = \frac{Pc}{2\,I\,S\cos^2\theta} = \frac{981 \times 0,020 \times 34\,700}{2 \times 2,87 \times 10^5 \times 2,32 \times 0,5} = 1,022$$

($\theta = 45°$ et $c = 34\,700$ était déduit de la longueur d'onde $\lambda = 0,45$ cm déterminée par le procédé des raies de sable).

INFLUENCE DE LA SURFACE DE L'OBSTACLE. — Forces totales mesurées :

Cônes de 60° *à la base :*

1° Surface lisse P = 0,018 g.

2° Le même recouvert d'une couche d'absorbant acoustique P = 0,0325 g.

3° Surface à petits gradins (largeur = 1 mm ; hauteur h = 1,73 mm donc $\lambda/2 < h < \lambda$) pas de résonance, P = 0,027 g.

4° Gradins de hauteur égale à la demi-longueur d'onde ($\lambda/2 = 2{,}25$ mm) une très forte résonance, P = 0,12 g.

5° Gradins de hauteur $h = \lambda/2$ à parois verticales percées de trous multiples (*fig.* 1) (profondeur moyenne des trous = 1,64 mm), une très forte résonance, P = 0,11 g.

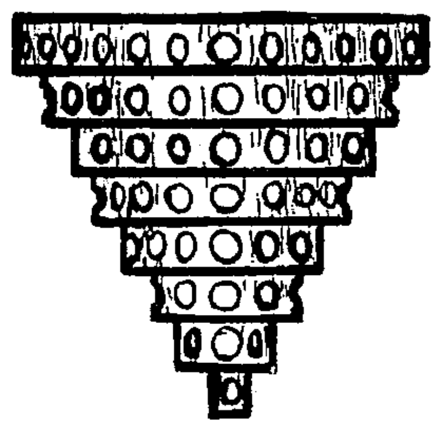


Fig. 1.

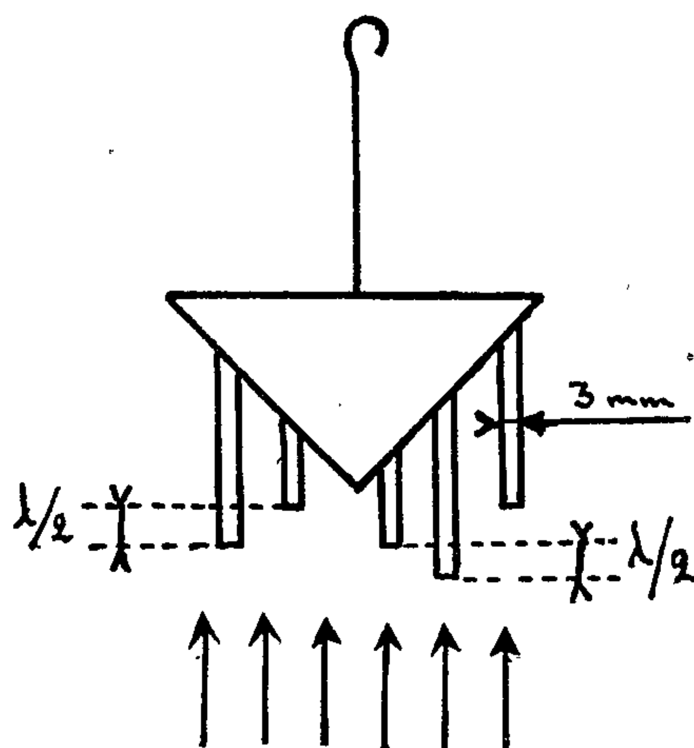


Fig. 2.

Fig. 1. — Cône à gradins dont les parois verticales sont percées de trous.

Surfaces à éléments plus petits que la longueur d'onde :

1° Petites tiges plantées dans un cône (*fig.* 2); le son non-réfléchi par les bases de ces tiges est renvoyé latéralement par le cône. On constate une résonance très nette entre la source et l'obstacle.

2° Petite bague de section carrée (1 mm × 1 mm) et de 15 mm de diamètre suspendue horizontalement : on constate nettement une résonance.

EXPLICATION PROPOSÉE POUR LES PHÉNOMÈNES OBSERVÉS. — Les résultats de ces essais, en particulier : 1° la variation de la pression de radiation avec l'angle du cône; 2° son accroissement par la présence de petits gradins horizontaux, en l'absence de tout phénomène de résonance; 3° sa persistance quand les parois verticales de gradins sont percées de trous; 4° son accroissement par une couche d'absorbant acoustique dans le cas d'un demi-angle au sommet du cône, inférieur à 45°, la force vive des molécules étant transformée en une force verticale lors de leur choc sur les fibres de l'absorbant, tous ces phénomènes

ne peuvent s'expliquer que par *la directivité de la pression de radiation sonore* (1).

Cette directivité s'explique facilement, si l'on considère que le mouvement des particules dans une onde sonore, contrairement à l'agitation thermique, est un mouvement ordonné, toutes les vitesses étant parallèles à la direction de propagation du son. Or, ces vitesses s'ajoutent géométriquement aux vitesses d'agitation thermique, ce qui provoque un accroissement de la pression dans la direction de propagation du son.

La pression supplémentaire qui en résulte est variable : en effet, elle dépend à la fois des vitesses et du nombre des molécules, donc de la densité du gaz qui varie périodiquement dans les ondes sonores. Dans le cas d'obstacles suffisamment lourds, c'est la valeur moyenne de cette pression supplémentaire dirigée qu'on mesure et qu'on appelle la pression de radiation sonore.

Si dans le cas de sons peu intenses, pour lesquels l'accroissement des vitesses des molécules dû à la propagation du son est négligeable par rapport aux vitesses d'agitation thermique, on peut admettre que les pressions sont pratiquement isotropes et ne dépendent que de la densité; dans le cas de sons très intenses une composante de pression supplémentaire variable apparaît ainsi dans la direction de propagation : *la pression sonore n'est pas isotrope dans le cas de sons intenses.*

Tout comme dans le cas d'une élévation de température, ces pressions supplémentaires sont dues à un accroissement des vitesses des molécules. Il est vraisemblable que ces vitesses accrues se manifestent (tout comme le ferait un accroissement de la température) par un accroissement de la vitesse de propagation des sons très intenses : nous avons ainsi trouvé, à 145 db, $c = 34\,700$ cm/s au lieu de la valeur théorique $c = 34\,000$ cm/s à 20° C.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Détermination et interprétation des basses fréquences d'absorption infrarouge de l'aldéhyde éthylique.* Note de M. **Armand Hadni**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le spectre ne présente qu'une bande entre 250 et 753 cm^{-1}. L'analyse de sa structure conduit à l'attribuer à deux vibrations fondamentales de symétries différentes; 509 cm^{-1} (déformation du squelette) et 515 cm^{-1} (déformation gauche du C—H). On calcule le plus petit des moments d'inertie principaux : $I = 15,2.10^{-40}$ C. G. S., en accord avec les mesures par diffraction d'électrons ($I = 15,3.10^{-40}$).

Le spectre de la vapeur d'aldéhyde éthylique enregistré de 550 à 250 cm^{-1} avec notre spectromètre à réseau (2) ne présente qu'une seule bande centrée vers 509 cm^{-1}. Avec un appareil Perkin, nous l'avons prolongé jusqu'à

(1) Des résultats analogues ont été trouvés dans le cas des liquides par MM. R. Lucas et R. Grossetti, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 458.

(2) A. Hadni, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1761; 238, 1954, p. 573.

4000 cm^{-1}. Le tableau se limite aux basses fréquences. Les bandes situées par Morris entre 387 et 450 cm^{-1}, n'ont pas été trouvées, même lorsqu'on augmentait suffisamment la pression de la vapeur pour rendre totale l'absorption vers 509 cm^{-1}.

$CH_3—CH=O$ (I. R), (3).					$CH_3—CH=O$ (Raman).		$CH_3—CH=CH_2$ (1).	
A. H.	O'L.	Mor.	T. et H.	G. et L.	Gerding.	Canals.	An. (R).	Pitzer (I. R).
–	120							
–	180 (a)	–						175 (T.CH_3)
?	–	387						
?		398						416
?		421					432 AF, P	427,5 (d CCC)
?		431						438
?		450						
495		497	–					570,8 (comb.)
509 ($b+c$)		509			517 6/7, AF	505 pP, AF	580 f, dP	577,6 (d CH)
521		523	525					
?		?	625			634 pP, tf		601,4 (comb.)
753 f, a		733						615,4 (comb.)
		765	764	–	779 6/7, f			
835 f, a								
852 AF, a		852	852	864				912,4 (w CH_2)
900 tf, l		890	883	889	894 } 0,73, f	932 P, tf	920 F, P	920,4 (C—C)
937 F, a		917	918	908	923 }			990,6 (T.CH_2)

La molécule d'aldéhyde éthylique peut vibrer suivant 15 modes fondamentaux y compris la vibration de torsion du groupement méthyle. Ils se répartissent en deux classes A′ et A″, si l'on admet un plan de symétrie. Tous sont actifs en infrarouge et en Raman où ceux de la classe symétrique donnent des raies polarisées et intenses. Les trois fréquences les plus basses correspondent approximativement à la torsion du CH_3 (a), la déformation du squelette (b) et la vibration angulaire gauche du C—H aldéhydique (c). Pour le propylène, elles sont situées à 175 — 427,5 et 577,6 cm^{-1} et séparées des autres fondamentales par plus de 300 cm^{-1}.

Les fréquences 120 et 180 cm^{-1} ont été trouvées par la méthode des rayons restants. Il semble qu'on puisse situer la vibration (a) aux environs de 180 cm^{-1}.

La bande centrée à 509 cm^{-1} peut être considérée en première approximation comme formée d'une branche Q aiguë (509 cm^{-1}) et deux branches P et R larges,

---

(1) R. C. Lord et P. Venkateswarlu, *J. Opt. Soc. Amer.*, 43, 1953, p. 1079; R. Ananthakrishnan, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 3 A, 1936, p. 527; J. E. Kilpatrick et K. S. Pitzer, *J. Res. Nat. Bur. of Stand.*, 38, 1947, p. 191.

(3) J. K. O'Loane, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 669; J. C. Morris, *ibid.*, 11, 1943, p. 230; H. W. Thompson et G. P. Harris, *Trans. Farad. Soc.*, 38, 1942, p. 37; H. Gerding et J. Lecomte, *Rec. Trav. Chim.*, 58, 1939, p. 614.

situées symétriquement à 495 (P) et 521 cm^{-1} (R). Comme les trois maxima présentent sensiblement la même intensité, la bande n'est pas du type C et la variation du moment électrique reste dans le plan de symétrie conformément au cas de la vibration (*b*).

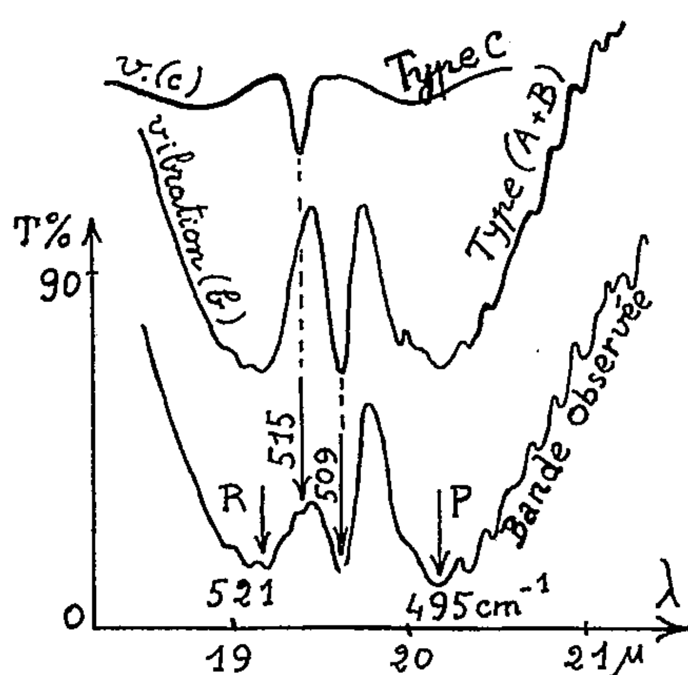


Fig. 1.

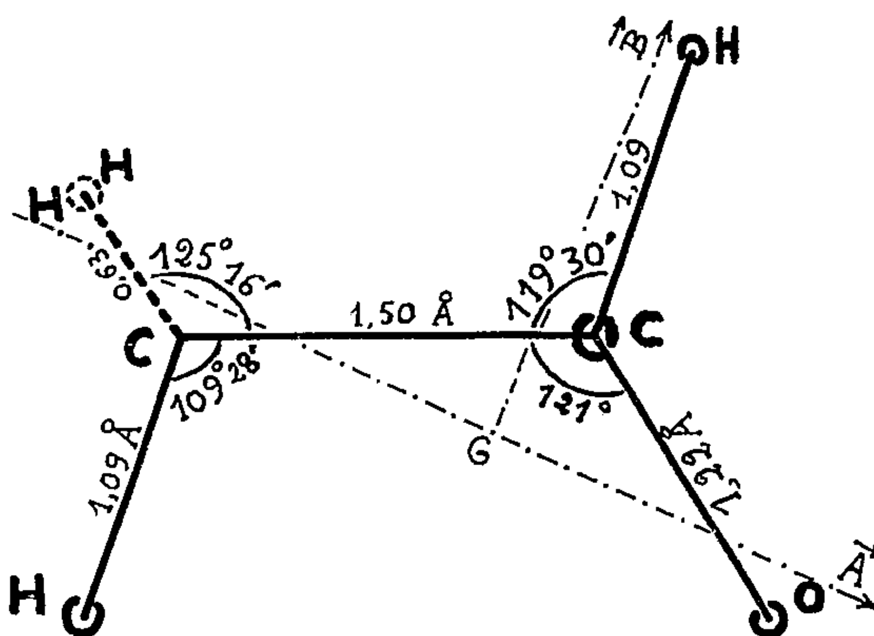


Fig. 2.

La dissymétrie de la raie centrale peut ensuite s'expliquer par la superposition d'une bande plus faible du type C, centrée vers 515 cm^{-1}. Elle correspondrait à la vibration (*c*) qui s'accompagne d'une variation du moment dipolaire perpendiculaire au plan de symétrie; l'analogie avec le spectre du propylène serait ainsi très étroite ([1]). Dans la figure 1, on a séparé la courbe observée des bandes que l'on peut attendre pour les types C et (A + B).

Les nombreuses raies qui se détachent sur son contour sont équidistantes de $3 \pm 0,1$ cm^{-1}. Avec les résultats de la diffraction électronique, nous avons déterminé les axes (*fig.* 2) et calculé les inverses des moments principaux d'inertie : $A = 1,83 - B = 0,356 - C = 0,316$ cm^{-1}. Nous pouvons donc sensiblement considérer l'axe $\vec{A}$, comme étant de révolution. Pour une variation du moment dipolaire parallèle : 1° à $\vec{A}$, nous devrions observer des raies de rotation distantes de $B + C = 0,672$ cm^{-1}; 2° à $\vec{B}$ ou $\vec{C}$, nous observerons une bande du type perpendiculaire, avec de nombreuses sous-branches Q, beaucoup plus faciles à séparer : $\Delta\nu = 2[A - 1/2\,(B + C)]$. En supposant connu (B + C), on a calculé $A = 1,84$ cm^{-1}.

([1]) R. C. Lord attribue toutefois la bande 577,6 cm^{-1} au « twisting » du CH_2. Cette hypothèse, que n'avaient retenu ni Wilson, ni Pitzer (la fréquence de torsion de l'éthylène se place aux environs de 1027 cm^{-1}) conduirait à situer la vibration (*c*) vers 990 cm^{-1}. La bande 515 cm^{-1} de l'aldéhyde résulterait alors d'une combinaison du type A″.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Détermination de la masse des particules chargées dans les émulsions nucléaires par énumération des lacunes.* Note de M. **Georges Kayas**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

La mesure des longueurs des intervalles lacunaires le long des trajectoires des particules chargées dans les émulsions nucléaires en vue de leur identification a été préconisée par P. E. Hodgson (1) et M. Rénardier et al. (2). Certains auteurs (3), (4) pensent néanmoins que cette mesure n'est pas plus précise que celle de l'énumération pure et simple de ces lacunes.

En définissant donc la densité des lacunes par leur nombre par unité de longueur (nous acceptons pour la mesure toute lacune occasionnant une rupture de la continuité de la trace accessible à l'observation avec un grandissement d'environ 1000; objectif à immersion 97x du type Spencer par exemple), nous avons montré (4) qu'en fin de parcours et pour l'émulsion Ilford G_5 la variation du nombre total de lacunes G en fonction du parcours restant R est de la forme

$$G = a_\mu R^n, \tag{1}$$

a_μ et n étant deux constantes caractéristiques du degré de développement de l'émulsion, pouvant être déterminées expérimentalement à l'aide de particules de masse connue. En particulier a_μ dépend de la masse de la particule, qui entre implicitement comme paramètre dans la relation (1).

A titre d'indication le tableau suivant montre la variation de ces deux constantes en fonction du degré de développement de l'émulsion, défini lui-même par la densité de grains le long d'une trace due à une particule de charge unitaire au plateau de l'ionisation :

Degré de développement.	a_{proton}.	n.
17 grains/100 μ	0,122	1,155
23 » »	0,046	1,235
32 » »	0,018	1,316

On remarque la variation très rapide du coefficient a_p en fonction du degré de développement, comparativement à la variation beaucoup plus lente de n. Autant que l'on puisse juger par les trois valeurs du tableau ci-dessus a_p semble suivre une loi exponentielle, tandis que la variation de n est approximativement linéaire.

La relation (1) représente en coordonnées bilogarithmiques une droite

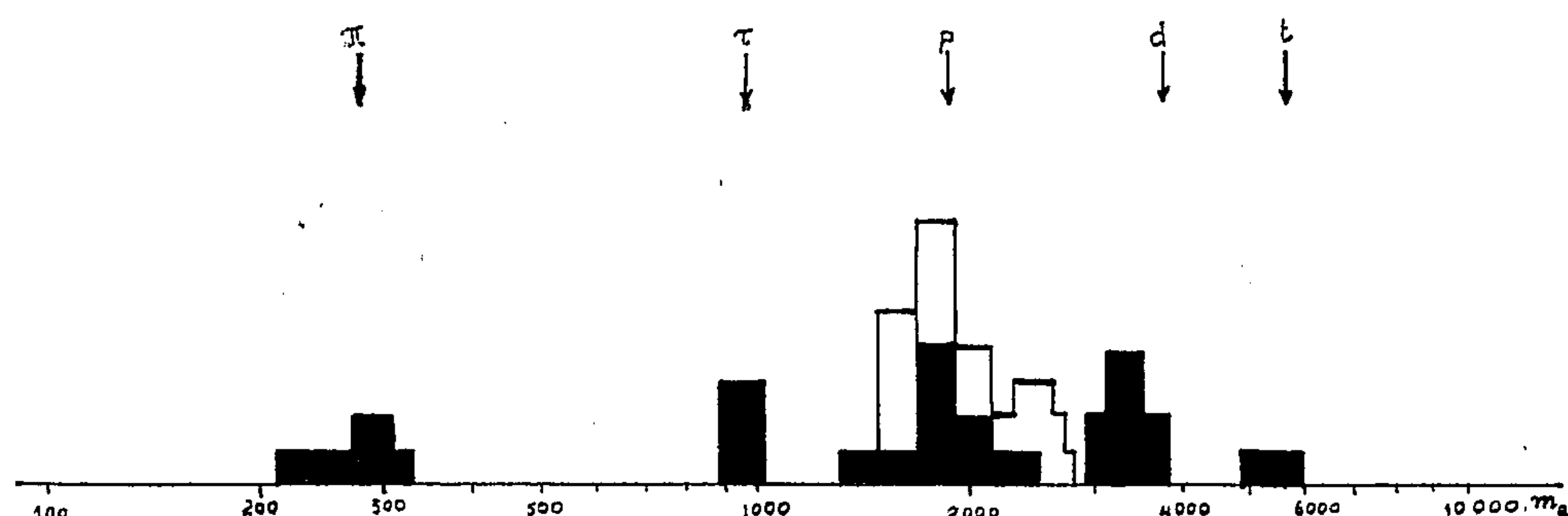
(1) *Phil. Mag.*, 41, 1950, p. 725.

(2) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 848.

(3) M. Rénardier et Y. Avignon, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 393.

(4) G. Kayas *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 34.

de pente n et ordonnée à l'origine a_{μ}; en portant donc sur un tel diagramme le nombre intégral de lacunes G en fonction du parcours restant R on obtient pour des particules différentes (leur charge étant toujours supposée égale à 1) un ensemble de droites parallèles, qui sont interceptées par la droite de pente unité en des points, dont les abscisses sont dans le rapport des masses.



La validité de la relation (1) a été vérifiée sur trois séries d'émulsions, ayant subi des développements différents. Une de ces séries ne contenait que des trajectoires de protons artificiellement accélérés au cyclotron de Harwell, afin d'éviter la contamination par deutons et tritons, toujours présents en grande proportion dans les émulsions exposées au rayonnement cosmique.

L'étalonnage de chaque série d'émulsions est effectué à l'aide d'une dizaine de protons à l'arrêt, de faible inclinaison (inférieure à $\sim 5\ \%$ dans l'émulsion une fois développée) et ayant un parcours restant supérieur à 4000 μ. On détermine ensuite à l'aide de la méthode des moindres carrés les constantes a_p et n et en prenant la masse des particules d'étalonnage comme unité (protons) on tire à l'aide de la relation (1) pour la valeur de la masse M d'une particule inconnue l'équation

$$\text{(2)} \qquad \log_{10} M = \frac{n}{n-1} \log_{10} R - \frac{1}{n-1} \log_{10} G + \frac{\log_{10} a_p}{n-1}.$$

L'histogramme suivant représente l'ensemble des résultats des mesures sur 18 particules provenant d'une série d'émulsions du vol international de Sardaigne (partie noire) et 14 protons artificiellement accélérés (partie blanche).

Erreurs des mesures. — Les mesures rapportées ici étant essentiellement relatives deux sortes d'erreurs sont à envisager : *a.* celle provenant de l'étalonnage et *b.* l'erreur de mesure sur chaque masse individuelle. La première de ces erreurs peut être calculée à partir de la distribution des particules d'étalonnage; nous obtenons ainsi comme écart-type sur la moyenne des masses de 10 protons dans les deux séries d'émulsions ± 100.

La deuxième erreur peut être calculée par différentiation de la relation (2).

Ainsi l'erreur relative $(dM/M)_{tot}$ sur une masse inconnue est la somme de deux erreurs relatives ci-dessus

$$\left(\frac{dM}{M}\right)_{tot} = \left(\frac{dM_0}{M_0}\right)_{\text{étal}} + \left(\frac{dM}{M}\right)_{calc},$$

elle est d'environ 15 % pour une particule de masse $\sim$ 1 000 mesurée sur 4000 μ à partir de la fin de parcours.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mise en évidence de la réaction* $^{13}C\ (n, \alpha)\ ^{10}Be$ *par le compteur à étincelles*. Note de MM. **Pierre Savel** et **Maurice E. Nahmias**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'observation directe des particules α a permis aux auteurs de confirmer la réaction $^{13}C\ (n, \alpha)\ ^{10}Be$, signalée seulement comme probable. La limite inférieure de la section efficace a été trouvée égale à $1,4.10^{-27}$ cm².

MM. D. Hughes, C. Eggler et C. M. Huddleston [1], ont signalé la formation très probable de ^{10}Be, mise en évidence par son émission β, à partir du graphite irradié pendant un an à la pile de Hanford. Dans une communication privée, le Docteur D. Hughes nous a fait savoir que ce travail n'était pas assez précis pour en déduire une valeur exacte de la section efficace de la réaction. Il estime toutefois que celle-ci doit être de l'ordre de 5.10^{-27} cm², à un facteur 3 près et pour le spectre des neutrons rapides de fission.

Nous avons repris cette expérience avec les neutrons rapides obtenus au Cyclotron du Collège de France, par la réaction $^{7}Li\ (d, n)$. Le carbone 13 a été obtenu de Harwell, sous forme de CO_3Ba, enrichi à 65 %. Il a été extrait du carbonate en chauffant ce dernier à 500° C avec un excès de chlorure de Pb. Le gaz carbonique dégagé est réduit par du Mg à 800°C. Après plusieurs traitements à l'acide chlorhydrique, on extrait le carbone avec un rendement de 80 % et moins de 1 % d'impuretés (MgO) [2].

On obtient ainsi 104 mg de carbone, dont 65 mg de C 13, que l'on étale sur une cuvette en plexiglass d'une surface de 12 cm². Une cuvette analogue contenant une même quantité de carbone naturel sert de témoin. Ces cuvettes sont placées alternativement devant un compteur à étincelles à 15 fils [3]. Un cylindre creux de cadmium, de 3 cm de diamètre et 20 cm de long, entouré de 10 cm de paraffine permet de délimiter le faisceau de neutrons rapides, tombant sur les cibles de carbone. Ces cibles et le compteur à étincelles sont

(1) *Phys. Rev.*, 79, 1947, p. 269.

(2) Ce traitement chimique a été effectué par J. Mérinis au laboratoire de Physique et Chimie Nucléaire du Collège de France.

(3) P. Savel, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2596.

enfermés dans une boîte de Cd entouré de paraffine. Le faisceau de deutons de 6,7 MeV est maintenu pratiquement constant pendant toute la durée de l'expérience, aux environs de 3 μA.

Nous obtenons, pour le C 12 naturel, contenant 1 % de C 13, 1425 ± 5 impulsions/mn et pour le carbone enrichi à 65 % de C13 : 1460 ± 5 impulsions/mn. La différence entre les deux échantillons est de 35 ± 7 impulsions/mn. Le mouvement propre du compteur est comme on le voit très élevé à cause des réactions (n, p) et (n, α) sur l'oxygène et l'azote de l'air.

Le flux de neutrons rapides est déterminé au moyen de la réaction $^{27}Al(n, p)^{27}Mg$. Nous trouvons $6,6.10^5 n$ cm²/s en prenant (⁴) une section efficace de 25.10^{-27} cm². En tenant compte du rendement du compteur pour les particules α qui est de 3,4 % par rapport à 2π, on calcule une section efficace pour la réaction $^{13}C(n, \alpha)$ de $1,4.10^{-27}$ cm². Le spectre exact des neutrons rapides émis par la cible de Li, dans notre expérience, n'étant pas connu, il est difficile, d'une part d'évaluer le nombre des neutrons rapides effectifs supérieurs à la valeur du seuil, qui est de 3,8 MeV pour la réaction $^{13}C(n, \alpha)$ et d'autre part le spectre des α émis. Le seuil pour la réaction $^{27}Al(n, p)$, qui est de 2,5 MeV, nous donne un excès de neutrons effectifs, pour la réaction $^{13}C(n, \alpha)$ et partant une valeur par défaut de la section efficace de cette dernière réaction, donnée plus haut. De même, l'absorption des α dans la couche de C de 8 mg/cm², diminue le nombre de particules détectées et par conséquent tend à donner également une section efficace trop faible. Étant donné le spectre très énergique des neutrons utilisés, ces corrections sont probablement peu importantes et par ailleurs difficilement évaluables. Nous estimons donc la section efficace de $^{13}C(n, \alpha)$ à $1,4.10^{-27}$ cm², comme limite inférieure, pour les neutrons rapides de Li(d, n) avec $E_d = 6,7$ MeV.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fonction d'acidité dans des mélanges eau-éthylène diamine.* Note (*) de M. **Robert Schaal**, présentée par M. Eugène Darmois.

Établissement d'une fonction d'acidité dans des mélanges eau-éthylène diamine, permettant de déterminer des constantes d'acidité très faibles, comprises entre pK 13 et 18.

Par analogie avec la fonction Ho de Hammet (¹), on peut définir, pour des indicateurs qui s'ionisent, suivant l'équation $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$, une fonction

(⁴) B. Cohen, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 184.

(*) Séance du 17 mai 1954.

(¹) Hammet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2721.

d'acidité H :

$$(1) \qquad H = pka + \log \frac{CA^-}{CAH} = \log a_{H^+} - \log f_{A^-} + \log f_{AH}.$$

Cette fonction d'acidité est effectivement utilisable dans ces mélanges eau-éthylène diamine, car les mesures ont montré que le terme $\log f_{A^-}/f_{AH}$ ne dépend pas de l'indicateur utilisé, pourvu qu'il soit d'un même type : on retrouve les mêmes valeurs de H, en employant des indicateurs différents. Cette fonction d'acidité, d'après l'équation (1), s'identifie au pH en solution aqueuse, lorsque la concentration en éthylène diamine tend vers zéro.

L'éthylène diamine est un bon solvant de constante diélectrique $D = 16$, relativement haute, miscible à l'eau en toutes proportions, sa réactivité est faible à froid, sauf avec les cétones et les éthers.

Nous avons choisi, pour établir cette fonction parmi les nombreux corps étudiés, des indicateurs dont l'ionisation est accompagnée d'un grand changement du spectre d'absorption, ce qui a permis de déterminer avec une grande précision le rapport CA^-/CAH, à l'aide d'un spectrophotomètre Jobin-Yvon.

Voici la liste de ces indicateurs, avec les maxima principaux d'absorption où les mesures ont été effectuées.

	M.	pK.	
Dinitro-3.6 carbazole.............	4 800 Å	13,10	([2])
Cyanure de *p*-nitrobenzoyle.......	4 900	13,45	([3])
Dinitro-2.4 diphénylamine........	4 950	14,65	
Nitro-3 carbazole..................	4 950	15,10	
Dinitro-2.4 aniline...............	5 500	15,80	
m-dinitrobenzène................	5 500	16,80	

Les domaines d'utilisation de ces composés se recoupent de telle manière, que l'on peut déterminer de proche en proche les différents pK. Pour les deux premiers corps, les valeurs adoptées sont identiques à celles obtenues dans l'eau par différents auteurs ([2]), ([3]).

De plus, les variations de $\log \alpha/(1-\alpha)$ (α étant le coefficient d'ionisation du composé étudié), en fonction de la concentration en éthylène diamine, sont pratiquement linéaires, ce qui facilite les déterminations.

En fonction du pourcentage en poids d'éthylène diamine dans les mélanges avec l'eau, la fonction s'établit comme le montre la figure.

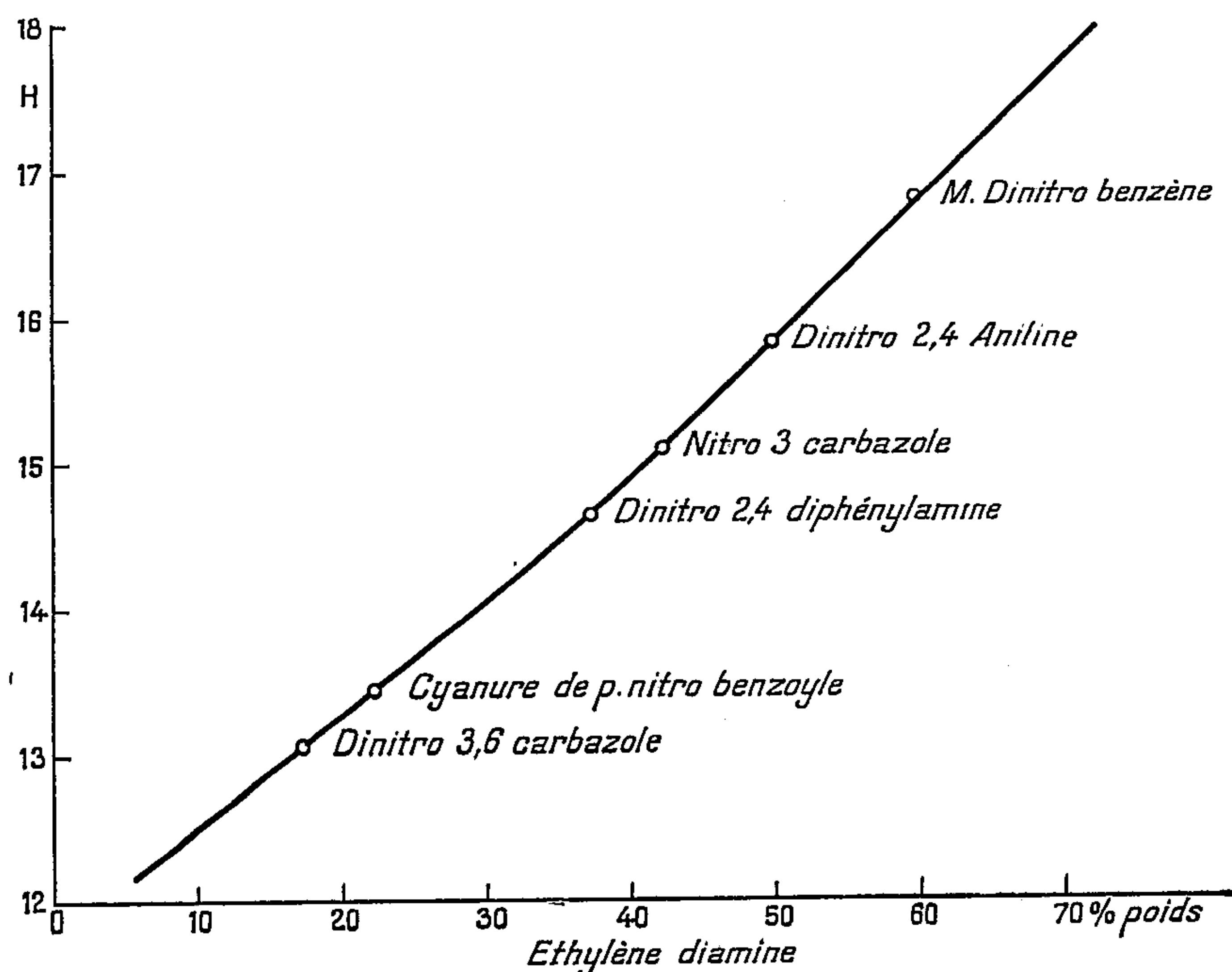
Une variation de 12 % environ dans la concentration en éthylène diamine, correspond environ à une unité H.

Nous avons pu déterminer ainsi l'acidité de mélanges allant jusqu'à la composition théorique de l'hydrate d'éthylène diamine, soit $H = 18$ environ.

([2]) N. C. Deno, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1953, p. 2039.

([3]) R. S. Stearns et G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2025.

Cette fonction s'est révélée plus utilisable que la fonction déjà établie dans l'hydrazine (¹), car elle permet d'aller plus loin dans le domaine des faibles



acidités. De plus, l'éthylène diamine est un solvant moins réactif que l'hydrazine, dont les propriétés réductrices sont fortes. Elle nous a permis de déterminer des acidités trop faibles pour être mesurables en solution aqueuse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des hydracides libérés dans l'action du chlorure d'aluminiun anhydre sur les bromures d'éthyle et de propyle en présence ou non de benzène.* Note (*) de MM. **Bernard de Passemar** et **René A. Pâris**, transmise par M. René Locquin.

Les mécanismes classiques invoqués généralement pour interpréter les réactions du type Friedel et Crafts, font intervenir comme individualité réactive des complexes ionisés entre l'halogénure d'alcoyle RX par exemple et le catalyseur MX_3. Ce seraient alors les ions carbonium R^+ qui réagiraient dans un deuxième stade sur les molécules d'hydrocarbures aromatiques. Cette hypothèse reposant, à l'origine, sur les mesures de conductibilité des solutions de MX_3 dans différents halogénures d'alcoyle (Wertyporoch et coll.) cadrait en outre parfaitement avec la théorie électronique des acides et bases de Lewis.

(*) Séance du 24 mai 1954.

Des travaux récents de Brown et ses collaborateurs [1] conduisent à des conclusions plus nuancées où l'ionisation du complexe n'est plus admise que dans certains cas seulement. Avant de publier une étude critique de ces interprétations dans un Mémoire ultérieur, nous indiquerons, dès à présent, les résultats de quelques-unes de nos observations sur la nature des composés gazeux qui prennent naissance lorsque le chlorure d'aluminium anhydre réagit sur certains halogénures d'alcoyle.

Seuls, jusqu'à présent, Korshak et Kolesnikoff [2] ont fait allusion au rapport de HCl et HBr dans les gaz résultant de l'alcoylation du benzène par les bromures d'alcoyle en présence d'$AlCl_3$ mais sans avoir étudié la première étape de cette réaction de Friedel et Crafts.

Nous avons nous-mêmes examiné, à ce point de vue, l'action des bromures d'éthyle et de propyle normal sur le chlorure d'aluminium en présence ou non de benzène. Ces produits avaient été soigneusement purifiés et pouvaient être considérés comme anhydres [3]. Les hydracides formés étaient entraînés par un léger courant d'azote sec et recueillis dans de l'eau tridistillée. Le rapport Br^-/Cl^- était alors déterminé par un dosage potentiométrique avec une solution de nitrate d'argent.

Le tableau ci-dessous résume nos résultats obtenus pour diverses concentrations en $AlCl_3$ et, pour chaque système, à l'instant initial, c'est-à-dire dès que l'on a mis les corps en présence (il suffit de quelques minutes pour dégazer une solution), puis au bout d'une très longue période réactionnelle (nous avons choisi conventionnellement 100 h).

$AlCl_3$ + C_2H_5Br.	conc. $AlCl_3$ (g/l)	25	26,7	36	42,3	50	64,2	166,9
	% Br^- Début	–	–	–	38,5	–	–	42,3
	% Br^- Après 100 h	25,2	28,3	39,1	24,2	30,8	31	20,9
$AlCl_3$ + C_3H_7Br.	conc. $AlCl_3$ (g/l)	1,4	2,71	3,4	4,8	12,5	25,8	45,2
	% Br^- Début	100	100	100	100	61,10	61,20	60,96
	% Br^- Après 100 h	68,85	71,5	66,5	78,1	78,40	77,50	80,20
$AlCl_3$ + C_2H_5Br. + C_6H_6	conc. $AlCl_3$ (g/l)	7,25	8,38	12,7	12,9	13,63	25,4	–
	% Br^- Début	74,6	75,5	73,2	74,5	76,9	75,4	–
	% Br^- Après 100 h	92,5	98,6	98,2	97,5	96,25	97	–
$AlCl_3$ + C_3H_7Br. + C_6H_6	conc. $AlCl_3$ (g/l)	1,94	1,97	3,17	3,24	3,87	–	–
	% Br^- Début	68,7	63,1	77,6	85,1	85,3	–	–
	% Br^- Après 100 h	98	98,3	100	100	100	–	–

Les seules conclusions que nous nous autoriserons pour l'instant à tirer de ces observations sont les suivantes :

---

(1) BROWN et alias, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1953, p. 1462.

(2) *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 14, 1944, p. 435 et 1092.

(3) DE PASSEMAR et PÂRIS, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 668.

Il est d'abord manifeste que les rapports HCl/HBr ne dépendent pas essentiellement des teneurs en $AlCl_3$ comme l'admettaient Korshak et Kolesnikov.

Il est frappant de constater : 1° l'inversion des rapports HCl/HBr pour les deux bromures étudiés; 2° la concordance remarquable de ces rapports pour les deux bromures en présence de benzène : 3° la prépondérance du dégagement de HBr qui peut même atteindre 100 %, sauf dans le cas de C_2H_5Br en l'absence de C_6H_6.

Si ces faits expérimentaux indiscutables sont difficilement compatibles avec les mécanismes ordinairement proposés pour expliquer l'action catalytique de $AlCl_3$, ils semblent, par contre, appuyer l'idée avancée par Boeseken ([4]) selon laquelle $AlCl_3$ est à considérer comme un catalyseur « disloquant ». Son premier acte sur une molécule peu stable, telle que le bromure de propyle, serait de lui enlever HBr en formant une individualité réactive, « un propylène naissant » susceptible de réagir à son tour sur $AlCl_3$ en dégageant HCl et formant le complexe dont on parle si souvent et que nous avons effectivement retrouvé par spectro-photométrie ([5]). L'action disloquante de $AlCl_3$ sur le bromure de propyle normal se traduit d'ailleurs aussi par l'isomérisation en bromure d'isopropyle comme nous l'ont montré les spectres infrarouges. Par contre, si l'individu réactif se trouve en présence de C_6H_6, il pourra réagir plus rapidement avec cette molécule qu'avec $AlCl_3$, en formant peu de complexe et d'acide chlorhydrique.

Nous en arrivons ainsi à considérer le complexe, non plus comme l'individualité réactive intermédiaire, mais comme son produit de réaction avec $AlCl_3$, *ayant plutôt comme effet de bloquer ce catalyseur que d'en promouvoir l'action.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la tension anodique au cours du polissage électrolytique.* Note de MM. **Philippe Brouillet** et **Israël Épelboin**, présentée par M. Eugène Darmois.

Une électrode de référence convenablement appliquée permet d'étudier les tensions aux électrodes. On montre que pendant le polissage électrolytique la tension anodique est pratiquement réduite à la tension de contact d'une couche d'anions adsorbés sur la surface du métal à polir.

On sait ([1]) que le polissage électrolytique est lié à l'adsorption sur la surface du métal d'anions qui créent un champ électrique E très intense. Si la surface est entièrement garnie, on peut considérer le champ E uniforme

([4]) *Rec. Trav. Chim.*, 39, 1920, p. 623 et 45, 1926, p. 458.

([5]) De Passemar et Pâris, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 915.

([1]) E. Darmois et I. Epelboin, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 501.

et le potentiel de contact anions-métal s'écrit alors

$$U_c = a\,E = \frac{4\pi e}{2\varepsilon a\sqrt{3}}. \tag{1}$$

Dans l'hypothèse d'un milieu anhydre ($\varepsilon = 1$) on peut estimer la distance a entre la couche d'ions et l'électrode égale au rayon cristallin de l'anion; pour les ions ClO_4^- ($a = 2{,}4$ Å), on trouve ainsi $U_c = 22$ V.

Afin d'étudier cette tension U_c nous avons essayé de distinguer les différents éléments pouvant composer la tension anodique U que nous relevons en fonction du courant d'électrolyse I. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un voltmètre électronique à impédance très élevée et rapportées à une électrode au calomel, saturée en KCl, dont le siphon est convenablement appliqué sur la surface anodique.

Nous avons d'abord enregistré sur un tube cathodique à écran rémanent la valeur de U pour $I \rightarrow O$ lors d'une coupure instantanée du circuit. Cette valeur de U concorde avec celle relevée au voltmètre électronique; ce qui montre que les tensions d'origine ohmique sont négligeables. Les mesures de U peuvent être affectées par la tension de diffusion U_d due à la couche des produits de dissolution anodique. Cette couche visqueuse persiste plusieurs secondes après la coupure du courant ce qui permet d'étudier en circuit ouvert les variations de U_d au cours de sa diffusion dans le bain, avec ou sans agitation.

En présence de métaux peu oxydables, la disparition de la couche de diffusion se traduit par un abaissement du potentiel de l'ordre de 100 mV dans le cas du Cu poli dans l'acide phosphorique ($d = 1{,}7$) et de l'ordre de 400 mV pour le Ni poli dans une solution acétoperchlorique neuve (24 % en volume de ClO_4H $d = 1{,}61$). La vitesse de disparition de la couche varie avec l'agitation du bain de quelques secondes à plusieurs minutes. Pour les métaux très oxydables tels que le zinc et principalement l'aluminium la valeur absolue de U_d passe par un maximum au cours de la disparition progressive de la couche anodique. Pour l'aluminium dans un bain perchlorique ce maximum se produit quelques secondes après la coupure du courant, mais il est plus facile d'effectuer les mesures dans des électrolytes peu corrosifs telles les solutions alcooliques de perchlorate [200 g de $(ClO_4)_2Mg$ par litre]. A titre d'exemple nous indiquons dans le tableau ci-dessous l'évolution de l'aluminium et du nickel polis dans ce dernier bain (tension U_d en millivolts rapportée à l'électrode au calomel).

Temps.	15 s.	30 s.	1 mn.	2 mn.	3 mn.	4 mn.	5 mn.	6 mn.	7 mn.	8 mn.	10 mn.	20 mn.
Al...	−942	−966	−987	−1025	−1065	−1078	−1052	−1040	−1026	−1018	−1010	−920
Ni...	+450	−	+10	−36	−40	−40	−40	−40	−40	−40	−40	−39

Le même échantillon d'aluminium rapidement lavé et séché présente un potentiel de l'ordre de — 500 mV. Il semble donc que ce maximum de U_d soit

dû à une oxydation postérieure au polissage électrolytique ce qui permet de penser que la pellicule d'oxyde n'intervient pas dans le processus même du polissage.

Ces résultats montrent qu'en milieu anhydre la tension de diffusion est négligeable devant la tension anodique qui est de plusieurs dizaines de volts et que l'on a par conséquent $U \simeq U_c$. Ainsi lorsqu'on fait varier I dans les solutions acétoperchloriques (24 % en volume de ClO_4H, $d = 1,61$), on observe dans le cas du nickel une tension anodique maximum de 20 V et de 50 V dans celui de l'aluminium pour une densité de courant correspondant à l'extrémité du palier de I. Dans un milieu plus hydraté a et ε [formule (1)] augmentent, donc $U_c \simeq U$ doit diminuer. C'est pourquoi les bains très usagés, hydratés par l'humidité atmosphérique, présentent des tensions anodiques plus faibles (par exemple 4 V pour le nickel et 18 V pour l'aluminium). Par contre, les solutions alcooliques de perchlorate, très peu absorbantes, entaînent la même tension anodique de 20 V pour les bains neufs et usagés. Les milieux phosphoriques (200 cm^3 de PO_4H_3, $d = 1,71$ et 60 cm^3 eau) semblent fortement hydratés : le potentiel anodique du cuivre ne dépasse pas 2,2 V, celui du zinc 5,5 V, même pour de fortes densités de courant (3 A/cm^2). Cependant en remplaçant l'eau par de l'alcool à 95° (375 cm^3 PO_4H_3, $d = 1,71$, 625 cm^3 alcool) on peut obtenir des tensions anodiques beaucoup plus élevées (environ 16 V dans le cas du cuivre et du zinc).

La valeur de la tension anodique est étroitement liée à l'obtention d'un bon polissage. En effet, dans les cas où elle s'abaisse brusquement pour les courants légèrement supérieurs à celui du palier de I (cas des solutions perchloriques) le polissage ne se produit plus; au contraire, si le maximum de U est peu prononcé (cas des solutions alcooliques de perchlorate) ou inexistant (cas des solutions aqueuses d'acide phosphorique) il est possible d'obtenir un échantillon brillant même pour des densités de courant supérieures à celles du palier.

Signalons enfin que les mesures du potentiel cathodique par les mêmes méthodes montrent que ses variations ne dépassent pas quelques dizièmes de volts, valeur négligeable devant les variations anodiques.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la polygonisation du fer pur.* Note de MM. **Jean Talbot, Christian de Beaulieu** et **Georges Chaudron**, présentée par M. Albert Portevin.

Dans une Note précédente (1), nous avions signalé l'inhibition du phénomène de recristallisation à gros grain du fer écroui lorsque le taux des impuretés

(1) J. Talbot, Ch. de Beaulieu et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 818.

devient assez bas. Nous avons attribué cette inhibition au phénomène de polygonisation qui apparaît à une température d'autant plus basse que le fer est plus pur.

Dans cette Note, nous nous proposons de préciser les conditions dans lesquelles on peut observer la polygonisation. Sur un même monocristal, nous avons étudié ce phénomène par la métallographie et par la technique de A. Guinier et J. Tennevin (²) des taches de Laue focalisées à grande distance. Nous avons préparé ce monocristal de la façon suivante : après un recuit de 24 h à 880° dans l'hydrogène pur, une plaquette de fer polycristalline est cémentée par l'acétylène (³) jusqu'à une teneur en carbone de 0,035 %. Avec ce taux de carbone, la recristallisation à gros grain s'effectue normalement. La plaquette est ensuite allongée par une traction de 3 %, puis elle est recuite pendant 72 h à 880° dans l'hydrogène. Après ce recuit, la plaquette présente deux à trois cristaux de plusieurs centimètres de longueur et les traces de carbone introduites initialement sont complètement éliminées par le traitement final dans l'hydrogène.

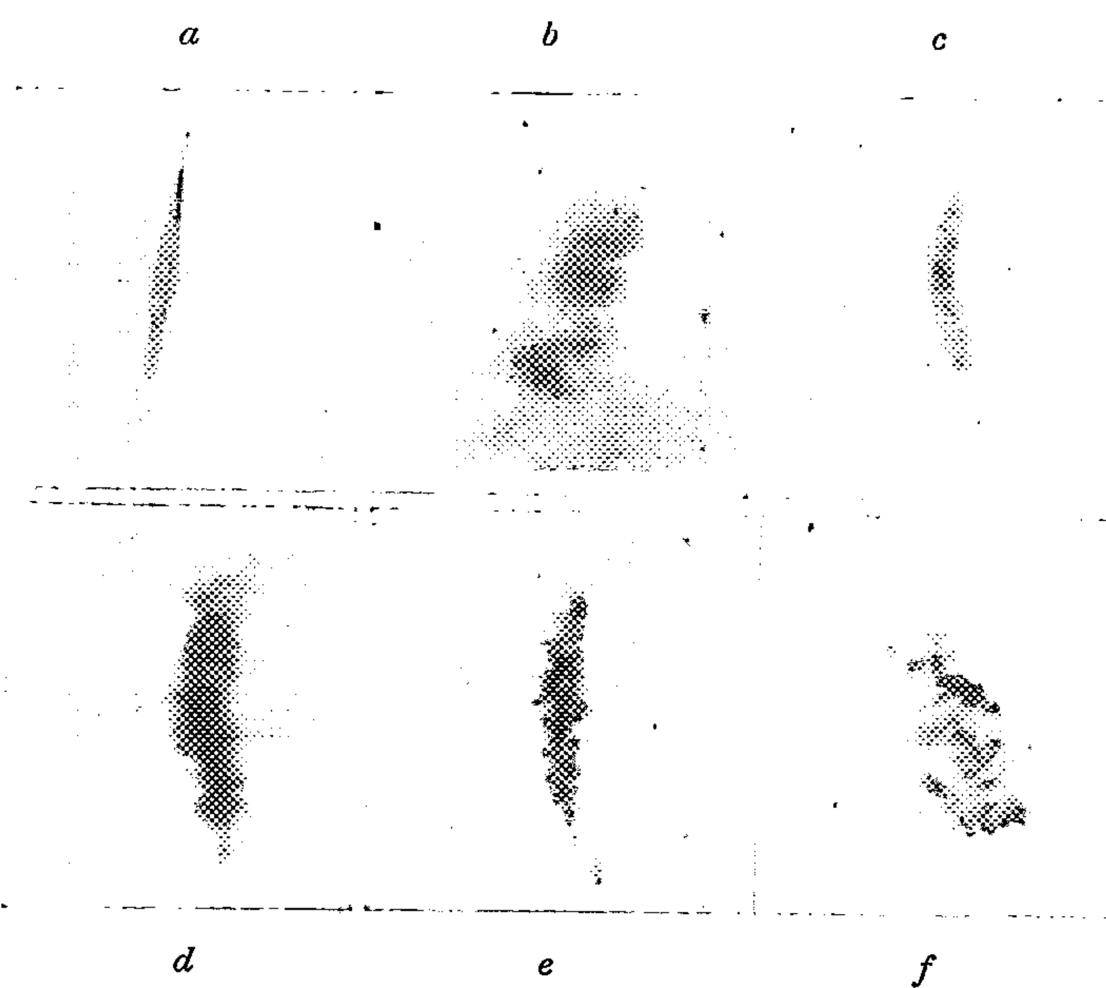


Fig. 1. — Tache de Laue à grande distance sur un échantillon monocristallin de fer pur. — *a* : avant traction; *b* : après traction de 4 %; *c* : après recuit de 20 h à 200°; *d* : après recuit de 20 h à 300°; *e* : après recuit de 20 h à 400°; *f* : après recuit de 20 h à 800°.

Nous avons ainsi préparé des monocristaux de fer très pur. L'analyse des principales impuretés exprimées en p. p. m. figure dans le tableau suivant :

(²) *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 133.

(³) Ph. Albert, *Rev. Métall.*, 50, 1953, p. 829.

	Mn*.	Ni*.	Cu*.	Co*.	C.	O.	N.	S.	P*.	As*.
p. p. m............	0,3	5	2	1	30	40	10	10	1	1

(*) Analyse faite par la méthode des traceurs radioactifs.

Dans la Note précédente, nous avions montré l'apparition de la polygonisation par un pliage déterminé des monocristaux de fer pur. Au cours des expériences que nous citerons dans cette Note, l'écrouissage était obtenu par un allongement de 4 % ; ensuite on effectuait des recuits sous vide pendant des intervalles de temps égaux à différentes températures. Après chaque recuit, nous avons obtenu le diagramme de Laue à grande distance pour une famille de plans sélectionnée. Dans le cas présent, il s'agit de la famille d'indices (331). L'examen micrographique du cristal est fait après polissage électrolytique et attaque chimique.

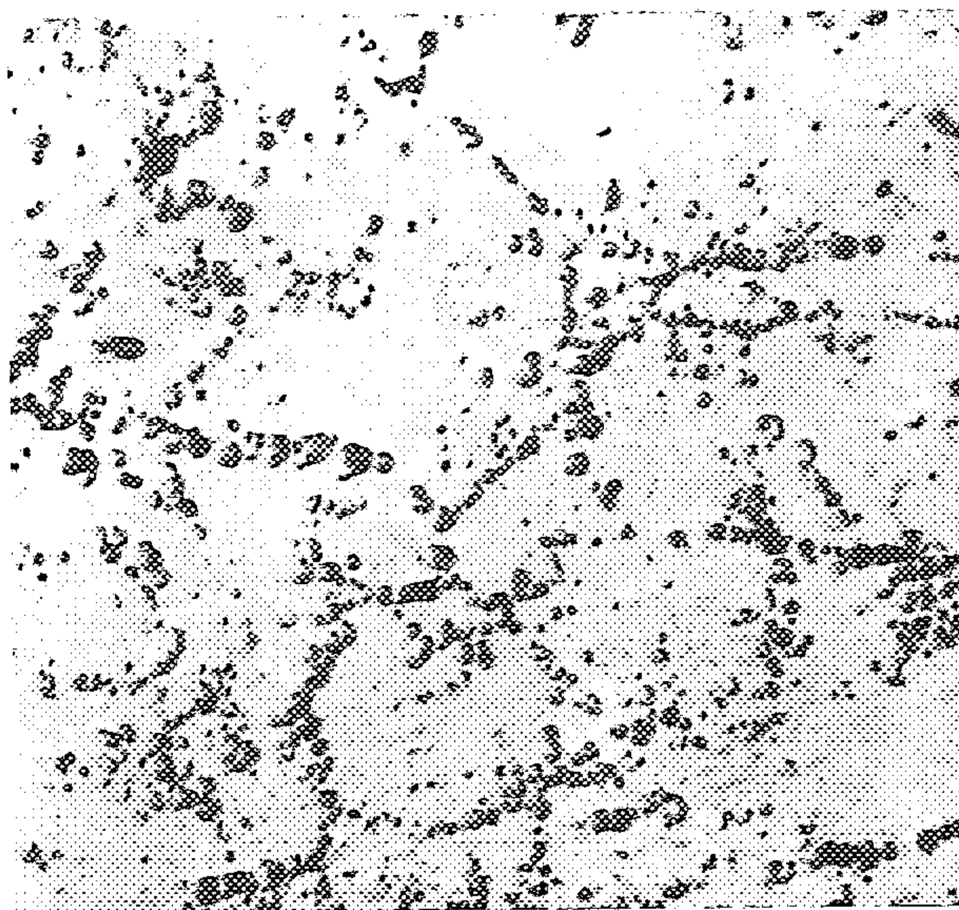


Fig. 2. — Micrographie d'un monocristal de fer polygonisé après un recuit de 20 h à 300°

La figure 1 montre l'évolution de la tache de Laue. Avant tout traitement, sur la figure 1 *a*, la famille de plans considérée présente une bonne perfection cristalline. Après allongement, la désorientation des plans réticulaires (331) est relativement faible et après un recuit à 200° on voit nettement un commencement de striation sur la tache de Laue (*fig.* 1 *c*). Cette striation s'accentue pour les recuits à 300° (*fig.* 1 *d*), à 400° (*fig.* 1 *e*) et à 800° (*fig.* 1 *f*). La micrographie de la figure 2 montre l'apparition très nette des sous-grains lorsque le recuit a été effectué à 300° et au-dessus. Un recuit très prolongé pendant plusieurs jours à 850° ne permet pas de modifier l'état polygonisé du fer.

Contrairement à l'opinion souvent admise, dans les conditions où nous avons

opéré, la polygonisation n'apparaît pas comme un stade intermédiaire entre l'état écroui et l'état recristallisé, mais au contraire comme un état plus stable que les précédents.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'observation simultanée de la polygonisation et de la recristallisation au cours du recuit des couches superficielles d'abrasion d'un laiton α.* Note de M. **Pierre-A. Jacquet**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Par chauffage entre 200 et 600° les couches les plus superficielles d'un laiton à 66 % Cu, préalablement abrasé à l'émeri, subissent une recristallisation partielle; puis une polygonisation d'aspect particulier envahit les domaines non recristallisés. Dans les régions plus profondes on n'observe que la polygonisation sous son aspect micrographique classique.

Dans une étude antérieure nous avons mis en évidence les perturbations structurales provoquées par le frottement d'un laiton sur les papiers abrasifs ([1]). Ces effets atteignent leur intensité maximum dans les couches les plus superficielles où la microstructure est à peine résolue au grossissement 2 000. Au-dessous, et jusqu'à une profondeur fonction des conditions de l'abrasion, la déformation se traduit par les systèmes de stries orientées correspondant aux glissements ([2]).

Nous avons constaté, d'autre part, que le recuit entre 200 et 600° du laiton 65/35 très légèrement déformé par traction transforme progressivement la microstructure striée en aspects caractéristiques de l'état polygonisé ([3]), évolution d'ailleurs confirmée par les rayons X ([4]). On doit donc s'attendre à trouver un phénomène analogue au cours du recuit du laiton abrasé. La vérification expérimentale présente une certaine importance, car le recuit à température élevée a été parfois utilisé en vue de détruire les effets de l'abrasion et du polissage mécanique de la surface d'un métal.

Nos premiers essais ont porté sur un laiton à 66 % Cu. Deux éprouvettes prises à l'état recuit sont frottées pendant quelques minutes, l'une sur la toile émeri n° 2 et l'autre sur le papier potée n° 1. L'attaque anodique, dans la solution d'hyposulfite de sodium, de la coupe oblique (effectuée à travers la surface après son enrobage dans le cuivre) polie électrolytiquement pendant plusieurs heures, révèle la microstructure de déformation striée. Ces sections sont alors traitées pendant des durées variables aux températures de 200, 250, 350, 400, 450, 500 et 600° et examinées après chaque étape à l'aide des mêmes techniques de polissage et d'attaque.

([1]) P.-A. Jacquet, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1653; *La Metallurgia Italiana*, n° 2, 1950, p. 43; *Rev. Metall.*, 47, 1950, p. 355.

([2]) P.-A. Jacquet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1248.

([3]) P.-A. Jacquet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1322.

([4]) Mme A.-R. Weill, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1527.

Dès 200° apparaissent des germes de recristallisation dans la couche la plus superficielle et leur localisation est manifestement en relation avec les domaines d'écrouissage maximum. Aux températures plus élevées ces germes croissent et de nouveaux apparaissent en d'autres points situés de plus en plus loin sous la surface jusqu'à une distance moyenne de 30 μ pour le premier échantillon et de 10 μ pour le second.

La polygonisation est nettement détectée après 7 h à 250° dans certaines portions de divers grains des zones profondes et se généralise à mesure que croît la température. Ses premiers signes se manifestent plus tardivement (1 h à 450°) dans les domaines qui entourent les petits grains de recristallisation dont la croissance se ralentit alors beaucoup.

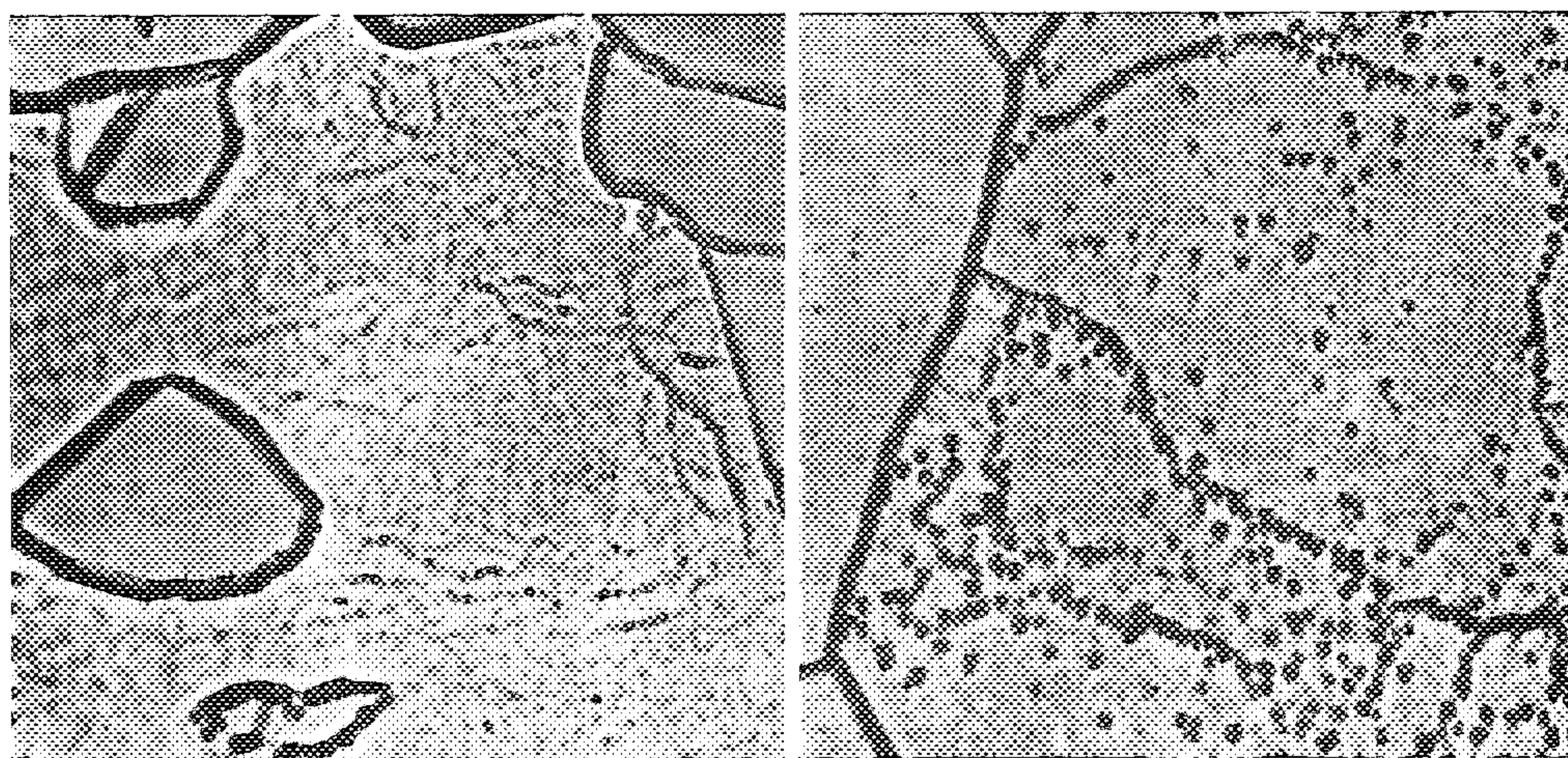


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Recristallisation et polygonisation fine à 18 μ sous la surface abrasée à la toile émeri n° 2. Recuit 1 h à 450°, 3 h à 500° et 1 h à 600°. (Gr. = 2000.)

Fig. 2. — Même spécimen que figure 1. Polygonisation grossière à 68 μ sous la surface abrasée. (Gr. = 2000.)

Au même état de recuit une dissemblance existe entre les aspects de la polygonisation, d'une part sur les régions superficielles, où elle coexiste avec la recristallisation, et, d'autre part, sur les régions sous-jacentes, ou cette dernière n'apparaît jamais. Dans le premier cas les sous-joints très nombreux apparaissent comme des lignes sinueuses d'extrême finesse (*fig.* 1). Dans le second cas les grains sont divisés en un nombre relativement petit de domaines délimités par des alignements de points d'attaque assez grossiers (*fig.* 2) Cette dissemblance doit traduire quelque différence dans l'arrangement des dislocations présentes à l'état initial déformé, et dans le processus de leur rassemblement en parois. Il faut cependant signaler qu'à partir de 500° la présence du revêtement de cuivre met en jeu le phénomène de diffusion des atomes

de zinc, d'où l'apparition dans le laiton, au voisinage de l'interface, des porosités bien connues (effet Smigelskas-Kirkendall) ([5]).

L'ensemble des résultats montre que jusqu'à 600° le recuit ne parvient pas a rétablir l'individualité du réseau des grains perturbé par une abrasion assez grossière. Les deux phénomènes de recristallisation et de polygonisation s'observent simultanément, simple conséquence de la forte hétérogénéité de la déformation plastique que fait bien ressortir la micrographie et la microdureté ([1]).

Les caractéristiques très particulières des domaines polygonisés entourant les grains de recristallisation mériteraient une étude plus approfondie, par exemple avec les techniques électroniques, étant donné le peu de connaissances expérimentales sur les relations entre les deux modes de réorganisation thermique (polygonisation et recristallisation) du réseau des cristaux métalliques déformés plastiquement.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la structure de l'interface d'oxydation du fer.* Note de MM. **Raymond Sifferlen** et **Robert Collongues**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans plusieurs Communications précédentes ([1]), ([2]), nous avons étudié le mécanisme de formation d'une couche de protoxyde FeO à la surface du fer, lorsqu'on oxyde ce métal dans un mélange en proportions convenables d'hydrogène et de vapeur d'eau.

Nous avions constaté, dans le cas d'un métal industriel, que l'interface fer-protoxyde de fer présentait des irrégularités très importantes au bout d'un certain temps d'oxydation. Au contraire, cet interface apparaît comme parfaitement linéaire sur la micrographie si l'on utilise du fer de haute pureté ([3]). C'est ce phénomène que nous nous proposons d'étudier dans cette Note.

Nous avons oxydé dans des conditions identiques ($t = 850°C$; $pH_2O/pH_2 = 5,05$) des échantillons d'un fer de très haute pureté préparé au laboratoire ([3]) et des échantillons d'un fer pur industriel contenant 99,8 % environ de fer. On partait du même traitement thermique préalable et de la même préparation de surface par polissage électrolytique.

Dans le cas du fer très pur, l'interface métal-oxyde ne subit pas de modifi-

---

([5]) Cet effet ne doit pas avoir d'influence majeure sur l'aspect particulier de la polygonisation, car celui-ci a été trouvé également autour du seul germe recristallisé visible dans une éprouvette de laiton, sans enrobage de cuivre, recuite à 600° après traction (sous presse dans *Acta Metallurgica*, 1954).

([1]) G. Chaudron et R. Collongues, *Rev. Mét.*, 48, 1951, p. 917.

([2]) R. Collongues, R. Sifferlen et G. Chaudron, *Rev. Mét.*, 50, 1953, p. 727.

([3]) J. Talbot, Ph. Albert, M. Caron et G. Chaudron, *Rev. Mét.*, 50, 1953, p. 817.

cation notable au cours de l'oxydation; son aspect est identique après 1 h, 3 h, 5 h, 7 h (*fig.* 1 *a*). Dans le cas du fer industriel, l'interface qui est sensiblement linéaire après 1 h et 3 h d'oxydation devient après 5 h extrêmement irrégulier (*fig.* 1 *b*). On note alors des pénétrations profondes de l'oxyde dans le métal.

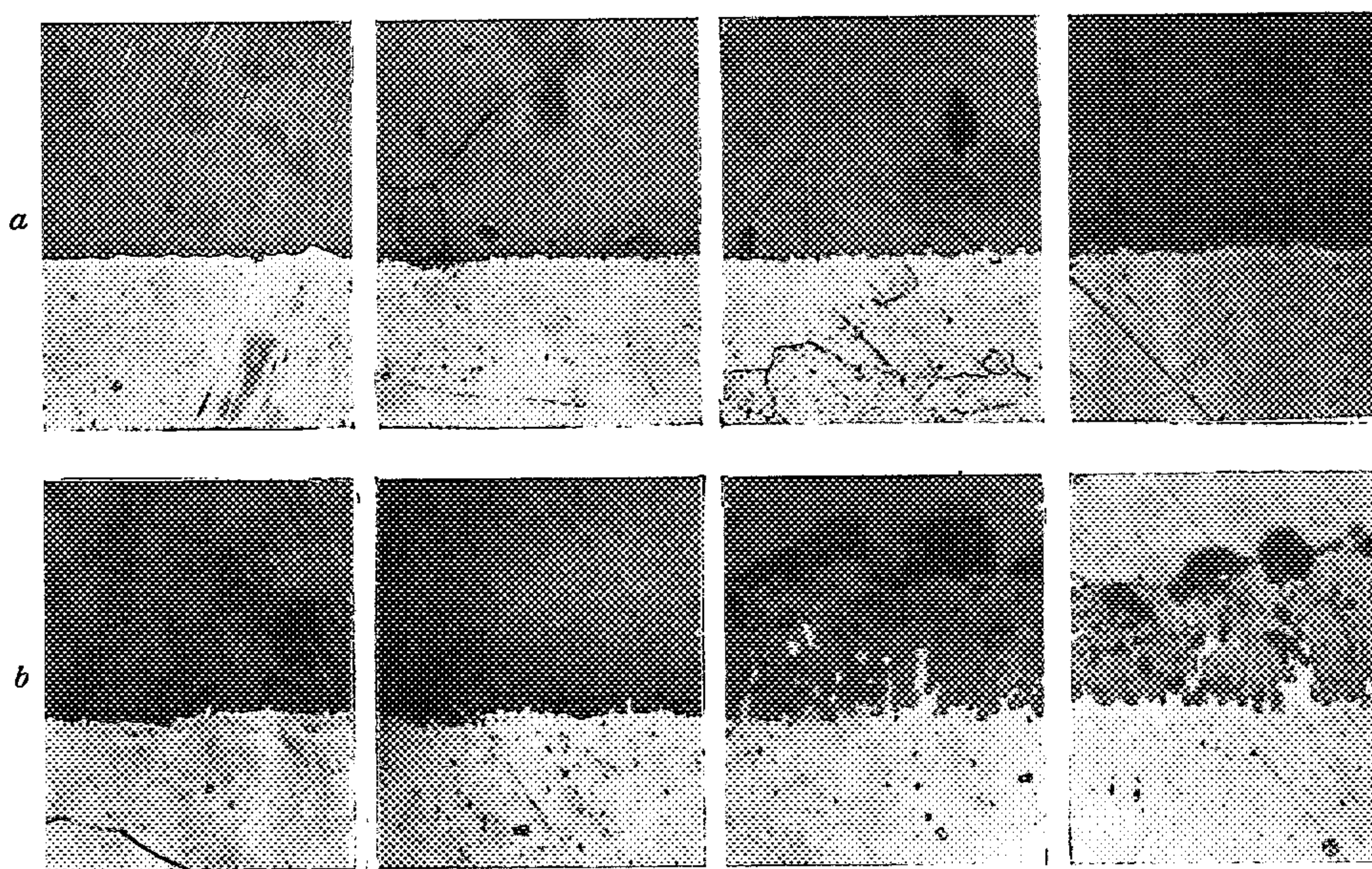


Fig. 1 *a*. — Aspects de l'interface métal-oxyde après des temps croissants d'oxydation dans le cas d'un fer très pur (Gr. = 500).

Fig. 1 *b*. — Aspects de l'interface métal-oxyde après des temps croissants d'oxydation dans le cas d'un fer industriel (Gr. = 500).

Nous attribuons ce phénomène à la ségrégation des impuretés à la surface du métal puis à l'oxydation interne des éléments plus oxydables que le fer. Par la micrographie, on peut observer cette oxydation interne sur des fers faiblement alliés, par exemple à 1 % Si ([2]); elle peut être décelée également dans le fer industriel que nous avons utilisé et elle est invisible dans le cas du fer pur.

Nous avons observé un phénomène nouveau : il apparaît en effet le long de l'interface, dès les premières heures d'oxydation, une fine bande d'épaisseur sensiblement constante (de l'ordre de 10 μ au maximum) dont la composition et la structure sont différentes de celles du fer sous-jacent. Cette zone du métal est en effet peu sensible à l'attaque chimique et elle est constituée de très petits cristaux.

Un phénomène analogue a été constaté au cours de l'oxydation par l'air d'un fer industriel ([1]).

([1]) J. PAÏDASSI, *Thèse*, Paris, mai 1954.

Dans le fer de très haute pureté, ce phénomène peut être également observé mais on ne constate l'apparition d'une très fine bande (de l'ordre du micron) que pour des oxydations de longue durée (au moins 15 h à 850° C). Nous nous proposons d'étudier le mode de formation de cette bande.

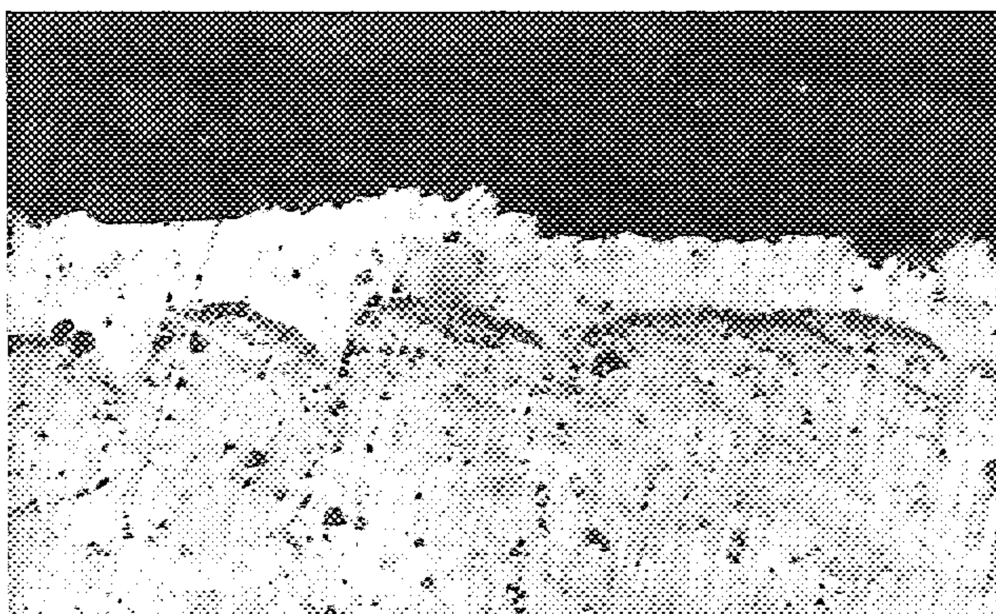


Fig. 2. — Aspects de l'interface d'oxydation d'un fer industriel montrant l'apparition d'une bande d'épaisseur constante dont la composition et la structure sont différentes de celles du métal sous-jacent. Durée d'oxydation : 3 h. (Gr. = 1000.)

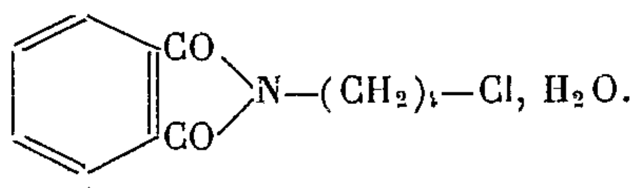
Enfin dans une Communication précédente ([5]), nous avions entrevu l'influence des irrégularités de l'interface sur la cinétique de l'oxydation. C'est un point de notre étude que nous développons actuellement.

On notera que, dans ce travail, l'emploi d'un fer très pur est nécessaire pour l'interprétation des phénomènes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques réactions des dihalogeno-1,4-butanes.* Note de MM. **Marcel Servigne**, **Étienne Szarvasi** et Mlle **Liliane Neuvy**, présentée par M. Marcel Delépine.

A la suite d'opérations de synthèse récemment publiées ([1]) nous avons été appelés à étudier quelques propriétés du bromo-1 chloro-4-butane et du dichloro-1,4 butane. Ces produits permettent l'introduction d'une chaîne en C4, éventuellement halogénée, dans différentes molécules.

I. La condensation du *bromo-1-chloro-4-butane* avec la phtalimide potassée, donne le monohydrate de δ-chlorobutylphtalimide



([5]) R. Collongues et R. Sifferlen, Communication présentée à la Société française de Métallurgie (Octobre 1953); *Rev. Mét.* (sous presse).

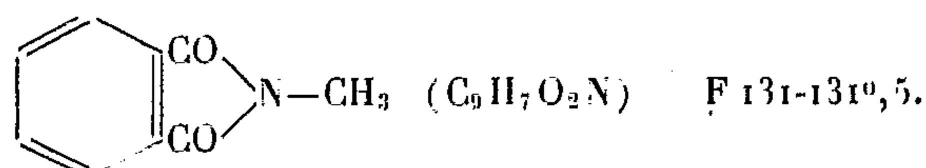
([1]) M. Servigne et É. Szarvasi, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1595.

Rendement en produit pur 50-57 %. $C_{12}H_{14}O_3NCl$, cristaux blancs. F 73-75° [2].

Sous le microscope, on constate vers 60-70° le départ de l'eau de cristallisation. Le produit anhydre est très succinctement mentionné dans la bibliographie [3], sans indications de ses constantes. Analyse : Cl % tr. = 13,97; calc. = 13,86.

Lorsqu'on condense ce produit avec des amines aliphatiques, on obtient à la place des amines attendues, des phtalimides substituées, contenant la chaîne alcoyle des amines respectives.

Ainsi, le monohydrate de δ-chlorobutylphtalimide réagissant avec une solution aqueuse de monométhylamine à 33 %, en autoclave à 150°, pendant deux jours, se transforme en la N-méthylphtalimide, avec un rendement en produit brut de 52 %.

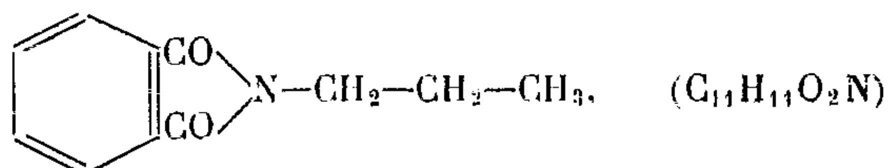


Ce produit est purifié par recristallisation et sublimation.

Analyse. — Trouvé %, C 66,81; calculé %, 66,66; trouvé %, H 4,51; calculé %, 4,96; trouvé %, N 8,55; calculé %, 8,63.

Cette même combinaison (N-méthylphtalimide) est obtenue en faisant réagir le monohydrate de δ-chlorobutylphtalimide avec une solution aqueuse de diméthylamine.

Chauffé avec de la propylamine, dans une bouteille à pression, a la température de 70-80°, pendant 24 h, le monohydrate de δ-chlorobutylphtalimide se transforme en N-propylphtalimide.



avec un rendement de 33 %, F 64°,5.

Analyse. — Trouvé %, C 69,71; calculé %, 69,82; trouvé %, H 5,7; calculé %, 5,87; trouvé %, N 7,47; calculé %, 7,39.

Les précédentes données sont en accord avec la publication de Spring et Woods [4] et celle de Ristenpart [5]. Ces auteurs signalent notamment

---

(2) Point de fusion pris sous un microscope à platine chauffante.

(3) KEIL, *Ber. der dtsch. Chem. Gesel.* 63 B, 1930, p. 1614-1615; YUR'EV, MINACHEV, SAMURSKAYA, *C. A.*, 1940, p. 3731[8]; *British Celanese Ltd*, Brevet anglais n° 631.020 du 25 octobre 1949.

(4) *Nature*, 158, 1946, p. 754-755.

(5) *Ber. der dtsch. Chem. Gesel.*, 29, 1896, p. 2530.

l'obtention de la N-méthylphtalimide à partir de la N^{β}-bromoéthyle-phtalimide et la méthylamine.

Le bromo-1-chloro-4-butane, chauffé à reflux pendant une heure avec une solution méthanolique de soude se transforme en méthoxy-1-chloro-4 butane $CH_3—O—(CH_2)_4—Cl$; ($C_5H_{11}OCl$) avec un rendement de 58 %. Liquide incolore : E_{13} 38°, d_4^{21} 1,001, n_d^{18} 1,428.

Analyse. — Trouvé %, C 49,10; calculé %, 48,98; trouvé %, H 9,40; calculé %, 9,05.

II. Le *dichloro*-1,4-*butane*, condensé avec le sulfocyanure d'ammonium se transforme en di-isothio-cyano-1,4-butane $S=C=N—(CH_2)_4—N=C=S$, ($C_6H_8N_2S_2$) avec un rendement de 68 %. Liquide jaune clair, vésicant et hydrofuge.

$$\text{P. E}_{0,5} = 147°, \quad n_d^{19,5} = 1,542 \quad d_4^{21,5} = 1,2107.$$

Son spectre d'absorption infra rouge accuse une bande à 4,72 μ laquelle caractérise les liaisons diénoïdes =C=. La combinaison est donc bien un isothio cyanate.

Analyse : C % tr. = 42; calc. = 41,83; H % tr. = 4,55; calc. = 4,67.

Le dichloro-1,4-butane, traité par un courant d'H_2S en présence de soude alcoolique se transforme en thiophane (tétrahydrothiophène) avec un rendement de 70 % environ. Le produit soigneusement desséché et redistillé possède les constantes suivantes :

$$\text{P. E.} = 120° - 2°, \quad n_d^{21,5} = 1,5035 \quad d_4^{22} = 1,01.$$

Le thiophane traité par du brome se transforme en une combinaison solide, rouge, instable à l'air et se décomposant très rapidement à chaud.

MINÉRALOGIE. — *L'oxydation de la glauconite à basse température.* Note de MM. **Frans Hoebeke** et **Willy Dekeyser**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans une Note précédente [1] concernant la courbe d'analyse thermique différentielle de la glauconite, nous avons démontré qu'elle est caractérisée par trois crochets :

1° un crochet exothermique vers 350°;

2° un crochet endothermique vers 570°;

3° un crochet endothermique vers 925°.

1. Comme les analyses l'indiquent, le premier accident thermique est lié au passage des ions Fe^{++} à l'état Fe^{+++}.

Afin de voir si cette oxydation est produite par l'oxygène de l'air, des

---

(1) F. Hoebeke et W. Dekeyser, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1143.

échantillons ont été chauffés longuement à 375° dans le vide poussé (10^{-4} mm de mercure). On ne constate aucune modification de couleur et les analyses prouvent qu'il n'y a aucun passage du fer ferreux à l'état du fer ferrique.

La teneur en Fe^{++} d'échantillons (fractions $< 5\mu$) chauffés durant des temps variables à 400°, a été déterminée à l'aide de la méthode de F. R. Harris [2]. Les résultats sont reproductibles et la courbe de la figure 1 nous montre l'évolution du fer Fe^{++} en fonction du temps.

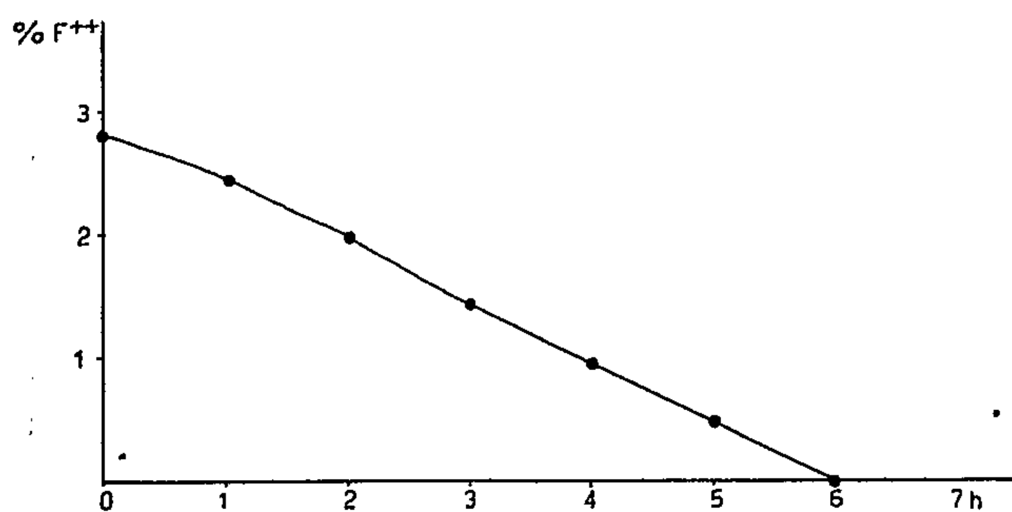


Fig. 1. — Évolution du pourcentage de fer Fe^{++} en fonction du temps.

Ces échantillons provenaient de la bande noire qui forme la limite entre le bartonien et le lédien.

Il résulte de ces expériences qu'à cette température la vitesse d'oxydation est constante.

2. Le premier phénomène endothermique qui s'étend sur un intervalle de 300° et ayant une amplitude maximale vers 570° correspond au départ des hydroxyls. Cet échantillon accuse une perte totale de poids d'environ 6,32 %, quand la température a monté progressivement. Ce nombre correspond très bien avec les analyses : la somme des éléments, dosés comme oxydes, est de 93,62 %.

Cette perte de poids n'est pas retrouvée quand on chauffe l'échantillon avec une vitesse d'échauffement d'environ 3° par minute. Arrivé à 900°, la thermobalance n'accuse qu'une perte de poids de 5,24 %. A cette température, qui correspond à la destruction de la structure, et à la formation d'hématite, on a une nouvelle perte de poids de 1,1 %.

La figure 2 nous montre le comportement de la glauconite chauffée de sorte que la température reste constante pendant 1 h à 500, 600, 700 et 800°. Nous constatons que certains ions hydroxyls sont plus facilement libérés que d'autres.

On peut donc conclure qu'il faut chauffer la glauconite durant au moins 3 heures au-dessus de 600° pour libérer les 2 % d'hydroxyls restants. Des

---

(2) *The Analyst*, 75, 1950, p. 496.

recherches sont en cours pour déterminer si un échantillon, complètement déshydroxylé à 600°, pourrait récupérer des ions d'hydroxyls.

La question qui se pose est de savoir ce qui se passe avec la déshydroxylation de la structure. Comme là glauconite est rangée parmi les illites, on suggère

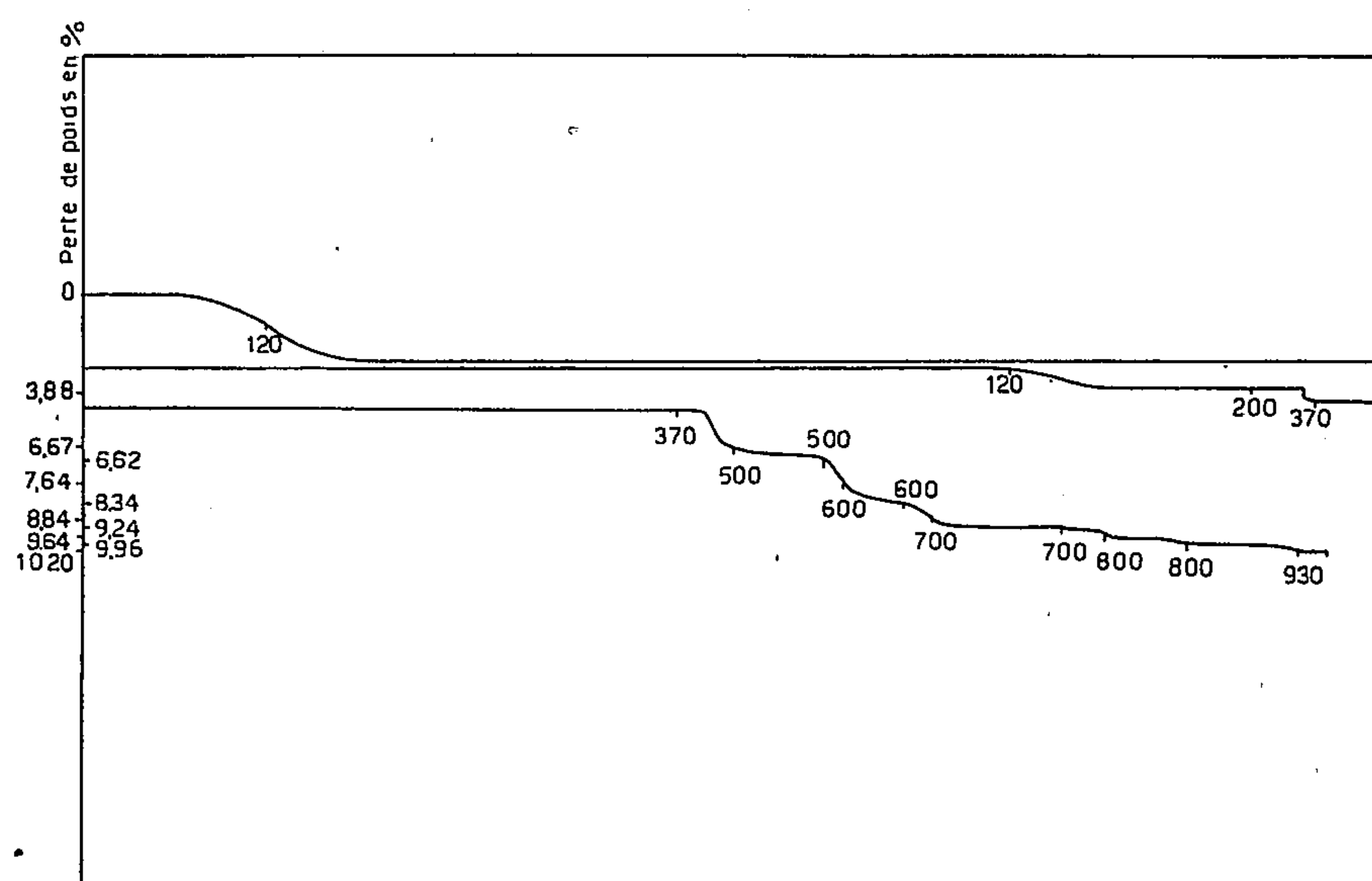


Fig. 2. — Perte de poids enregistrée par la thermobalance.

qu'en chauffant, deux hydroxyls forment une molécule d'eau, et l'atome d'oxygène qui devient disponible servirait à saturer les valences libérées par l'élimination de deux hydroxyls.

3. Comme on a dit plus haut, le second effet endothermique vers 925° correspond à la destruction de la structure, et la formation d'un nouveau composé. Nous remarquons que cet effet endothermique ne correspond pas à un départ d'alcalis. Il trouve seulement son explication dans la formation d'une nouvelle structure et le départ éventuel des hydroxyls restants.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude des germanates de zirconium, cérium et thorium.* Note de MM. **Félix Bertaut** et **André Durif**, présentée par M. Charles Mauguin.

Les composés $GeMO_4$ ($M = Zr$, Ce, Th) sont isostructuraux de la scheelite $CaWO_4$. La parenté souvent signalée entre germanates et silicates ne se trouve vérifiée que pour $GeThO_4$ qui possède une variété allotropique isostructurale du zircon $SiZrO_4$ et de l'orangite $SiThO_4$. On donne les paramètres des mailles.

Vue l'analogie de Ge et de Si dans leurs structures, celles de certains

oxydes ([1]) et alliages ([2]), nous avons entrepris l'étude du système $GeO_2—MO_2$ (M = Zr, Th, Ce, U) pour comparer les produits au zircon $SiZrO_4$. Remarquons que les oxydes MO_2 cités ont la structure de CaF_2.

Les produits sont préparés par chauffage à 1050° C du mélange d'oxydes. Le diagramme Debye-Scherrer du premier produit obtenu $GeZrO_4$ correspondait à une maille quadratique centrée, $\mathbf{a} = 3,444$ Å; $\mathbf{c} = 5,285$ Å. Mais des raies très faibles ne pouvaient trouver leur place que dans une maille plus grande, $\mathbf{A} = \mathbf{a}\sqrt{2}$; $\mathbf{C} = 2\mathbf{c}$. La maille (a, c) constitue donc tout au plus une unité asymétrique. Cela a été confirmé par les diagrammes de $GeCeO_4$, et de $GeThO_4$. Les réflexions $2k + l = 4n$ sont communes aux clichés; dans celles où $2k + l = 2n + 1$ les cations de Ge et de M doivent être en opposition de phase, car elles sont absentes ou très faibles dans $GeZrO_4$, faibles dans $GeCeO_4$ et d'intensité moyenne dans $GeThO_4$. Les règles d'extinction ($h + k + l = 2n$, hko existe avec $h = 2n$ et $k = 2n$, oo$l$ avec $l = 4n$, hkl avec $2k + l = 4n$ ou $2n + 1$) sont celles du groupe $C_{4h}^{6} — I4_1a$, caractéristique des structures ABO_4 du type scheelite $CaWO_4$ (type H4 des Strukturber.). Ge est en $4a$, M en $4b$ et O en $16f$. $Z = 4$. Dans les composés du type scheelite où la somme des valences des cations est 8, les combinaisons 1-7 et 2-6 sont bien connues. Celles des valences 4-4 n'ont pas encore été signalées.

Le composé $GeThO_4$ mérite une attention spéciale, car dans un chauffage prolongé à $t > 1100°$ C la variété scheelite $(GeThO_4)_I$ se transforme avec dilatation de la maille en une variété allotropique $(GeThO_4)_{II}$ du type zircon (type H3 des Strukturber.; groupe d'espace $D_{4h}^{19} — I4/amd$; Ge en $4a$, Th en $4b$, O en $16h$; $Z = 4$). $GeThO_4$ est isostructural de $SiThO_4$ (orangite) que Vegard ([3]) désigne comme « métamict » ([4]).

Les liaisons de GeO_2 dans les deux composés ne semblent pas être de même nature. Si l'on défalque du volume moléculaire de $GeThO_4$ la part due à ThO_2 on obtient pour GeO_2 un volume moléculaire de 41 Å^3 pour la variété zircon et de 32,5 Å^3 pour la variété scheelite, valeurs qu'il convient de rapprocher des volumes moléculaires des variétés quartz ($v = 40,3$ Å^3) et rutile ($v = 27,6$ Å^3) de GeO_2.

Les paramètres des positions des atomes d'oxygène seront précisés ultérieurement par une série de Fourier.

Les substances étudiées, leurs types de structure et paramètres de maille

---

([1]) V. M. GOLDSCHMIDT, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1931, p. 184.

([2]) Par exemple Mo_3Si (D. H. TEMPLETON et C. H. DAUBEN, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 261) et Mo_3Ge (A. W. SEARCY et R. J. PEAVLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 566).

([3]) *Phil. Mag.*, 32, 1916, p. 65.

([4]) C'est-à-dire ayant la forme extérieure d'un cristal, mais dépourvue de propriétés vectorielles et tensorielles, donc amorphe aux rayons X. La substance naturelle (orangite), après un recuit, nous a fourni un cliché de Debye-Scherrer parfaitement exploitable.

sont résumés dans le tableau. Nous y avons inclus nos mesures de $SiThO_4$ et celles de Vegard ([5]) de $SiZrO_4$.

$GeUO_4$ cristallise dans un autre type de structure qui est à l'étude.

Substance.	a (Å).	c (Å).	Type.	Groupe d'espace.
$GeZrO_4$	$4,87_1$	$10,57_0$	Scheelite	C_{4h}^6–$I4_1a$
$GeCeO_4$	$5,045$	$11,16_7$	»	»
$(GeThO_4)_I$	$5,140$	$11,54_0$	»	»
$(GeThO_4)_{II}$	$7,238$	$6,520$	Zircon	D_{4h}^{19}–$I4/amd$
$SiThO_4$	$7,104$	$6,296$	»	»
$SiZrO_4$	$6,51$	$5,88$	»	»

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'écrouissage après trempe sur les phénomènes de pré-précipitation dans l'alliage aluminium-cuivre à 4 % de cuivre.* Note de MM. **René Graf** et **André Guinier**, présentée par M. Maurice Roy.

L'étude aux rayons X d'échantillons monocristallins montre que l'écrouissage retarde le développement des zones de Guinier-Preston, alors qu'il avance la formation des précipités.

Dans une précédente Note ([1]), nous avions examiné par les rayons X l'influence de l'écrouissage après trempe sur la précipitation dans la solution solide d'aluminium à 4 % de cuivre. Pour étendre cette étude au premier stade de la décomposition (zones et phase θ'') il est indispensable d'opérer sur un monocristal, car les diffusions caractéristiques ([2]), ([3]) ne sont pas décelables sur le diagramme d'une poudre microcristalline. On doit donc se restreindre à des écrouissages assez faibles pour que le cristal unique initial ne subisse pas de désorientations trop importantes : en pratique, nous avons fait des laminages jusqu'au taux de 30 %. Les diagrammes de cristal oscillant permettent en outre de déceler l'apparition de la phase θ' avec une sensibilité bien supérieure à celle des diagrammes de poudre : les taches (111) sont visibles dès un taux de précipitation de l'ordre de 1 %.

Les principaux résultats de nos observations sont résumés dans le tableau ci-dessous. Dans chaque cas nous avons indiqué : le temps nécessaire pour que les traînées caractéristiques des zones [zones GP 1 d'après Hardy ([3])] atteignent sensiblement leur intensité maximale, le temps nécessaire pour obtenir sous une forme nette la phase θ'' (zones GP 2), enfin le temps d'apparition de la phase θ'.

([5]) *Phil. Mag.*, 1, 1926, p. 1151.

([1]) R. Graf et A. Guinier. *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 819.

([2]) A. Guinier, *J. de Phys.*, 8, 1942, p. 124.

([3]) Silcock, Heal et H. K. Hardy, *J. Inst. of Metals*, 82, 1954, p. 239.

Température de revenu (°).	Taux d'écrouissage (%).	Durée de revenu pour avoir : Traînées intenses (zones).	Surstructure nette (phase θ″).	1 % phase θ′.
25	0	24 h	non obs.	non obs.
	9	non obs.	»	»
100	0	1 h	»	»
	9	48	»	120 h
150	0	15 mn	72 h	24
	1,5	1 h	96	16
	5	2	peu nette	5
	10	5	traces	1
	31	5	non obs.	30 mn

Alors que l'écrouissage avance la formation des précipités, il retarde le développement des zones. Le retard observé est d'autant plus grand que la température est plus basse, et même, à la température ordinaire, les zones ne se forment pas. L'organisation des zones en phase θ″ à 150° est aussi retardée, mais surtout, à mesure que croît l'écrouissage, la précipitation de la phase θ′ est de plus en plus avancée, si bien qu'à partir d'un taux d'écrouissage d'environ 10 %, la phase θ″ ne se produit plus.

Ces observations donnent une démonstration frappante du fait que les différents processus de décomposition sont indépendants : ils ne forment pas une « séquence » obligatoire. Leurs rapports mutuels dépendent de très nombreux paramètres : le temps et la température de revenu ont été les plus étudiés; l'influence des imperfections du réseau dues à l'écrouissage est montrée ici.

Rappelons que l'avance de la précipitation s'explique parce que la formation des germes des phases θ′ et θ est plus facile dans le réseau perturbé. Comment par contre ces perturbations s'opposent-elles au développement des zones? Considérons deux échantillons non écrouis, pris l'un immédiatement après trempe et l'autre après précipitation complète de θ′ à 250°. Soumis à un même écrouissage, le premier durcit considérablement plus que le second, ce qui montre que l'écrouissage modifie la structure de la solution solide sursaturée. Sur les diagrammes on observe après écrouissage des traînées centrales faibles et floues, que produiraient des zones de très petites dimensions. Ces traînées restent inchangées pendant le veillissement à l'ambiante; à 150° elles disparaissent en une dizaine de minutes, pour être ensuite remplacées par les traînées plus nettes telles qu'elles se développent dans l'alliage normal à cette température. Il est vraisemblable qu'après écrouissage les atomes de cuivre viennent rapidement se rassembler en *noyaux très petits accrochés aux défauts du réseau*. Ceux-ci deviennent alors des obstacles plus efficaces aux déformations plastiques. A la température ordinaire, ces petits amas sont stables : il ne peut donc pas se développer les zones plus étendues comme dans l'alliage non écroui,

et la dureté reste constante. Au cours des premières minutes de revenu à 150° les petits amas se redissolvent, il y a une sorte de réversion : on constate que la dureté décroît et les traînées floues disparaissent. Les atomes de cuivre libérés et qui ne sont pas attirés par les germes de précipité forment ensuite des zones analogues à celles de l'alliage non écroui revenu à 150°. Mais, comme généralement après une réversion, ces zones se forment plus lentement qu'après trempe. En outre, on peut penser qu'une certaine restauration du réseau est nécessaire, car vraisemblablement les zones ne peuvent croître le long des plans (100) que si ceux-ci ne sont pas trop déformés.

Les observations sur l'influence de l'écrouissage sur le durcissement de l'alliage aluminium-cuivre à 4 % de cuivre sont d'une grande complexité, au point de paraître contradictoires ([4]), ([5]). A partir des données sur la structure des alliages fournies par les rayons X il est maintenant possible de rendre compte en détail des faits expérimentaux. Ce sera l'objet d'un prochain Mémoire, mais les raisons de la complexité des phénomènes apparaissent clairement : c'est d'une part, comme d'ailleurs Crussard l'avait déjà supposé ([6]), l'effet en sens inverse de l'écrouissage sur les zones et sur les précipités, et d'autre part le remplacement possible, à une température donnée, d'un processus de décomposition de la solution solide par l'autre.

GÉOLOGIE. — *Les rapports de la Berbérie et de l'Afrique en Tunisie.* Note (*) de M. **Jean Bolze**, présentée par M. Paul Fallot.

La présence de faciès particuliers, soit marins dans le Trias, soit lagunaires dans le Jurassique de la Tunisie septentrionale, montre une certaine analogie entre la zone des diapirs et l'Extrême-Sud tunisien. Offrant d'abord l'aspect de golfes profondément indentés, à sédimentation marine, auxquels font suite des plates-formes à dépôts lagunaires, ces régions évoluent ultérieurement en aires instables, accidentées de rides (Ichkeul-Haïrech au Nord, Tebaga et Garian au Sud), où se multiplient changements de faciès et discordances. La découverte récente d'une phase anté-cénomanienne dans la zone des diapirs ([1]) permet en outre de poursuivre l'analogie entre les deux domaines quant à la chronologie des mouvements qui les ont affectés, cette chronologie étant d'ailleurs tout à fait comparable à celle que G. Castany a déjà établie pour des massifs jurassiques ([2]).

([4]) M. L. V. Gayler, *J. Inst. of Metals*, 72, 1946, p. 543.
([5]) A. Berghezan, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1560.
([6]) C. Crussard, *L'État solide*, Bruxelles 1952, p. 412 (discussion).

(*) Séance du 24 mai 1954.
([1]) J. Bolze, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 1954, p. 139-141.
([2]) G. Castany, *Thèse Sciences*, Paris, 1951.

Il est remarquable, en outre, que la phase paroxysmale majeure de ces mouvements se place au Pliocène-Quaternaire dans tout l'Atlas tunisien, à l'exception de la zone du Flysch (Kroumirie-Nefza). Là, au contraire, le paroxysme est anté-miocène comme dans les chaînes algériennes, l'Atlas saharien en particulier.

Ces traits, à la fois anciens et très récents, de l'évolution structurale de la Tunisie font que la majorité des chaînons tunisiens peuvent répondre aux critères voulus pour constituer des éléments de l'accident Sud-atlasien dit « flexure saharienne » [3]. Cette particularité et l'absence dans l'Extrême-Sud tunisien de limite, aussi nettement sensible que dans le Sud algérien, entre Berbérie et Sahara, ont toujours rendu difficile de préciser, le tracé de la flexure saharienne dans la Régence.

En fait, l'accident Sud-atlasien, en Algérie même, apparaît de plus en plus comme formé d'un véritable sillon ayant donné naissance, à une date très récente, à une suite de chaînons aigus. Par ailleurs des accidents de même type ont été mis en évidence soit en bordure de l'Aurès, soit à la limite septentrionale de l'Atlas saharien [3].

Dans ce cadre, on est conduit à penser que l'Atlas tunisien se présente comme une province bien individualisée par ses nouveaux traits paléogéographiques et tectoniques, différents de ceux du reste de la Berbérie et très comparables à ceux de l'accident Sud-atlasien.

La limite méridionale de la Berbérie, qui s'oriente déjà à l'Est-Nord-Est, entre Laghouat et Biskra, paraît se poursuivre à partir de là au Nord-Est, passant entre l'Aurès et les Nemenchas, s'infléchissant puis surgissant à nouveau en Tunisie le long de la ride Haïrech-Ichkeul jusqu'à Bizerte. Là, d'ailleurs, G. Castany a déjà montré qu'au Nord-Ouest du lac, on se trouvait en présence non de chaînons telliens mais déjà de chaînons sahariens [4].

Au Sud de cette ligne Biskra-Bizerte se développent les séries tunisiennes, reposant sur un bâti africain cassé et morcelé. Affectées durant tout le Secondaire et le Tertiaire par de nombreux mouvements qui les ont graduellement froncées, elles ont subi à une date récente (Pliocène-Quaternaire) une phase orogénique importante. Les chaînons qu'elles forment se présentent cependant comme un éventail de plis simples, les complications du diapirisme mises à part, et peu denses, dont l'intensité va décroissant vers le Sud et qui se raccordent lentement et progressivement aux séries libyques.

Cette structure contraste elle aussi nettement avec le dispositif atlasique berbère.

---

(3) R. Laffitte, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (5), 9, 1939, p. 135.
(4) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2527.

Enfin on notera que les faciès marins du Jurassique algérien sont absents sur la zone Haïrech-Ichkeul, de même qu'ils s'arrêtent au Sud de la Berbérie sur la flexure saharienne. Au contraire les influences orientales (hindoues) constamment observées dans les faunes tunisiennes indiquent que cette province devait s'ouvrir largement sur l'Orient.

Ainsi voit-on apparaître en Tunisie, entre la Berbérie proprement dite, qui semble bien se limiter à la ligne Biskra-Bizerte, et la partie rigide du bâti africain, une nouvelle province. Sa limite Nord avec la Berbérie est moins brutale que dans le cas de la flexure saharienne. Quant à son raccord méridional avec les tranquilles séries du Sahara, il est insensible.

A l'Ouest au contraire elle s'effile en une étroite zone qui deviendra l'accident Sud-atlasien.

Et c'est vers l'Orient qu'il faut finalement chercher l'épanouissement de cette Tunisie, car si quelques traits la détachent de la Méditerranée occidentale, d'autres au contraire la rattachent fortement à la Méditerranée orientale.

GÉOLOGIE. — *L'accident tectonique profond du Porge (Gironde).* Note (*) de M. **Michel Vigneaux**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans une précédente Note (1), nous avions signalé, dans la zone des Landes de Gascogne située au Nord du Bassin d'Arcachon, l'existence d'une ligne de surélévation tectonique masquée par les sédiments récents et bordant en quelque sorte la côte de l'Océan Atlantique. A la suite d'observations récentes nous sommes en mesure de préciser quelques traits particuliers à cet accident profond de l'Aquitaine occidentale, dans le sous-sol du Porge (Gironde).

Dans le centre du village avait été effectué il y a environ une vingtaine d'années un forage destiné à l'alimentation en eau potable du bourg. Le débit suffisant à l'époque, ne répondant plus aux besoins actuels de la consommation, un nouveau forage fut entrepris tout récemment. Ce dernier situé à une trentaine de mètres au Sud du premier forage, a révélé à l'examen des terrains traversés, l'existence d'une perturbation profonde considérable dans la succession des couches. En effet, si la coupe stratigraphique du premier forage peut se schématiser ainsi :

		de	à
Quaternaire et Pliocène		0	71,70 m
Miocène	Helvétien	71,70	97
	Aquitanien-Burdigalien	97	128,50
I. Oligocène	Stampien	128,50	302,40
	Sannoisien ?	302,40	312

(*) Séance du 10 mai 1954.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 503.

celle du second se résume de la façon suivante :

	Quaternaire et Pliocène	de 0	à 70	m
Miocène	Helvétien	70	113	
	Aquitanien-Burdigalien	113	190	
II. Oligocène	Stampien	190	328,50	

Il ressort immédiatement de la comparaison des deux successions que le toit du Stampien rencontré dans le premier forage à la profondeur de 128,50 m, n'a été atteint lors du fonçage du second puits qu'à la profondeur de 190 m. Cette dénivellation importante (supérieure à 60 m) a pour conséquence directe l'épaississement de la série miocène; la puissance de l'Aquitanien-Burdigalien augmente de 45,50 m, celle de l'Helvétien, de 16 m.

Les faciès d'une manière générale sont comparables d'un forage à l'autre. La correspondance des niveaux est particulièrement nette pour le *Stampien* et l'*Helvétien* représentés respectivement par un calcaire zoogène (nombreux Bryozoaires et Foraminifères) grossier et récifal, recristallisé, et un calcaire à Bryozoaires très détritiques. L'*Aquitanien-Burdigalien* seul, présente quelques modifications; les couches tout en conservant des traits communs (abondance de glauconie, richesse en Foraminifères) sont essentiellement argileuses dans l'ancien forage, et par contre alternativement argileuses et sableuses dans le récent. Chez ce dernier, la base de l'étage est marquée par un conglomérat de transgression typique, et les niveaux sableux renferment également de nombreux éléments siliceux, grossiers et roulés (cailloutis, graviers, etc.).

Il résulte de toutes ces observations, qu'entre les deux forages du Porge, s'allonge une faille responsable du rejet supérieur à 60 m, relevé au toit du Stampien, d'orientation probable Nord-Ouest-Sud-Est, parallèle à la direction générale des axes tectoniques aquitains. Cette faille post-oligocène et anté-miocène a dû probablement rejouer quelque peu pendant le début du Miocène, comme le suggèrent les alternances de faciès de la base de l'Aquitanien-Burdigalien et la légère dénivellation de la limite supérieure de cet étage.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge et la position tectonique des Schistes lustrés de Corse.* Note de MM. **Jean-Paul Bloch** et **Pierre Routhier**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des observations récentes de deux confrères hollandais [1], [2], nous incitent à réexaminer la question de l'âge des Schistes lustrés corses. Ces

(1) L. Ritsema, *Thèse*, van Gorcum et Cie, Amsterdam, 1952, p. 57.

(2) T. de Booy, *Thèse*, van Gorcum et Cie, Amsterdam, 1954, p. 20, 55 et 58.

auteurs estiment que, dans les régions de Corte et de Santa Lucia, près de Francardo, on peut voir une transition entre l'Éocène autochtone et les Schistes lustrés. Dans leur esprit, il s'agit d'un *passage transversal* par rapport à l'allongement de la nappe des Schistes lustrés. En 1945, les observations inédites de l'un de nous (P. R.) suggéraient l'idée d'un *passage longitudinal* possible des Schistes lustrés à des terrains autochtones ou parautochtones réputés éocènes. Dans le travail récent d'un des auteurs (J. P. B.) (3), cette idée a été mise à l'épreuve.

Les deux formations distinguées sur la feuille au 80 000e de Bastelica sous les noms d' « étage de l'Abatesco » et d' « étage grésoschisteux de Solaro » ne peuvent être séparées. Cet ensemble peut être qualifié de « formation schisto-gréseuse du Fium'Orbo ». De plus, il existe un passage longitudinal graduel entre cette formation et les Schistes lustrés de l'Insecca.

Au Nord de Lugo-di-Nazza, des grès et même des conglomérats, s'intriuquent avec des schistes lustrés typiques, caractérisés par la prédominance de matériel calcaire. A Lugo-di-Nazza les schistes présentent encore souvent l'aspect satiné des séricitoschistes lustrés mais les bancs de marbre bleuté sont rares. Plus au Sud, à Poggio-di-Nazza, les bancs gréseux prennent de l'importance mais on rencontre encore des lits de calschistes bleuté. Une pincée sédimentaire dans la pointe sud du massif ophiolitique de l'Insecca (Albareto) montre des grès interdigités avec des schistes lustrés typiques.

Plus loin au Sud, vers Prunelli, la série est presque entièrement gréseuse, moins finement et moins régulièrement litée, mais on voit encore des niveaux calcaires peu épais. Les conglomérats de Piediventosa et de Piediquarcio s'y intercalent. Enfin, sur la route de Solaro à la mairon forestière de Tova, dans des arkoses et conglomérats, souvent à ciment calcaire, nous avons trouvé des Nummulites, signalées par Maury en un autre point proche de Solaro.

Tout donne l'impression d'un passage de faciès assez progressif, depuis l'Insecca jusqu'à la région de Sari-di-Portovecchio, avec décroissance des calcaires purs et croissance des apports détritiques lorsque l'on se dirige vers le sud. A ce gradient sédimentaire se superpose un gradient de métamorphisme décroissant vers le Sud.

Les ophiolites avec radiolarites ne sont pas confinés aux schistes lustrés typiques. Un pointement en est visible sur la rivière Varagno, au Sud-Est de Poggio, dans une région très gréseuse. Il n'est pas accompagné de schistes lustrés (4).

Une étude tectonique préliminaire, depuis Lugo jusqu'à Sari, ne nous a révélé aucun accident majeur venant interrompre la continuité longitudinale des structures. Il n'existe aucun indice, cartographique ou autre, de transgressivité d'une formation sur une autre.

---

(3) J. P. BLOCH, *Diplôme d'études supérieures*, *Fac. Sc.*, Paris, 1953, dactylographié.

(4) Contrairement à l'interprétation de A. PILGER, *Abh. Ges. Wiss. Göttingen*, *Math. Phys. Kl.*, 111, h. 19, *voir* planche I.

Ainsi nous devrions revenir à l'opinion d'E. Maury ([5]) : « il est à peu près certain... que les schistes lustrés se continuent vers le Sud par les terrains éocènes de la région du Fium'Orbo ».

Doit-on cependant conclure que les schistes lustrés sont intégralement ou en majeure partie d'âge éocène? Nullement, car il peut s'agir de parties différentes, et d'âges différents, d'une même formation très compréhensive. On pourrait concevoir le passage de la zone des schistes lustrés à une zone littorale gréseuse sur un relèvement du fond granitique, avec mouvement transgressif vers le Sud. Au fur et à mesure que les schistes lustrés se seraient soulevés sans sortir des eaux, la mer serait étendue sur ce haut fond méridional; de telle sorte qu'en allant vers le Sud on rencontrerait des terrains plus récents qu'à Lugo.

Une grande partie, sinon même la totalité des schistes lustrés proprement dits, pourrait donc alors être encore considérée comme d'âge mésozoïque. Ainsi, le problème de l'âge des schistes lustrés ne se présente pas tout à fait sous le même jour suivant qu'on l'aborde par le Sud ou par le Nord. Au Sud, on est plutôt incliné à adopter un âge récent, peut-être éocène *pro-parte*. Au Nord, on a avancé, pour les « schistes bastiais », des arguments en faveur d'un âge antérieur à la fin du Crétacé ([6]), peut-être même en grande partie triasique ([7]) (*cf.* Gyroporelles de Patrimonio?, d'ailleurs jamais retrouvées). L'analogie lithologique avec les schistes lustrés ne doit pas non plus prendre force d'argument chronologique.

Conséquences tectoniques. — S'il y a bien passage longitudinal d'une partie des Schistes lustrés à une formation autochtone, que celle-ci soit en tout ou partie éocène, cela s'oppose à tout charriage d'envergure pour les Schistes lustrés méridionaux. Mais cela n'implique pas que tous les Schistes lustrés et ophiolites corses soient quasiment en place. Dans le Sud nous serions en présence d'une *aile* presque en place sur un tréfonds granitique, alors que dans les parties plus septentrionales (exemple : Corte) les Schistes lustrés peuvent comporter des masses glissées d'assez loin.

Par cette voie on supprimerait la notion de « racine » strictement localisée et l'on serait amené à envisager des mouvements différentiels plus ou moins amples à l'intérieur de l'empilement des Schistes lustrés.

([5]) *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 1919, p. 41.

([6]) J. Laporte, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1954, (à paraître).

([7]) G. Denizot, *Revue Scientifique*, n° 3316, Paris, 1952, p. 110.

L'âge triasique des Schistes lustrés, vieille idée alpine, est, dans les Alpes, fondée sur des données fausses et à rejeter complètement (communication personnelle de F. Ellenberger).

GÉOLOGIE. — *Esquisse de stratigraphie du Quaternaire du Sénégal et de la Mauritanie du Sud.* Note de MM. **Jean Dubois** et **Jean Tricart**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La proximité de la mer permet, grâce aux oscillations glacioeustatiques, de tenter une corrélation entre les dépôts quaternaires de cette région et le Quaternaire européen. Les méthodes géomorphologiques, pédologiques et lithologiques sont à la base de cet essai de stratigraphie.

Le Quaternaire du Sénégal et de la Mauritanie méridionale, bien que peu étudié, mérite de devenir classique car la proximité de la mer et l'existence de terrasses fossilifères facilitent sa subdivision et sa datation.

a. La succession stratigraphique :

1° Le Tertiaire supérieur (continental terminal) (1). Au moins jusqu'à 20 km de Méderdra (Trarza), il est continental, avec un faciès de nappe d'épandage semiaride : sables, grès ferrugineux roux ou bariolés, cailloutis (quartz, quartzites, jaspes cambriennes). Les apports sont en partie lointains : régions de Kayes, Bakel, Aleg. Le long du Sénégal, le sommet de la série est grossier (graviers). Dans le Ferlo, la série parfois entièrement argileuse, atteint 40 m de puissance. Ailleurs, sables et grès ferrugineux dominent.

2° La cuirasse ferrugineuse, qui recouvre le Continental Terminal dans le Ferlo et aux abords du Sénégal mais qui manque dans l'Ouest du Trarza, (région de Méderdra), est en partie allogène. Le long du Sénégal elle contient des concrétions parfois remaniées et usées, cimentées ou non, des graviers de quartz, de jaspes et autres roches résistantes. C'est une formation d'épandage, colluviale ou alluviale suivant les endroits. Entre Richard-Toll et Dagana elle domine en terrasse le Sénégal.

3° Les Sables dunaires roses, épais parfois de 40-50 m, mais dont la couleur s'atténue à partir de 2 m de profondeur. Couvrant presque tout le Trarza, ils se suivent, superposés à la cuirasse, dans le Ferlo et atteignent le Siné-Saloum. Ils représentent un ancien erg avec gouds alignés du Nord-Nord-Est au Sud-Sud-Ouest, à l'Ouest, puis tournant à l'Est-Nord-Est — Ouest-Sud-Ouest dans le Ferlo et vers Podor.

4° Une formation de plage marine, très constante depuis le Sud de Saint Louis jusqu'aux environs de Nouakchott au moins. Entre les cotes + 2 et + 5, elle pénètre en golfes dans les dunes rouges. La faune subactuelle, est très riche en *Arca senilis*, mais plus de 50 autres espèces y ont déterminées (2). Sur le Sénégal, une terasse sableuse à rares graviers située à 2-3 m au dessus du niveau des crues (Bokhol, amont de Dagana), semble lui correspondre.

5° Une nouvelle série de sables éoliens, alimentée par le remaniement des précédents, de couleur jaune; occupe les gouds des dunes rouges et la région littorale.

6° Une basse plage marine, à la cote +1 à +1,5, apparaît à Sor, au Marigot des Maringouins, à l'Agouéchichit. Proche du littoral actuel (0,5 à 3 km), elle est formée d'*Arca senilis* rongées par les Cliones, brisées et ferruginisées. C'est un dépôt de transgression typique, reprenant des coquilles ayant longtemps séjourné sous l'eau et indiquant

(1) A. Gorodiski, *Bull. Serv. Mines A. O. F.*, 1952; R. Furon, *Géologie de l'Afrique*, Payot, Paris, 1950. R. Mauny; *Études Sénégalaises* n° 1, 1949.

(2) Déterminations de MM. Marche-Marchat et Nicklès.

une mer plus violente que de nos jours. A cette plage semblent correspondre des levées alluviales du Sénégal, insubmersibles et rongées actuellement par les méandres.

7° Plusieurs récurrences éolienne récentes, bien observables le long du littoral, où des dunes sablo-limoneuses jaune-gris recouvrent la plage de + 1 à + 1,5 m.

b. Essai de datation. — Les deux principales formations dunaires datent de périodes de régression marine : les creux des dunes descendent en dessous du niveau de la mer ou du Sénégal actuel, comblés de dépôts plus récents. On doit donc les rapporter à des périodes d'extension glaciaire généralisée.

On aurait de la sorte le cadre chronologique suivant :

Mio-Pliocène. — Continental Terminal, régime d'épandages du genre de celui de la cuvette nigérienne. A la fin de cette période (Villafranchien ?), le transport de graviers de 2-4 cm implique un régime fortement contrasté, semi-aride. Un paléo-Sénégal drainait déjà la région de Bakel, grossi d'eaux provenant des environs d'Aleg.

Quaternaire Ancien. — Cuirasses ferrugineuses, en nombre variable, plus discontinues dans le Sud. Les concrétions ferrugineuses formées sur la nappe d'épandage mio-pliocène se durcissent par suite d'un abaissement de la nappe phréatique (régression ?) et sont remaniées ([3]) en partie par des écoulements en nappe (delta du Sénégal). A aucun moment, le niveau marin ne semble avoir été beaucoup plus élevé que maintenant, sauf déformations locales (zone volcanique du Cap Vert). Peut-être une partie des sables intercalés dans le Trarza entre le Continental Terminal et les dunes rouges est-elle à rapporter à cette période ? Au Nord-Nord-Est du lac Rkiz, des calcaires d'eau douce azoïque à gravillons ferrugineux épars, entaillés avant le dépôt des formations à *Arca senilis* la représentent ([4]).

Régression pré-Eemienne. — Importante phase éolienne avec extension des dépôts d'erg d'une dizaine de degrés vers le Sud (dunes rouges).

Eemien. — Plage de + 2 à + 5 m à *Arca senilis* et dépôts de sel de n'Terert (Trarza occidental). Les dunes s'émoussent. A leur surface, là où l'eau percole aisément, se forme un paléosol rose caractéristique, impliquant une saison humide plus accentuée que maintenant.

Régression grimaldienne. — Une entaille fluviatile dissèque les plages à *Arca senilis* et entaille les dunes rouges de part et d'autre de la vallée du Sénégal, puis des phénomènes éoliens atténués construisent des dunes confuses dans les gouds de l'erg pré-eemien et dans la vallée du Sénégal.

Post-grimaldien. — Plage dunkerquienne de + 1 à + 1,5 ([5]) : levées

---

([3]) J. Aubert, *Desert Research*, Jérusalem, 1952, p. 392-399.

([4]) Découverte de J. Maymard, rapport inédit.

([5]) A. Guilcher et J. P. Nicolas, *Bull. du C. O. E. C.* 1954, (sous presse). J. Tricart, *Rev. de Géomorphologie Dynamique*, 5, 1954 (sous presse).

subactuelles du Sénégal, basse terrasse au Nord de Rosso et le long de la piste de Keur Macène. Ensuite, une récurrence éolienne importante (dunes limoneuses), suivie par des oscillations confuses dans lesquelles l'érosion anthropique semble prédominante.

La coïncidence générale de cette succession avec celle qu'a observée de Heinzelin au Congo belge (6) ne peut s'expliquer que par la prépondérance des influences climatiques, d'où la possibilité d'établir une stratigraphie générale du Quaternaire de la zone sahélienne fondée sur la combinaison des méthodes géomorphologiques, pédologiques et lithologiques.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action réciproque et interspécifique des substances toxiques radiculaires*. Note (*) de M. **Gabriel Deleuil**, transmise par M. Louis Emberger.

Poursuivant mes recherches sur les sécrétions toxiques radiculaires, mon attention a été retenue par quelques espèces dont la répartition à l'intérieur de microgroupements du littoral Sud du Massif de la Nerthe à l'Ouest de Marseille est fort curieuse. Il s'agit d'*Allium Chamæmoly*, *Hyoseris scabra* et *Bellis annua*. Ces trois espèces, ainsi que quelques autres fort rares en Provence (une forme de *Diplotaxis viminea*, *Romulea Columnæ*, *Merendera filifolia*), occupent des sortes de « tonsures » de 2 à 4 m² isolées les unes des autres à l'intérieur de l'association à *Brachypodium ramosum*.

Nous avons constaté les faits suivants :

1° On peut trouver groupées ensemble (dans un cercle de 20 cm de rayon) les trois espèces : *Allium Chamæmoly*, *Hyoseris scabra*, *Bellis annua*.

2° On peut trouver groupés deux à deux : *Allium Chamæmoly*, *Bellis annua* d'une part, et *Bellis annua*, *Hyoseris scabra* d'autre part.

3° On ne trouve *jamais* groupés seuls *Allium Chamæmoly* et *Hyoseris scabra*.

Recherchant si cette curieuse répartition pouvait être expliquée par des substances toxiques radiculaires, j'ai fait les expériences suivantes :

1° Dans une terrine contenant une plantation d'*Allium Chamæmoly* (la terre employée dans toutes les expériences est de la terre de jardin stérilisée). On sème des graines d'*Hyoseris scabra*. On constate que ces dernières germent normalement, mais que les plantules auxquelles elles donnent naissance dépérissent et meurent.

Les mêmes résultats sont obtenus, si, au lieu d'opérer en présence

(6) J. de Heinzelin, *Mémoires I. N. E. A. C*, Bruxelles, 2, 1953.

(*) Séance du 24 mai 1954.

d'*Allium Chamæmoly*, on arrose un semis pur d'*Hyoseris scabra* avec l'eau de lessivage de la rhizosphère de l'*Allium*, alors qu'un lot témoin arrosé à l'eau ordinaire se développe normalement. *Allium Chamæmoly* sécrète donc une substance toxique qui détruit les plantules d'*Hyoseris scabra.*

2° Dans une terrine contenant une plantation d'*Allium Chamæmoly*, on sème des graines de *Bellis annua.* La Pâquerette germe et, après une période de vie difficile, prend le dessus. Lorsque les plantules de ces dernières ont un certain développement, on ajoute des graines d'*Hyoseris scabra.* On constate que les plantules de la Composée se développent normalement. Les trois espèces vivent ensemble sans s'incommoder mutuellement.

On peut donc dire que, dans les conditions de l'expérience, *Hyoseris scabra* a pu se développer et vivre en présence d'*Allium Chamæmoly*, grâce à *Bellis annua.*

3° Dans une terrine contenant une plantation d'*Allium Chamæmoly*, on sème des graines d'*Hyoseris scabra.* Si on arrose régulièrement le tout avec l'eau de lessivage de la rhizosphère de *Bellis annua*, on observe des phénomènes différents suivant que *Bellis annua* aura été récoltée dans le voisinage immédiat d'*Allium Chamæmoly* ou en l'absence de cette espèce. Dans ce dernier cas, l'eau de lessivage est sans effet; les plantules d'*Hyoseris scabra* meurent comme dans l'expérience n° 1. Par contre, lorsque *Bellis annua* s'est développée en présence d'*Allium Chamæmoly*, l'eau de lessivage de sa rhizosphère permet le complet développement des plantules d'*Hyoseris scabra.*

4° On sème des graines de *Bellis annua* dans une terrine dans laquelle se sont développés au préalable des pieds d'*Allium Chamæmoly* et arrachés après leur complet développement. L'eau de lessivage de la rhizosphère des individus de *Bellis annua* ainsi développés a les mêmes propriétés vis-à-vis des plantules d'*Hyoseris scabra* que celle obtenue avec *Bellis annua* cohabitant avec *Allium Chamæmoly.*

Nous interprétons ces observations et expériences de la manière suivante : *Bellis annua* a produit une substance antitoxique neutralisante élaborée sous l'influence des substances sécrétées par *Allium Chamæmoly.* Au début, *Bellis annua* éprouve une certaine sensibilité aux poisons émis par *Allium Chamæmoly*, mais très rapidement l'espèce réagit et produit, à son tour, une « antitoxine » capable de neutraliser complètement l'action toxique d'*Allium Chamæmoly*, faisant ainsi bénéficier *Hyoseris scabra* de son propre système de défense.

Ces observations font penser au mécanisme toxine-antitoxine bien connu des bactériologistes; le parallélisme est très étroit : *Bellis annua* élabore une substance anti-*Allium Chamæmoly* qui rend *Hyoseris scabra* insensible au poison sécrété par l'ail, comme le Cheval fabrique l'antitoxine diphtérique qui guérit ou protège l'Homme de l'attaque diphtérique.

GÉNÉTIQUE. — *Observations sur un hybride trispécifique de céréales.* Note de Mlle **Bernadette Salvat**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Un hybride artificiel a été obtenu à la Station Centrale de Génétique de Versailles, entre des lignées d'*Ægilops ventricosa* × *Triticum Timopheevi*$_2$, en sixième génération, d'une part, et diverses variétés de *Tr. vulgare*, d'autre part. La F_2 est actuellement en cours d'étude.

L'hybride intergénérique *Ægilotricum Ventricopheevi* résultant du croisement artificiel entre céréales tétraploïdes : *Ægilops ventricosa* Tausch ($2n = 28$) et *Triticum Timopheevi* Zhuk ($2n = 28$), recroisé par *Tr. Timopheevi* a été obtenu par M. Simonet et a déjà fait l'objet d'une précédente Note (¹). Celui-ci en a conduit la sélection notamment à l'égard de la fertilité, jusqu'en sixième génération, la stabilité chromosomique étant alors considérée comme pratiquement effective et correspondant à $2n = 42$. Le *Ventricopheevi* ainsi réalisé est donc un blé hexaploïde synthétique contenant, en partie, les génômes C, M^v d'*A. ventricosa*, espèce résistante au piétin (²) (*Cercosporella herpotrichoïdes* Fron) et les génômes A, G, ce dernier (G) caractéristique de *Tr. Timopheevi* étant source d'immunité aux races de rouille noire les plus répandues ainsi qu'à d'autres parasites.

Sous l'angle cytologique il paraissait intéressant d'associer le génôme M^v particulier à *A. ventricosa* à ceux de *Tr. vulgare* (A, B, C) par l'intermédiaire de l'*A. ventricopheevi* qui, par ailleurs, doit encore acquérir, au point de vue agronomique, tout un ensemble de caractères facteurs de l'utilisation et du rendement. Aussi, au Centre de Recherches Agronomiques de Versailles avons-nous essayé de le croiser par *Triticum vulgare*; ce sont les premiers résultats de nos recherches qui font l'objet de la présente Note.

Les probabilités d'aboutir à une très forte stérilité s'avéraient évidentes en fonction de la constitution génômique des parents envisagés; par ailleurs, l'état réceptif du stigmate étant moins apparent que chez le Blé tendre, il a été nécessaire d'une part d'effectuer un très grand nombre de croisements, d'autre part d'échelonner dans le temps les fécondations, ce qui a permis d'obtenir un certain nombre de grains hybrides et de plantes F_1.

Le *Ventricopheevi* (♀) croisé par les variétés (♂) de *Triticum vulgare* : *Thatcher*, *Bröns*, *Marival*, *Extra Kolben II*, *Magdalena*, *Pondus* et *Fylgia*, a donné respectivement : 4, 3, 4, 11, 6, 18 et 62 grains.

Les taux de germination des grains F_1, déterminés en boîtes de Pétri avant le semis, s'élevaient de 33 à 100 % atteignant en moyenne 85,6 %.

(¹) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1417.

(²) R. Sprague, *J. Agr. Res.*, 53, 9, 1936, p. 659-669 et tests de J. Poncet et A. Vincent à Versailles.

La transmission de quelques caractéristiques a été notée pour l'un des croisements et sera publiée ultérieurement. On peut remarquer en F_1, par rapport au parent *Ventricopheevi*, une diminution de la fragilité de la paille et des articulations à la base de la tige, de la rigidité des glumes, de la longueur des barbes, une augmentation dans la hauteur de la paille.

Il convient cependant d'observer que, dans l'ensemble de la F_1, une certaine variation existe, notamment en ce qui concerne d'une part la longueur des crêtes au sommet de l'épi atteignant parfois les dimensions de véritables barbes, d'autre part certaines tendances à la speltoïdie telles que la présence de bourrelets fortement lignifiés soudant les épillets au rachis, la fragilité partielle de celui-ci notamment chez les descendants d'*Extra Kolben II*. La sélection devra ultérieurement éliminer ces inconvénients d'ordre pratique, la recherche de la stabilité chromosomique et de la fertilité ont été les premiers objectifs poursuivis.

Les observations cytologiques faites par M. Simonet sur la F_1 *Ventricopheevi* × *Magdalena I* ont révélé à la méiose, à côté de quelques bivalents (6-12), de nombreuses anomalies, notamment la présence d'univalents (9-23), de trivalents (0-4), de tétravalents (0-1) et d'un pentavalent dans une cellule ([3]).

Par ailleurs, malgré la très forte stérilité des plantes F_1 présentant très fréquemment, en grand nombre, des anomalies florales telles que : dessèchement précoce des anthères et des stigmates, un certain nombre de grains F_2 ont été obtenus : en autofécondations 34 grains sur 445 épis; en fécondations libres 598 grains sur 1 493 épis et en recroisements 29 grains sur 58 épis.

Lorsqu'une meilleure fertilité aura été acquise, la pratique des autofécondations sera multipliée. Au préalable, la méthode consistant à opérer de nombreux recroisements par le parent récurrent sera poursuivie dans les générations ultérieures en vue d'obtenir un géniteur synthétique alliant les caractéristiques agronomiques de *Triticum vulgare* à l'immunité de *Timopheevi* à l'égard d'un grand nombre de maladies économiquement importantes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'identification des anthocyannes des raisins.* Note de MM. **Jean Ribéreau-Gayon** et **Pascal Ribéreau-Gayon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons décrit dans une précédente publication des méthodes chromatographiques permettant la séparation des différentes anthocyannes constituant la matière colorante des raisins : l'ensemble des colorants rouges des raisins

(3) Examens effectués sur 30 cellules.

des cépages français ou hybrides étudiés donnent, après hydrolyse chlorhydrique, cinq aglucones ou anthocyanols qui sont : *malvidol*, *pétunidol*, *delphinidol*, *cyanidol* et *pœnidol*. La publication précédente ne donne aucune indication sur leur forme effective (aglucone, mono ou diglucoside, leucoanthocyanne) dans le raisin.

Nous envisageons ici l'identification des substances séparées par les méthodes précédentes. Nous avons d'abord recherché pour chacune la nature de l'aglucone (par la méthode de Bate-Smith) et étudié le spectre d'absorption dans le visible. En outre, des renseignements très utiles ont été fournis par la comparaison des Rf avec ceux de produits purs, cyanoside et malvoside notamment, également par l'examen de la fluorescence (le malvoside possède une fluorescence rose caractéristique), enfin par l'application des relations établies expérimentalement par Bate-Smith et Westall (¹) qui ont étudié la variation des Rf des anthocyannes en fonction de la variation de leur structure chimique. Il resterait sans doute à vérifier directement par des méthodes chimiques les structures de ces substances que les méthodes précédentes rendent très probables. Les résultats que nous avons obtenus, en mettant en œuvre ces divers moyens d'identification, sont rassemblés dans le tableau suivant :

Structures.		Noms.	Cépages français. (%).	Cépages hybrides. (%).
		Cyanidol.		
Aglucone.	Améthylé.......	Cyanidol	Leucodérivé incolore et probablement traces à l'état coloré	
	Monométhylé...	Pœnidol	Faible quantité à l'état de leucodérivé incolore	
Monoglucoside.	Améthylé.......	–	–	–
	Monométhylé...	–	10	–
		Delphinidol.		
Aglucone.	Améthylé.......	Delphinidol	Non identifiés avec certitude, probablement faibles quantités	
	Monométhylé...	Pétunidol		
	Diméthylé......	Malvidol		
Monoglucoside.	Améthylé.......	–	10	7
	Monométhylé...	–	10	4
	Diméthylé......	Œnoside	50	4
Diglucoside	Améthylé.......	Delphoside	–	25
	Monométhylé...	Pétunoside	traces	20
	Diméthylé......	Malvoside	5	30

Les pourcentages indiqués sont de simples appréciations visuelles des taux de chaque substance par rapport à la totalité de la matière colorante. Nous

(¹) *Biochem. et Biophys. Acta*, 4, 1950, p. 427.

serons certainement amenés à les préciser. On obtiendra des estimations plus précises en évaluant l'intensité des spots par photométrie.

Nous avons ainsi identifié 85 % environ de la totalité des colorants rouges des raisins de chacun des deux types étudiés. Il reste encore des substances inconnues, deux dans le cas des cépages français, quatre dans celui des cépages hybrides; ces substances ont en général des Rf assez élevés; il n'est pas impossible qu'elles soient des aglucones.

Nous n'avons pas trouvé de dérivés du cyanidol parmi les anthocyannes des raisins. Nous pensons qu'il existe à l'état de leucodérivé incolore; ceci a d'ailleurs été signalé par Robinson (²). La faible quantité de poenidol trouvée dans la matière colorante des hybrides est certainement due également à un leucodérivé, lequel pourrait exister aussi dans les cépages français. Par contre, la plus grande partie de cet anthocyanol trouvé dans les cépages français s'explique par la présence de monoglucoside du poenidol.

D'après ces résultats, la matière colorante des hybrides n'est nullement caractérisée par la prédominance d'un dérivé monométhylé du delphinidol, comme on l'admet généralement depuis Willstätter (³), (⁴), mais par le fait que les anthocyanosides qui la constituent sont essentiellement des diglucosides. Rappelons que Willstätter, comme tous les chimistes organiciens qui ont étudié cette question, a utilisé pour faire ces caractérisations des cristaux préparés à partir de la matière colorante des raisins, sur lesquels il a déterminé l'indice de méthoxyle. L'application de cette méthode suppose que la matière colorante des raisins est constituée par une seule substance; or, il est loin d'en être ainsi. D'autre part, les chiffres trouvés par Willstätter sont assez différents des chiffres théoriques pour les anthocyanosides attribués aux raisins.

Il est possible par les résultats exposés ici d'expliquer pourquoi les chimistes qui ont fait des dosages de méthoxyles ont toujours trouvé des indices plus faibles pour les cépages hybrides que pour les cépages français. Ce n'est nullement parce qu'un dérivé monométhylé prédomine dans les premiers, mais pour deux autres raisons :

1° Dans la matière colorante des hybrides le pourcentage, non seulement du dérivé, monométhylé, mais aussi du dérivé améthylé est beaucoup plus élevé que pour celle des cépages français.

2° Alors que les anthocyanosides des cépages français sont essentiellement des monoglucosides, ceux des cépages hybrides sont surtout des diglucosides. La présence d'une molécule de glucose supplémentaire, augmente considérablement le poids de la molécule d'anthocyanoside et diminue par conséquent le pourcentage de méthoxyles.

(²) *Biochem J.*, 1934, p. 206.

(³) WILLSTÄTTER et ZOLLINGER, *Lieb. Chim. Ann.*, 408, 1915, p. 83.

(⁴) SUDARIO, *Ann. dell Speriment. Agr.*, 7, 1953, p. 157.

En conclusion, la méthode chromatographique a permis de mettre en évidence des différences importantes dans la nature des colorants des raisins des cépages différents; ce résultat est d'autant plus important que pour la première fois, semble-t-il, on arrive à saisir d'une manière simple des différences chimiques nettes dans la nature même des constituants des raisins de cépages différents.

EMBRYOGÉNIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence du fonctionnement du pronéphros sur la morphogenèse de l'uretère primaire, chez l'embryon de Grenouille.* Note de M. **Roger Cambar**, présentée par M. Maurice Caullery.

Chez la Grenouille, l'ablation du pronéphros est suivie de la désorganisation de l'uretère primaire situé du côté de l'opération. On observe en peu de temps la disparition totale du conduit dans la région dianéphrétique (entre pro- et mésonéphros), Cambar, 1948. D'autre part, l'interruption de l'uretère primaire (par section ou ablation partielle) a la même influence désorganisatrice sur la partie du conduit située en arrière de l'opération. La permanence de la forme de l'uretère primaire est donc sous la dépendance d'une « excitation fonctionnelle » entretenue, d'origine pronéphrétique.

Peut-on attribuer à ce facteur fonctionnel une influence sur le développement de l'uretère primaire ? Le présent travail apporte une réponse expérimentale affirmative chez la Grenouille agile (*Rana dalmatina* Bon.).

Technique. — A un stade très précoce la pronéphrectomie ne peut être pratiquée avec une précision suffisante. Il est, en effet, difficile de séparer avec netteté l'ébauche pronéphrétique et le blastème urétéral, étroitement accolés et même partiellement superposés. Nous avons préféré priver d'eau le très jeune embryon afin de supprimer ou, au moins, considérablement affaiblir toute filtration pronéphrétique.

La gangue est enlevée autour de l'embryon (jeune neurula). Celui-ci ne reste entouré que du chorion, appliqué contre le germe, encore sphérique à ce stade. Le chorion renfermant l'embryon est séché par plusieurs contacts avec du papier buvard. Il est aussitôt immergé sous une mince couche d'huile de paraffine (Nujol) ([1]).

Résultats. — Dans ces conditions, la vitesse et les modalités du développement sont à peu près normales jusqu'à l'éclosion. Néanmoins, les embryons privés d'eau sont plus petits que les témoins et à peu près totalement immobiles. Les battements du cœur sont lents et difficiles, ainsi

([1]) Technique déjà utilisée avec succès pour la culture d'embryons d'insectes (Haget, *Bull. Biol.*, 87, 1953).

qu'en témoigne la circulation du sang dans les branchies externes. Après le stade de l'éclosion le développement est progressivement arrêté et les têtards meurent 2 à 3 jours plus tard. Bien avant l'éclosion, le développement de l'uretère primaire est normalement terminé chez les témoins.

Sur coupes, le glomus, le pronéphros ainsi que la partie antérieure de l'uretère primaire ont un aspect normal. Le fonctionnement du pronéphros paraît donc n'avoir pas été perturbé. En fait, la privation expérimentale d'eau n'est pas totale, car l'embryon est initialement hydraté et, en outre, utilise l'eau produite par le métabolisme. Mais cet apport endogène reste faible et n'altère pas la valeur de l'expérience. En effet, si l'uretère primaire antérieur est normal, sa structure est progressivement modifiée en direction postérieure. Le calibre et la lumière du conduit deviennent plus faibles. Enfin, la lumière disparaît et la structure tubulaire elle-même n'est plus reconnaissable. Les quelques cellules urétérales (deux à quatre sur coupes transversales) ne peuvent plus être distinguées des tissus voisins qu'avec difficulté et incertitude. Environ le quart postérieur du conduit est ainsi inorganisé. Chez quelques rares embryons, un uretère primaire est développé jusqu'au diverticule cloacal, auquel il aboutit normalement. Ce développement exceptionnel est toujours unilatéral. La lumière de la partie postérieure du conduit est alors beaucoup plus petite et le nombre des cellules moins important que chez les têtards témoins.

On pourrait objecter que les conditions expérimentales altèrent ou retardent les processus généraux de la morphogenèse. Les faits décrits concernant l'uretère primaire perdraient alors toute signification particulière. Nous avons comparé la taille ainsi que le degré de différenciation de divers organes (portions du tube digestif, œil, etc.) chez des embryons témoins, ou privés d'eau. Jusqu'au stade de l'éclosion, nous n'avons pas observé de différences notables. L'organogenèse incomplète de l'uretère primaire est donc bien provoquée, dans nos expériences, par l'insuffisance quantitative de la filtration pronéphrétique, conséquence de la privation d'eau.

L'apparition, le développement et la conservation de la structure tubulaire de l'uretère primaire dépendent donc d'un même facteur fonctionnel : la filtration de liquide par le pronéphros. Le « pattern » définitif de l'uretère primaire n'est atteint qu'au moment où et pendant que le canal est pleinement fonctionnel. Ces résultats peuvent être étendus aux structures néphrétiques en général, le liquide excrété exerçant une action génératrice et conservatrice de leur forme.

Ainsi apparaissent clairement les liens étroits, et le plus souvent nécessaires, existant entre la fonction et la forme des constituants néphrétiques successifs du têtard : pronéphros, uretère primaire et mésonéphros.

NUTRITION. — *Étude de l'activité vitaminique* B_{12} *de la sauce de poisson vietnamienne « Nuoc-mam »*. Note (*) de M. **André Vialard-Goudou**, Mlle **Suzanne Lambin**, M. **Albert German** et Mlle **Jeanne Brigeau**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'activité vitaminique B_{12} de divers « Nuoc-mam » d'origine vietnamienne équivaut à celle de 25 à 200 μg/l, de vitamine B_{12}.

Dans ses recherches sur le condiment vietnamien à base de poisson, dénommé « Nuoc-mam » l'un de nous a établi, précédemment, la nature des produits issus du métabolisme de bactéries anaérobies ([1]), ([2]), ([3]), dont certains ([4]) sont responsables de l'odeur *sui generis* de ce condiment. Ces recherches l'ont conduit à envisager l'existence d'une certaine activité vitaminique B_{12} dans le Nuoc-mam.

Nous rapportons ici les résultats d'essais poursuivis dans le but de déceler et, éventuellement, de titrer cette activité.

Pendant ce travail, nous avons eu connaissance des recherches de Jansen et coll. sur l'activité vitaminique B_{12} d'un produit demi-solide assez voisin, le « Trassi » consommé en Indonésie et qui provient de la fermentation des poissons ou des crevettes ([5]).

Nous avons dosé l'activité vitaminique B_{12} de 12 échantillons de « Nuoc-mam » de provenances et fabrications diverses, mais tous d'origine vietnamienne.

La technique adoptée était la technique de dosage microbiologique décrite par R. R. Burkholder ([6]), utilisant un mutant d'*Escherichia coli* exigeant en vitamine B_{12} (souche B. D. Davis and A. E. S. Mingioli 113 — 3) ([7]). Les produits étudiés étaient ajoutés, à doses croissantes, au milieu de culture liquide. Afin d'assurer la protection de leur éventuelle activité vitaminique B_{12} au cours de la stérilisation du milieu, nous avons remplacé le thioglycolate de sodium, par du cyanure de potassium (1 μg de CNK par centimètre cube de milieu). Après ensemencement, les séries de tubes étaient mises à incuber à + 28° C, en culture non agitée, pendant 18 h. La lecture de l'opacité des

(*) Séance du 17 mai 1954.

([1]) A. Vialard-Goudou, *Rev. Méd. Franç. d'Ext. Orient.*, 20, 1942, p. 853.

([2]) A. Vialard-Goudou, *Rev. Méd. Franç. d'Ext. Orient.*, 20, 1942, p. 960.

([3]) A. Vialard-Goudou, *Rev. Méd. Franç. d'Ext. Orient.*, 21, 1943, p. 879.

([4]) Nguyen-an-cu et A. Vialard-Goudou, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2128.

([5]) B. C. P. Jansen, A. C. van der Linden, B. S. Aussen et J. D. Jansen, *Gaz. Méd. Franç.*, 60, 1953, n° 1, p. 33.

([6]) *Science*, 114, 1951, p. 459.

([7]) *J. Bact.*, 60, 1950, p. 17.

cultures (à l'électrophotomètre de Meunier) était interprétée par comparaison avec celle de cultures témoins additionnées de concentrations connues et croissantes de vitamine B_{12}.

1° Les dilutions nécessaires aux essais ont permis d'abaisser *la concentration finale en sel* à une valeur maximale de 0,1 mg/cm³ de milieu d'essai, concentration n'influençant pas le résultat des dosages.

2° *La forte teneur en méthionine* de ces produits pouvait nuire à l'exactitude des résultats, en raison de la sensibilité à cet acide aminé de la souche d'*E. coli* utilisée. Nous avons donc effectué des dosages avant et après hydrolyse alcaline des Nuoc-mam, hydrolyse qui détruit la vitamine B_{12} mais respecte intégralement la méthionine. Nous avons pu constater ainsi que la teneur en méthionine du Nuoc-mam (1,3 à 2,6 mg/cm³ selon les échantillons), si elle ne dépasse pas 25 000 fois le taux de vitamine B_{12}, n'empêche pas l'interprétation du dosage. Les résultats ont été contrôlés en déterminant l'activité des échantillons, comparativement par la technique ci-dessus indiquée et selon la technique, plus délicate, de L. D. Wright et coll. ([8]) modifiée ([9]), qui utilise non pas *E. coli*, mais *Lactobacillus leichmannii* ATCC 4797, germe exigeant en vitamine B_{12}, et dont la croissance n'est pas modifiée par la présence de méthionine.

3° Nous avons en outre vérifié l'absence, dans le Nuoc-mam, de substances susceptibles d'inhiber la croissance d'*Escherichia coli* en présence de vitamine B_{12} et d'abaisser le titre vitaminique de ce produit.

L'étude des divers échantillons examinés nous a fourni les résultats groupés dans le tableau suivant :

Origine.	Azote. total (g/l).	Azote. organique (g/l).	Activité vitaminique B_{12} (μg/l).
Phanthiet..........	20	16,7	40
»	18,6	15,4	35
»	16,8	11,8	60
Binhthuan.........	16,8	12,9	70
Ninhthuan.........	16	10,1	70
Phuquoc...........	15,7	10,9	30
Phanthiet..........	15,4	10,5	40
Tanan.............	15,3	9,3	200
Binhthuan.........	13,7	12,62	21
Muiné.............	13,2	10,35	25
Phanthiet..........	13	10,5	40
«	12	8,3	50

([8]) L. D. WRIGHT, H. R. SKEGGS et J. W. HUFF, *J. Biol. Chem.*, 175, 1748, p. 475. ; L. D. WRIGHT, H. R. SKEGGS, J. W. HUFF et D. K. BOSSHARDT, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 1459.

([9]) S. LAMBIN, A. GERMAN et J. BRIGEAU, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 1229.

Tous ces Nuoc-mam, à l'exception de l'échantillon Tanan provenant de poissons d'eau douce, sont obtenus à partir de poissons de mer.

Ainsi cette étude nous permet d'affirmer la présence d'une activité vitaminique B_{12} dans le Nuoc-mam ; elle équivaut à celle de 25 à 200 μg de vitamine B_{12} par litre. Il n'y a aucune relation entre cette activité et la teneur en azote total ou organique des Nuoc-mam.

Il est permis enfin de supposer que cette sauce, condiment de consommation courante, apporte un appoint important de vitamine B_{12}, indispensable à la ration alimentaire du Vietnamien.

BIOLOGIE DES INSECTES. — *Variabilité de la durée des périodes d'entrée en diapause chez le Doryphore* Leptinotarsa decemlineata *Say*. (*Coléop. Chrysom.*) Note de MM. **Pierre Grison** et **Jean-René Le Berre**, présentée par M. Émile Roubaud.

Nous rappelons dans une publication récente ([1]) que le réenfouissement dans le sol des imagos de *L. decemlineata*, quelques jours après leur émergence postnymphale, caractérise le début d'une assez longue période de suspension évolutive. En définissant cette diapause ([2]), nous indiquions les limites d'action des facteurs externes qui ne peuvent intervenir que par leurs effets sur les processus métaboliques de quelque nature qu'ils soient (endocrines, nutritionels, etc.) dont l'organisme de l'Insecte est le siège et qui peuvent se manifester tardivement comme E. Roubaud l'a précisément montré ([3]).

A. D. Lees ([4]) a brièvement inventorié les nombreux processus de diapause décrits chez les Insectes, et, en examinant la *dépendance relative* de la diapause avec les facteurs externes, a indiqué que « ces phénomènes impliquent le déclenchement d'un mécanisme physiologique approprié pour interrompre le rythme normal de la croissance ».

De Wilde, sans exclure l'hypothèse d'un processus endocrinien de la diapause imaginale chez le Doryphore, a envisagé l'intervention des facteurs externes et cherché à déterminer ceux d'entre eux susceptibles d'inhiber l'entrée en diapause de cet Insecte. Après avoir constaté, comme l'un de nous ([5]), que la température optimum constante de 25° C était inefficace pour obtenir ce résultat, de Wilde a fait alors intervenir simultanément, et avec succès, une photopériode supérieure à 16 h et une

---

([1]) P. Grison et J. R. Le Berre, *C. R. Acad. Agric.*, séance du 24 mars 1954.

([2]) P. Grison, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 342.

([3]) E. Roubaud, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 56, 1922, p. 455.

([4]) A. D. Lees, *Science Progress*, n° 152, 1950, p. 735.

([5]) P. Grison, *VIIIe Congrès Int. Ent.*, Stockolm, 1948.

température de 25° C, *agissant pendant toute la durée de l'ontogénèse de l'Insecte* ([6]).

En tenant compte de ces constatations, nous avons été amenés à établir certaines corrélations entre le rôle éventuel des facteurs climatiques qui contrôlent le développement normal des Doryphores dans la nature, et la variabilité de la durée des périodes précédant l'enfouissement estival des imagos. Mais ces corrélations, qui portent sur les observations faites ces cinq dernières années ([1]) sont établies assez empiriquement : les températures sont représentées par les moyennes des maxima enregistrés sous abri à 2 m du sol, et la durée de la photopériode par l'intervalle de temps qui sépare les heures du lever et du coucher du soleil; par ailleurs, les périodes évolutives sont évaluées en considérant les dates d'apparition de chaque stade de développement du Doryphore dans la nature.

Dans une première comparaison, nous avons retenu les cas des années 1950 et 1952 pendant lesquelles les conditions thermiques sont sensiblement identiques et optimales (24 à 25° C) durant les périodes d'évolution embryonnaire, larvaire et nymphale, puis d'activité postnymphale des imagos. Mais, en 1952, pour le contrôle expérimental de l'enfouissement, effectué tardivement, nous avons utilisé des insectes dont le développement embryonnaire et larvaire se plaçait entre les 2-28 juillet et la période d'activité postnymphale du 5 août au 2 septembre 1952; cette dernière se situait alors au moment où la durée théorique d'éclairement se trouvait déjà réduite à une moyenne de 13 h 15 mn par jour. Dans ce cas, nous avons constaté un très court délai d'entrée en diapause de la majorité des individus (7 jours pour 50 % des Insectes en expérience) dont la totalité s'enfouissait en 29 jours.

En 1950 au contraire, le développement embryonnaire et larvaire a eu lieu entre les 3 juin et 4 juillet; en conséquence la période d'activité postnymphale (du 10 juillet au 3 septembre) s'est déroulée sous une durée d'éclairement moyenne de 15 h 45 mn par jour : le délai d'entrée en diapause est alors très long (21 jours pour 50 % d'insectes entrés en terre)

Si l'on peut songer à mettre en cause la durée de la photopériode subie par les imagos, la comparaison des cas des années 1949 et 1953 nous incite à envisager, de plus, les conditions thermiques sous lesquelles a eu lieu l'évolution embryonnaire et larvaire. En effet, les adultes mis en expérience en 1949 et en 1953 provenaient d'œufs et de larves dont le développement s'était produit respectivement entre les 18 juin et 13 juillet d'une part et entre les 20 juin et 27 juillet d'autre part, c'est-à-dire sous des durées d'éclairement très voisines (16 h en 1949 et 15 h 30 mn en 1953.) Par contre, la température montrait de notables différences, puisqu'il

([6]) J. DE WILDE, *Symposium de Physiol.*, Sheffield, mai 1953.

était noté 25°,5 en 1949 contre 21° C en 1953. D'autre part, pendant les périodes d'activité postnymphale, les températures maxima moyennes étaient de 28° C, pour une durée théorique d'éclairement de 15 h en 1949 et, parallèlement, il était constaté en 1953 : 27° C et 14 h. L'observation expérimentale montrait qu'en 1953 l'enfouissement s'opérait avec rapidité (7 jours pour 50 % d'Insectes enfouis en terre, et 23 jours pour la totalité) tandis qu'en 1949 l'entrée en estivation des insectes s'échelonnait sur 47 jours.

Sans prétendre donner une explication de phénomènes dont la complexité est largement reconnue et qui sont essentiellement de nature physiologique, il nous a semblé intéressant de placer les observations faites dans la nature dans le cadre de l'interprétation expérimentale actuelle, au moins en ce qui concerne un petit nombre de facteurs mesurables.

En résumé, les imagos de *L. decemlineata* semblent manifester, après leur mue imaginale, une aptitude à l'enfouissement d'autant plus grande que leur évolution embryonnaire et larvaire a été plus tardive ou plus lente, et que leur activité postnymphale a été également plus tardive en saison.

Dans la nature, on expliquerait ainsi, sans exclure des potentialités génétiques différentes chez les individus ([7]), la plus grande proportion d'insectes donnant naissance à une seconde génération, lorsque la première a été plus précoce.

BIOLOGIE DES INSECTES. — *Identification de l'origine spécifique du sang ingéré par les insectes hématophages, à l'aide des hémagglutinines.* Note de MM. **André Eyquem**, **Alexis Grjebine** et **Jean Fine**, présentée par M. Émile Roubaud.

Il est possible, en utilisant des immunsérums agglutinants, de faire le diagnostic de l'origine spécifique du sang ingéré par les insectes hématophages.
La réaction d'hémagglutination est facile à réaliser sur les globules ingérés depuis moins de 12 heures.

L'identification du sang ingéré par les insectes hématophages permet à l'épidémiologiste d'établir le caractère anthropophile ou zoophile des insectes examinés et de déterminer l'existence ou non d'un écran animal protecteur pour l'Homme.

Jusqu'à maintenant, cette identification était réalisée à l'aide de la réaction de précipitation, mais on sait que celle-ci a une sensibilité moindre que la réaction d'hémagglutination. Ayant constaté que l'intégrité morphologique des hématites ingérées par des Culicides persistait pendant plusieurs heures,

([7]) P. Grison, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 342.

nous avons décidé d'appliquer la réaction d'hémagglutination à l'identification de l'origine spécifique du sang ingéré par les insectes et de préciser les limites de sensibilité de cette méthode.

Les moustiques de nos expériences provenaient de l'Insectarium de l'Institut Pasteur de Paris. Ils appartenaient aux espèces *Aëdes ægypti* (Linné), *Anopheles stephensi* (Liton), *Anopheles maculipennis* var. *atroparvus* (van Thiel) et ont été gorgés, au cours de différentes expériences et suivant les cas, de sang d'Homme ou de Mammifères divers : Singes, Bœuf, Cobaye, Lapin, Souris. Pour effectuer l'identification du sang, les moustiques gorgés sont disséqués et l'estomac, après extirpation, est vidé de son contenu sanguin dans une grosse goutte d'eau physiologique. On dissocie les amas de globules et l'on réalise une suspension du sang à environ 1 pour 200. On obtient ainsi, pour un moustique, une quantité de suspension suffisante pour effectuer très facilement 5 à 10 réactions d'agglutination.

Ces réactions peuvent se faire soit sur une lame de verre, ce qui permet la lecture microscopique à l'objectif 6, soit en tube à hémolyse ou en tube pour microréaction d'agglutination. On peut aussi réaliser l'agglutination sur du carton bristol blanc, mais, dans ce cas, il est préférable d'utiliser une suspension plus concentrée de globules rouges. La réaction d'agglutination est réalisée en mettant en contact une goutte de suspension avec une goutte de différents anti sérums. Sur lame, le résultat est lu après quelques minutes de contact. Dans le cas où la réaction est réalisée en tube, on peut pratiquer une centrifugation pendant 3 mn à 1 000 tours et un contrôle microscopique après prélèvement avec une pipette Pasteur.

L'examen de moustiques ayant ingéré du sang humain du groupe A, nous a montré que les hématies gardent leur intégrité morphologique et antigénique pendant plus de 12 h. Au bout de ce temps, les globules rouges sont encore très facilement agglutinables à l'aide de sérum anti-A ou d'immunsérum de lapin-antiglobules rouges humains. L'agglutinabilité étudiée en comparant le titre du sérum vis-à-vis de globules rouges frais non ingérés et vis-à-vis de globules rouges ingérés ne met en évidence qu'une différence de deux dilutions dans le titre du sérum. Il n'y a pas de modifications non spécifiques des globules rouges dans les 12 h qui suivent l'ingestion, ni de transformation non spécifique d'origine enzymatique.

Pour la détermination spécifique, il est indispensable d'utiliser des sérums agglutinants de titre élevé. Le sang humain peut être diagnostiqué à l'aide de sérums de lapin antihomme ou de chèvre antihomme; mais il faut noter que dans certaines conditions ces sérums peuvent aussi agglutiner les globules rouges de cheval, de bœuf ou de singe, du fait des communautés antigéniques. Il convient donc d'utiliser des sérums dont les hémagglutinines non spécifiques ont été *absorbées*, après contacts successifs avec des culots de globules rouges de bœuf et de cheval, par exemple.

Nous avons, dans un premier temps, étudié plus spécialement l'agglutination des hématies ingérées, à l'aide des immun-sérums suivants : bœuf, chèvre, cheval, cobaye, lapin, singe-antiglobules rouges humains, puis ultérieurement, cheval, cobaye, lapin, mouton-antiglobules rouges de bœuf; cheval, chèvre, lapin-antiglobules rouges de mouton, et enfin, âne, chèvre, bœuf, lapin-antiglobules rouges de cheval.

Nous avons remarqué que si l'on utilise de nombreux sérums, même non absorbés, on peut déterminer néanmoins la spécificité des hématies étudiées mais en effectuant un plus grand nombre de réactions. En effet, dans le cas de sang étudié à l'aide de sérums antihumains, on obtient une agglutination avec tous les antisérums correspondants. Il faut noter que certains animaux zoologiquement ou plutôt immunologiquement proches de l'Homme, le Chimpanzé par exemple, peuvent aussi donner des résultats analogues, mais on ne saurait confondre du sang humain avec du sang de cheval, de bœuf ou de rat.

Au point de vue pratique, la méthode conviendra surtout pour différencier les grands groupes zoologiques c'est-à-dire Équidés, Bovidés, Capridés, Ovidés, Rongeurs, Singes et Homme. Dans le cas où l'on désire établir un diagnostic plus précis, on pourra être amené à préparer des antisérums entre espèces très voisines.

L'utilisation des hémagglutinines nous paraît donc pouvoir rendre de grands services dans les enquêtes épidémiologiques, au cours des endémies tropicales dont les vecteurs sont des insectes hématophages. Cette méthode est toute indiquée dans le cas où les insectes sont étudiables dans les 8 à 10 h qui suivent leur repas de sang.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'influence de la température sur les phases du développement post-embryonnaire des* Lumbricidæ *homodynames*. Note de M. **Jean Michon**, présentée par M. Maurice Caullery.

J'ai établi précédemment ([1]) et ([2]) pour les *Lumbricidæ* sans diapause [auxquels j'applique le qualificatif d'homodynames employé par Roubaud ([3]) pour les Insectes], les caractéristiques du développement post-embryonnaire effectué à la température optimum, maintenue constante à l'étuve. Je fais connaître maintenant les résultats enregistrés sur des élevages réalisés à différentes températures, toutes choses égales par ailleurs, concernant la croissance globale en fonction du temps dans ses rapports avec l'évolution morphologique et physiologique.

([1]) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 924.
([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2347.
([3]) *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 964.

Quelle que soit la température, dans la limite où elle permet au développement de s'accomplir dans sa totalité, le graphique log poids/temps obtenu permet de distinguer les mêmes phases caractéristiques que j'ai mises en évidence et définies dans le développement type, liées à l'évolution de l'appareil génital, et homologues chez les diverses formes. Le fait est général pour *Eisenia fœtida* Sav., *Lumbricus herculeus* Sav., *L. castaneus* Sav., *L. rubellus* Hoffm., *Dendrobaena subrubicunda* Eisen, *Eiseniella tetraedra* Sav. *f. typica*.

Il y a lieu de considérer à part *Eis. fœtida* à cause de son optimum spécial (28°). La température de 32° agissant sur des jeunes dès la sortie du cocon, inhibe leur développement et l'évolution de leurs caractères sexuels, tant primaires que secondaires, tandis qu'appliquée à des individus âgés d'un mois au minimum, après croissance à 28°, elle permet l'achèvement du développement avec ses caractères essentiels. A 35°, la survie des jeunes à la naissance n'est que de quelques jours. Les animaux élevés au préalable à 28° ne peuvent poursuivre leur développement.

Celui-ci est possible au-dessous de l'optimum dans une marge de température plus grande s'étendant jusqu'à 15°. J'ai comparé la croissance dans la phase pré-clitellaire à deux températures distantes de 10° (28° et 18°) et j'ai trouvé pour elle un coefficient de température égal à 1,3 donc inférieur à celui qui caractérise les réactions chimiques, obéissant à la loi de Van t'Hoff. La phase clitellaire est complètement transformée : le taux de croissance est triplé, la durée est diminuée sensiblement de moitié. La durée de la période d'activité génitale (85 jours au lieu de 152) et le nombre des cocons déposés (80 en moyenne par couple au lieu de 155) se trouvent diminués de moitié. La longévité se trouve augmentée de 45 jours. Le transfert de 18 à 28° ou vice versa est immédiatement suivi d'un changement d'allure du développement qui s'accomplit désormais avec les caractéristiques de la seconde température.

En ce qui concerne les autres *Lumbricidæ* homodynames cités plus haut, à optimum très différent (18°), leur développement est encore possible jusqu'à 25°, mais défectueux, avec des alignements de points irréguliers dans le graphique log poids/temps et une mortalité assez élevée. Les taux et les durées des phases sont plus faibles, les poids d'acquisition du clitellum et les poids maxima des adultes, abaissés.

Les températures inférieures à l'optimum sont aussi mieux supportées. A 10° environ au-dessous, le développement garde la même allure générale mais se situe à un niveau toujours inférieur. Les coefficients de température, calculés pour la croissance pendant la phase pré-clitellaire, sont encore inférieurs à ceux que feraient prévoir la loi de Van t'Hoff. Le plus élevé (1,7) s'applique à l'espèce de beaucoup la plus grosse, *Lumbricus herculeus* Sav., dont la croissance est particulièrement modifiée. Pour elle seule, la durée

de la phase clitellaire, donc de l'activité génitale, est raccourcie. La phase de décroissance subit chez *Eiseniella tetraedra* Sav. *f. typica*, comme à l'optimum, le dédoublement caractéristique qui introduit cinq phases au lieu de quatre dans le développement de cette espèce, considérée comme primitive. La longévité est accrue pour toutes les espèces étudiées.

Ainsi le développement post-embryonnaire des *Lumbricidæ* est influencé par la température. Il existe un optimum, ou « température préférée » ou « preferendum » selon Fry ([4]), qui est beaucoup plus élevé pour *E. fœtida* (28°) que pour tous les autres *Lumbricidæ* (18°) et qui se trouve toujours plus près de la température limite supérieure que de l'inférieure. L'écart entre les deux extrêmes thermiques est du même ordre de grandeur, mais se situe à des niveaux différents pour la première espèce (15 à 32°) et pour toutes les autres (8 à 25°). Au-dessus de l'optimum, les phases sont moins nettes et la mortalité assez élevée. Au-dessous, les phases typiques sont bien conservées, mais les normes sont modifiées : la rapidité de la croissance est fonction de la température, d'une manière qui se rapproche de la règle de Van t'Hoff. La durée des phases, en général allongée, et la longévité, toujours accrue, sont également fonction de la température. Les poids caractéristiques aux interphases sont toujours abaissés quand la température est plus basse. Il semble y avoir une relation entre un retard survenant à un moment donné du développement et l'augmentation de sa durée totale. L'intensité de la décroissance dans la phase ultime de la vie, est moins grande à température plus basse. Les transferts d'une température à une autre en cours de développement montrent encore la très grande sensibilité des *Lumbricidæ* à un facteur externe important, la plasticité de ces organismes et leur remarquable faculté d'adaptation.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'affinage des fromages à pâte molle du type Camembert.* Note de MM. **Jean Jacquet** et **Jean Lenoir**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les auteurs qui traitent de l'affinage des fromages indiquent soit des taux d'hydrolyse très poussés ([1]), ([2]) soit des résultats non concordants ([3]), ([4]). Il nous a paru intéressant de reprendre cette question avec des techniques nouvelles ([5]), ([6]).

([4]) *Univ. Toronto St. Biol. sér.*, n° 55, 1947, p. 5.

([1]) L. Lindet et R. Amman, *Le lait, la crème et les fromages*, 1 vol., p. 280-281.
([2]) C. Brioux et E. Jouis, *Ann. Falsif. et Fraudes*, 1935, p. 535-537.
([3]) J. Pien et Mlle Maurice, *Ann. Falsif. et Fraudes*, 1938, p. 136-142.
([4]) D. Florentin, *Ann. Falsif. et Fraudes*, 1939, p. 80-85.
([5]) Söncke-Knudsen et Overdy, *Kong. Vet. og Land. Aarskr*, 1942, Copenhague.
([6]) M. T. Mogensen, *Medd. fran Statens Mejeri. Forsök.*, 1947, n° 21.

Sur de nombreux Camemberts de Normandie maturés à point, nous avons constaté qu'il restait encore environ 70 % de l'azote à l'état protéique. Il est rare que ce taux soit plus faible.

Camemberts fabriqués le 13-1-1954.

Formes de l'azote.	2 jours. (1).	2 jours. (2).	10 jours. (1).	10 jours. (2).	18 jours. (1).	18 jours. (2).	23 jours. (1).	23 jours. (2).	31 jours. (1).	31 jours. (2).
Caséine	91,3	–	90,55	–	82,65	–	77,55	–	72,55	–
Azote soluble.	8,7	–	9,45	–	17,35	–	22,45	–	27,45	–
Protéoses....	2,8	31,8	2,4	25,6	4,85	28	6,5	28,9	5,5	20,1
Peptones....	4,15	47,75	3,55	37,4	3,8	22	5,45	24,2	5,55	20,25
Oligo-peptides ..	1,2	13,65	2,65	28,05	3,2	30	5,25	23,45	7,6	27,6
Acides aminés libres	0,55	6,8	0,85	8,9	1,4	8	2,1	9,4	2,25	8,25
Ammoniaque.	0	0	0	0	2,1	12	3,15	14,05	6,55	23,8

Camemberts très âgés (plus de deux mois).

Formes de l'azote.	N° 1. (1).	N° 1. (2).	N° 2. (1).	N° 2. (2).
Caséine	50	–	50	–
Azote soluble..................	50	–	50	–
Protéoses......................	8,8	17,6	8,65	17,3
Peptones......................	8	16	7,75	15,5
Oligopeptides..................	14,1	28,2	14,95	29,9
Acides aminés libres............	3,7	7,4	3,65	7,3
Ammoniaque	0,58	30,8	1,5	30

(1) Pour 100 de l'azote total.

(2) Pour 100 de l'azote soluble.

Lorsque les formes solubles atteignent 50 % de l'azote, le produit est nettement surmaturé et d'un goût très désagréable. Au delà, il s'agit de phénomènes déjà putréfactifs.

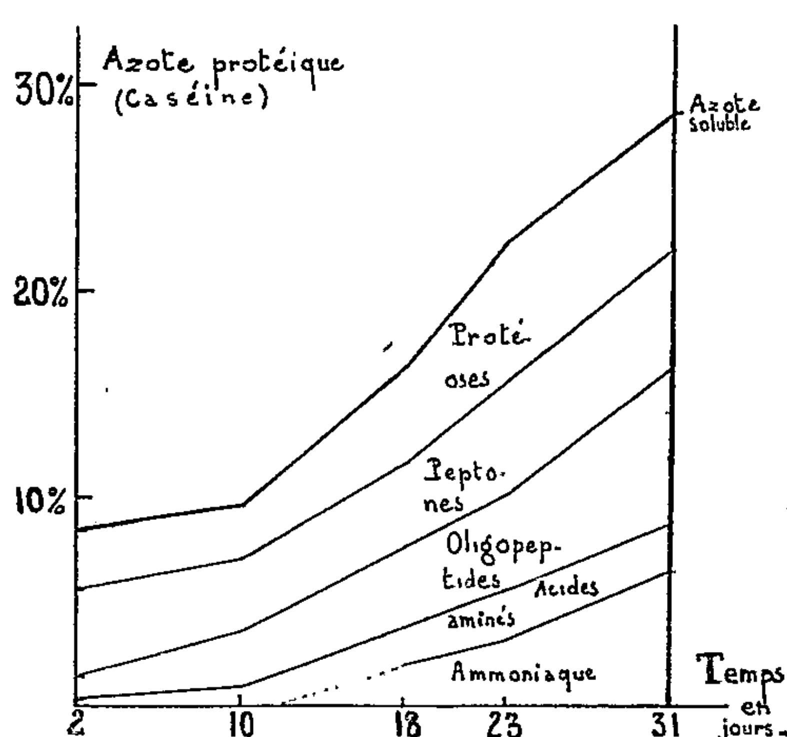
Nous avons également suivi la caséolyse progressive d'échantillons de même fabrication. Nos résultats sont particulièrement démonstratifs comparés aux proportions obtenues sur deux fromages fabriqués ensemble mais beaucoup trop âgés, tout à fait inconsommables le jour de l'analyse.

Notons l'existence, dès la fin du moulage, d'une proportion nette d'azote soluble, formé de protéoses, peptones et oligopeptides. C'est le résultat, semble-t-il, de l'action de la « présure » commerciale douée d'une certaine

activité d'hydrolyse, bien mise en évidence par E. Porcher ([7]), confirmée souvent, et qui pourrait d'ailleurs être due à une fraction pepsique entraînée au cours de l'extraction diastasique.

Les acides aminés libres ne paraissent pas plus abondants que dans le lait. L'ammoniaque est absent.

Du 2e au 10e jour, l'azote soluble augmente peu, mais présente une variation interne par augmentation des oligopeptides aux dépens des autres formes. C'est la continuation de l'hydrolyse ménagée précédente qui coïncide avec la croissance vite arrêtée des levures et *Geotrichum* et le début de pousse du *Penicillium candidum.*



Entre le 10e et le 18e jour, la caséolyse devient nette et croît jusqu'à la fin : l'azote soluble augmente sans cesse, et, aussi, régulièrement depuis la fabrication, mais lentement, les oligopeptides et l'azote aminé libre. Le taux de protéoses et peptones subit quelques variations, selon la vitesse relative; d'une part, de leur formation à partir de la caséine, d'autre part de leur scission en formes plus simples.

L'ammoniaque apparaît entre le 10e et le 18e jour; son taux ne cesse de croître ensuite.

Quand le produit est à point, cet élément forme près du quart de l'azote soluble. Son importance est donc plus grande que celle de l'azote aminé, contrairement au classement de Florentin. Cette hydrolyse microbienne, centripète, est produite par l'association de quelques champignons levuriformes, de ferments lactiques, du *Penicillium* et surtout des germes protéolytiques de surface spécialement des micrococoques, qui ont fait l'objet d'une Note antérieure ([8]).

([7]) Le lait au point de vue colloïdal. *Thèse. Le lait*, 1929, p. 149.

([8]) J. JACQUET et Mme L. STEEG, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 767.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Le rôle de la dyssymétrie dans les lésions du sympathique terminal.* Note de M. **Roger Coujard**, présentée par M. Christian Champy.

Ayant dépouillé un nombre suffisant d'expériences (plus d'une centaine) de destruction unilatérale des ganglions sympathiques terminaux ou de groupes de fibres sympathiques terminales, nous avons pu mettre en évidence quelques règles curieuses :

Au début, la nécessité de comparer à l'étage du ganglion le côté sain et le côté détruit nous avait amené à faire surtout des destructions asymétriques, et nous avons dit qu'elles aboutissaient à une asymétrie des organes influencés à cet étage.

Constatant que de telles lésions avaient des conséquences trophiques à grande distance, sur des organes situés à des étages très éloignés, nous avons été frappé du fait qu'à ces étages éloignés, les lésions tendaient à se bilatéraliser, d'autant plus, semble-t-il, que l'on s'éloigne de l'étage lésé (très régulièrement par exemple dans la relation à peu près constante entre le ganglion pelvien et les sous-maxillaires, et réciproquement).

Il est certain qu'à chaque étage, il y a des fibres croisées, mais elles sont peu abondantes.

Une question se posait : la transmission de l'effet à grande distance est-il dû à ce que les prolongements des cellules détruites traversaient tangentiellement tout l'organisme par le réseau sympathique terminal, ou bien un étage ganglionnaire exerce-t-il sur l'autre une action trophique importante amenant s'il est lésé, une altération des cellules des autres étages ?

Cette dernière hypothèse (qui ne saurait exclure l'autre) est, en tous cas, vérifiée par l'étude histologique des ganglions situés aux étages où l'on observe des lésions « à distance ». Les cellules des ganglions y sont modifiées, soit atrésiées ou vacuolaires (ganglion génital après lésion du sympathique sous-maxillaire), soit, parfois, hypertrophiées (certaines lésions du tube digestif ou de la sous-maxillaire, hypertrophie suivie parfois de dégénérescence dans ce dernier cas), sans que nous sachions encore si ces hypertrophies sont primaires ou secondaires.

Or, dans l'espoir d'augmenter les lésions à distance, nous avons fait, d'autre part, des lésions symétriques. Le résultat a été tout à fait opposé à ce que l'on aurait pu imaginer : les effets à distance ont été atténués, ou souvent nuls, alors qu'ils étaient tout à fait réguliers et importants après des lésions dyssymétriques (c'est ce que nous avons vu avec Maillet pour le rein par exemple). A la réflexion, c'est assez conforme à des faits connus; on n'observe guère de tels troubles après des ablations chirur-

gicales, généralement symétriques, enlevant les ganglions (hystérectomie par exemple).

Ce paradoxe a certainement besoin d'explication et nous ne pouvons, pour le moment, que proposer une hypothèse : chaque ganglion terminal envoie, par le réseau sympathique, des fibres à l'étage suivant, les unes directes, les autres croisées. Si l'on admet que ces fibres n'ont pas la même action trophique sur les cellules des autres étages, on comprend que l'équilibre des cellules est beaucoup plus troublé par une lésion unilatérale qui change les proportions des deux actions.

On comprend aussi la bilatéralisation de l'action à mesure que l'on s'éloigne de l'étage lésé, puisque les deux ganglions se trouvent déséquilibrés.

Ce n'est qu'une hypothèse (¹) de travail mais elle paraît assez explicative des faits.

En tous cas, le rôle de la dyssymétrie des lésions est un fait expérimental.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Réactions sérologiques et allergiques chez l'Homme vis-à-vis d'un antigène du groupe de la psittacose et d'antigènes isolés, dans la Province du Kivu (Congo Belge).* Note de MM. **Paul Giroud** et **Jean Jadin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans la Province du Kivu, au Congo Belge, des réactions positives vis-à-vis d'un antigène du groupe de la psittacose et d'antigènes isolés sont constatées chez des sujets présentant des exanthèmes, des réactions méningées ou même des encéphalo-myocardites.

En Afrique Équatoriale Française (Oubangui et Tchad), on avait déjà mis en évidence des réactions positives chez l'Homme avec un antigène du groupe de la psittacose. Il s'agissait de sérums provenant soit de cas sporadiques, soit de sujets ayant survécu à une épidémie.

Les constatations que nous rapportons maintenant ont trait à des cas sporadiques et à trois épidémies. Chez ces sujets il a été isolé, comme nous l'avons rapporté précédemment, des souches d'un agent virulent du groupe de la psittacose (¹).

La première épidémie datait de mai-juin 1953; elle concernait un pensionnat de jeunes filles Africaines à Burale et fut signalée par le Docteur Mertens de l'Hôpital du Fond Social du Kivu à Walungu. Il y eut 45 malades sur 75 enfants et seulement trois ou quatre fois des symptômes pulmo-

(¹) Il n'en subsiste pas moins que certaines actions bilatérales sont catastrophiques. La double orchidopexie, chez l'impubère notamment, provoque très fréquemment la mort de l'animal à bref délai, sans que nous puissions actuellement en expliquer les causes directes.

(¹) P. Giroud et J. Jadin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2039.

naires à type de pneumonie. On constatait généralement une température très élevée à 40-41° C, s'accompagnant de céphalée, de maux de gorge, de points de côté, de douleurs dans la région précordiale. Il n'y avait généralement pas de toux, jamais d'éruption ni d'escarre d'inoculation. Les Religieuses du Couvent insistaient sur la fréquence des phénomènes syncopaux. Certaines malades avaient eu trois ou quatre syncopes. Sans traitement, la maladie évoluait en une quinzaine de jours. La pénicilline s'est avérée sans action, tandis qu'il y avait régression des symptômes avec la chloromycétine ou l'auréomycine. Deux de ces jeunes filles firent une rechute au bout de 15 jours. Les sérums de tous ces sujets réagissaient à l'antigène boutonneux en micro-agglutination. Les symptômes constatés étaient bien éloignés de ceux de la fièvre boutonneuse classique. Aussi, six de ces sérums furent testés vis-à-vis d'un antigène de psittacose comme l'un de nous l'avait fait antérieurement pour d'autres sérums ([2]). Ils se montrèrent fortement positifs en fixation du complément (F. Roger et N. Dartois).

Six mois après leur infection, deux sujets sur cinq avaient encore des fixations fortement positives vis-à-vis du même antigène ou une micro-agglutination positive. A ce moment là, des réactions allergiques faites sur 34 de ces Africaines montrèrent 29 réactions considérables. 0,1 cm^3 d'antigène type psittacose souche pulmonaire T 13, provoquait une réaction de plus de 3 cm de diamètre et le plissement montrait un épaississement considérable du derme.

Des réactions allergiques faites avec le même antigène sur 19 travailleurs Africains du Laboratoire Médical de Bukavu, donnèrent 16 réactions totalement négatives et 3 légèrement positives. Il s'agissait, dans deux cas au moins, de sujets prélevant les parasites des rongeurs sauvages. D'autre part, 15 jeunes infirmiers Africains, stagiaires à l'Hôpital des Congolais, avaient des réactions complètement négatives.

En même temps que sévissait l'épidémie de Burale, le Docteur Legrand, de la Fondation Médicale de l'Université de Louvain au Congo Belge, observait à Itara (Katana) une épidémie de même type mais évoluant dans un village Africain situé sur une colline, au milieu d'une bananeraie où deux jeunes filles et deux enfants succombèrent en 48 h. Les sérums des sujets malades agglutinaient l'antigène boutonneux et 11 des habitants sur 20 testés six mois après réagissaient allergiquement à l'antigène de la psittacose.

D'autre part, nous avons été amenés à suivre, en mars-avril 1954, une dizaine de sujets vivant dans deux chambrées (chambrées n°s 1 et 5) de la prison de Bukavu. Il s'agissait d'Africains adultes travaillant pendant

([2]) P. Giroud, P. Le Gac, F. Roger et N. Dartois, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1576.

la journée dans les parcelles de la ville. Il y eut deux morts et la symptomatologie observée allait de la simple réaction méningée à la méningo-encéphalo-myocardite avec péricardite, avec ou sans abolition complète des réflexes. Ceux que nous avons pu suivre présentaient une réaction positive à 1/80 en micro-agglutination avec l'antigène T 13. D'autres ne réagissaient qu'au 1/20. Au cours de leur convalescence, ils présentaient une réaction allergique très positive. Ces mêmes réactions faites dans la chambrée n° 1 étaient positives 12 fois sur 22, tandis que dans la chambrée n° 5, 5 sur 26 étaient positives. C'est dans la chambrée n° 1 qu'il y avait eu le plus de cas apparents.

D'autre part, dans la population européenne, des cas sporadiques d'affections allant de l'exanthème simple à la réaction méningée, réagissaient aussi en fixation et en micro-agglutination aux mêmes antigènes.

A 16 h l'Académie se formé en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section d'Astronomie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Ernest Esclangon* :

En première ligne	M. LUCIEN D'AZAMBUJA.
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*	MM. FERNAND BALDET. ANDRÉ COUDER.
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*	MM. DANIEL CHALONGE. JEAN COULOMB. NICOLAS STOYKO.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 20 m.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 5 avril 1954.)

Note présentée le même jour de Mlle *Tosiko Yuasa,* Mme *Jeanne Laberrigue-Frolow* et M. *Louis Feuvrais,* Sur la désintégration du $^{204}_{81}Tl$:

Page 1502, 13e ligne, *au lieu de* 4 ± 5 %, *lire* 4 ± 1,5 %.

(*Comptes rendus* du 26 avril 1954.)

Note présentée le même jour, de MM. *Gabriel Bertrand* et *Didier Bertrand*, Sur la teneur en rubidium des Cafés :

Pages 1684 et 1685, 2e ligne du tableau, *au lieu de* Cendres (g/kg), *lire* Cendres (g %).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 9 JUIN 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Cas limites d'équations $f(x, y, z, p, q; m) = 0$.*

Note de M. GEORGES BOULIGAND.

Dans cette Note des recherches antérieures (¹) sur une équation $f(x, y, z, p, q; m) = 0$ où f, pour m infiniment petit, tend vers $(y-p)^2 + q^2$ sont reprises avec recours comparés à deux méthodes. Grâce à ce double processus, une solution *construite*, en des cas très larges, vient confirmer le résultat général obtenu en raisonnant par l'absurde (²).

1. J'ai déjà signalé l'intérêt de substituer à une $F(x, y, z, p, q) = 0$ un système (S) :

$$p = A(x, y, z, u), \qquad q = B(x, y, z, u) \quad (^3)$$

en imposant à la fonction u de x, y, z d'être solution de l'équation

$$\Omega = A_u \frac{\partial u}{\partial y} - B_u \frac{\partial u}{\partial x} + (BA_u - AB_u) \frac{\partial u}{\partial z} + A_y - B_x + BA_z - AB_z = 0.$$

Le problème de Cauchy pour $F = 0$ et pour la courbe lieu du point $x(v)$, $y(v)$, $z(v)$ se ramène au problème de Cauchy pour $\Omega = 0$ et la courbe K lieu du point $x(v)$, $y(v)$, $z(v)$, $u(v)$ en déterminant $u(v)$ par la condition

$$(\tau) \qquad A[x(v), y(v), z(v), u]\, x'(v) + B[x(v), y(v), z(v), u]\, y'(v) = z'(v),$$

donnant localement $u(v)$ à titre univoque, sous la réserve $A_u x'(v) + B_u y'(v) \neq 0$.

Moyennant la non-annulation, dans le champ efficace, de

$$\theta = A_y - B_x + BA_z - AB_z \text{ (condition } \theta),$$

ce nouveau problème de Cauchy donne une variété bidimensionnelle ($\mathcal{V}$), lieu des caractéristiques de $\Omega = 0$ s'appuyant sur K. La projection de $\mathcal{V}$ sur $u = 0$, fournit la solution du problème de Cauchy pour $F = 0$, cette surface étant engendrée par les caractéristiques de $F = 0$, dont chacune est projection, sur $u = 0$, d'une caractéristique de $\Omega = 0$. On peut, tant dans l'espace x, y, z, u

(¹) G. BOULIGAND, *J. Math. pures et appl.*, 9ᵉ série, 16, 1937, p. 251-266.

(²) *Loc. cit.*, nº 6, p. 257-259.

(³) *Ann. Soc. Pol. Math.*, 20, 1947, p. 233-236.

que dans l'espace x, y, z, déterminer la solution par trois fonctions $x(u, v)$, $y(u, v)$, $z(u, v)$, le recours à u comme paramètre dans l'étude tridimensionnelle, comme coordonnée dans l'étude quadridimensionnelle, convenant sous les réserves indiquées. Le plan tangent en un point de cette surface, prise dans l'espace x, y, z, est déterminé par les deux vecteurs

$$\vec{U}(B_u, -A_u, AB_u - BA_u) \quad \text{et} \quad \vec{V}(x_v, y_v, Ax_v + By_v),$$

sauf quand leur produit vectoriel $(-AD, -BD, D)$, avec $D = A_u x_v + B_u y_v$ s'annule : ce qui implique pour $\mathcal{V}$, en chaque point où $D = 0$, l'existence d'une tangente parallèle à l'axe des u; tandis que la projection de $\mathcal{V}$ sur $u = 0$, le long de la courbe définie par $D = 0$, a en général une arête de rebroussement.

2. Supposons qu'outre x, y, z, u, les fonctions A, B du n° 1 contiennent un paramètre m, et tendent *uniformément* pour m infiniment petit, vers des fonctions $A^*(x, y, z)$, $B^*(x, y, z)$ indépendantes de u, cette uniformité du voisinage persistant pour les dérivées premières correspondantes. Ce genre d'hypothèse exprime d'une seconde manière (quant aux textes cités) le voisinage indéfini, quand m tend vers zéro, de $F = 0$, avec l'équation

$$\text{(Pf)} \qquad dz = A^*(x, y, z)\,dx + B^*(x, y, z)\,dy,$$

laquelle est privée de surfaces intégrales si $A^*_y - B^*_z + B^* A^*_z - A^* B^*_z$ ne s'annule pas. Ce second point de vue est plus large que celui des textes cités, où l'on avait, pour m très petit, une équation à cône élémentaire convexe : ce qui, au départ, est une circonstance indépendante des prémisses intervenant dans la nouvelle position du problème. Mais, en rapprochant les deux cas, il devient naturel d'étudier le système (σ) suivant :

$$p = y + \varepsilon g(x, y, z, p, q)\cos u, \qquad q = \varepsilon g(x, y, z, p, q)\sin u,$$

où g peut d'ailleurs contenir ε. La théorie des fonctions implicites (TFI) permet, sous conditions assez larges, de passer de (σ) au système (σ') suivant

$$p = y + \varepsilon h(x, y, z)\cos u + \varepsilon^2 \varphi(x, y, z, \cos u, \sin u, \varepsilon),$$
$$q = \qquad \varepsilon h(x, y, z)\sin u + \varepsilon^2 \psi(x, y, z, \cos u, \sin u, \varepsilon),$$

en assurant à φ, ψ des dérivées premières continues quant aux diverses variables. Reprenons le problème de Cauchy pour (σ') et pour une courbe intégrale $x = v$, $y = f'(v)$, $z = f(v)$ de $dz = y\,dx$; c'est la projection sur $u = 0$ d'une courbe K, lieu du point $[v, f', f, u(v)]$ où $u(v)$ s'obtient par la condition (τ) qui donne ici

$$(\tau_\varepsilon) \qquad \cos u + \sin u f'' + \varepsilon(\ldots) = 0.$$

La TFI, partant de la résolution de (τ_0), garantit celle de (τ_ε) pour ε assez petit. La valeur de $\theta - 1$ étant pareillement de l'ordre de ε, la condition θ du n° 1 est satisfaite. D'autre part, D est le produit de εh par

$$-\sin u\, x_v + \cos u\, y_v + \varepsilon(\ldots) = -\sin u + \cos u f'' + \varepsilon(\ldots) = \Delta_\varepsilon.$$

La résolution de l'équation $\Delta_\varepsilon = 0$ se fait encore, grâce à la TFI, à partir de celle de $\Delta_0 = 0$.

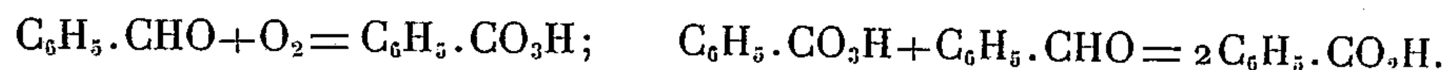
En suivant la voie ainsi tracée, on voit persister, pour la solution du problème de Cauchy dans les conditions indiquées, les caractères généraux qu'on obtiendrait par un calcul facile, dans le cas où la fonction g introduite dans (σ) se réduirait à une constante, et dont le plus essentiel est le *resserrement indéfini*, sur cette surface, des *arêtes de rebroussement*. Les calculs dominés par le principe de la méthode des perturbations en Mécanique céleste, seront détaillés dans un autre recueil.

J'ajoute enfin que, même sous l'effet de conditions de type usuel imposées aux dérivées du système (S), introduit au n° 1, la seule convergence vers l'équation (Pf) du n° 2 peut donner lieu à des résultats assez variés.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge; rectification concernant la mise en évidence d'un composé intermédiaire (moloxyde); résultats de nouveaux essais.* Note de MM. **Émile Briner, Philippe de Chastonay, Imfried Sper** et **Henri Paillard.**

Dans le travail exposé dans de précédentes publications [1], il s'agissait de reconnaitre si, dans le spectre des solutions d'aldéhyde benzoïque en voie d'autoxydation, apparaissaient des bandes autres que celles appartenant à l'aldéhyde et aux acides benzoïque et perbenzoïque. Or, dans tous les essais effectués, une nouvelle bande, de fréquence $1270\,\text{cm}^{-1}$, s'est manifestée, puis développée, avec l'avancement de l'autoxydation, pour régresser ensuite, dès l'arrêt du courant d'oxygène. En raison de ce comportement, cette bande avait pu être attribuée à un corps intermédiaire nouveau, un « moloxyde », précédant l'acide perbenzoïque dans le processus de l'autoxydation.

Cependant, à la suite de nouvelles mesures, faites sur des solutions d'un acide perbenzoïque que nous avons obtenu très pur, nous avons reconnu que la bande $1270\,\text{cm}^{-1}$ appartient à l'acide perbenzoïque lui-même. Dans les recherches précédentes cette bande avait été masquée par la présence, dans la solution, de faibles proportions d'éther, incomplètement éliminées par les extractions. Ainsi le processus de l'autoxydation, tel, du moins qu'il apparaît à la spectrographie infrarouge, se réduit aux deux réactions successives :



$$C_6H_5.CHO + O_2 = C_6H_5.CO_3H; \qquad C_6H_5.CO_3H + C_6H_5.CHO = 2C_6H_5.CO_2H.$$

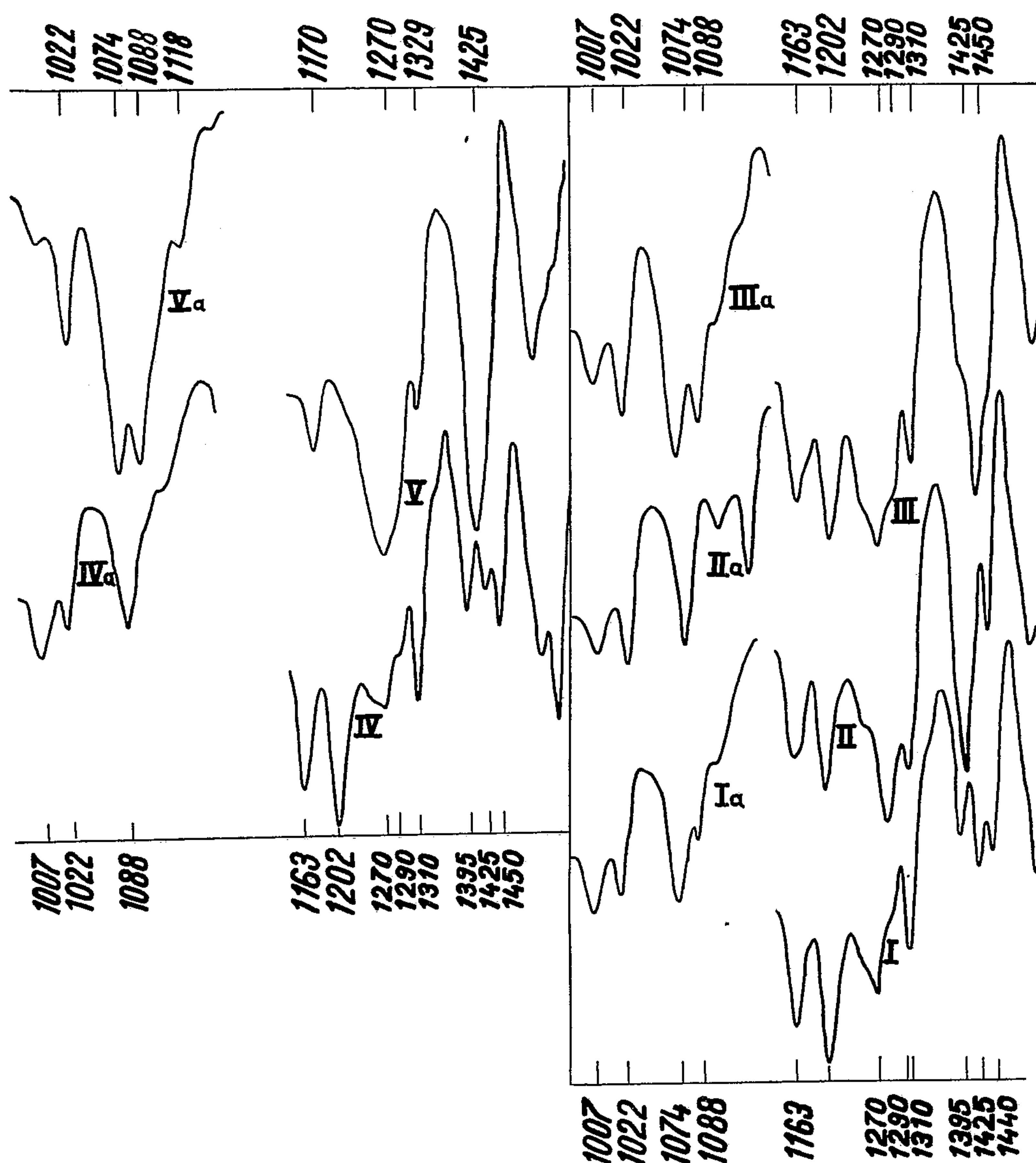
C'est sur cette base que nous avons repris nos recherches; nous en donnons ci-après quelques uns des principaux résultats.

---

(1) E. Briner et P. de Chastonay, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 32; E. Briner, P. de Chastonay et H. Paillard, *Helvetica Chimica Acta*, 37, 1954, p. 345.

Ils sont représentés dans la figure par des spectres d'absorption infrarouge couvrant la région 1000 à 1460 cm^{-1}, que nous avons plus spécialement prise en considération.

Les spectres V et V*a* se rapportent à une solution, dans CCl_4, d'acide perbenzoïque; à notre connaissance, cet acide n'a pas jusqu'à présent fait l'objet de mesures spectrales dans l'infrarouge. Les bandes 1270 cm^{-1} (très forte, coefficient d'extinction, $\varepsilon = 520$) et 1088 cm^{-1} (assez forte), sont celles dont nous envisageons ici l'évolution au cours de l'autoxydation.



L'acide perbenzoïque en solution se décompose lentement en acide benzoïque et en oxygène : après 12 h la bande 1270 cm^{-1} a complètement disparu pour faire place à la bande 1290 cm^{-1}, appartenant à l'acide benzoïque.

Les autres spectres ont trait à l'oxydation de solutions de même concentration initiale en aldéhyde benzoïque.

Spectres IV et IV*a*. Après autoxydation dûrant 30 mn, en présence de O_2, apparition de

la bande 1270 cm^{-1}, moyenne (densité optique, D = 0,62) et de la bande 1088 cm^{-1}, très faible, non visible sur le dessin, car elle est adossée à une forte bande de l'aldéhyde.

Spectres III *et* III *a*. — Après autoxydation durant 30 mn, en présence de $O_2 + 0,2\ \%\ O_3$; bandes 1270 cm^{-1}, très forte (D = 1,71); bande 1088 cm^{-1} assez forte.

Spectres II *et* II *a*. — Solution traitée comme ci-dessus, mais étudiée 3 h après arrêt de l'accès de O_2; bandes 1270 et 1088 cm^{-1} disparues.

Spectres I *et* I *a*. — Solution additionnée de 3 % du catalyseur, benzoate de cobalt, après autoxydation durant 30 mn; bande 1270 cm^{-1} assez forte (D = 1,15), bande 1088 cm^{-1} faible.

Comme on le voit, ces spectres traduisent bien l'évolution de l'autoxydation selon le processus exposé plus haut. On remarquera l'accélération intense imprimée à l'autoxydation par la présence de 0,2 % O_3 dans O_2 (2); elle est même beaucoup plus marquée que celle due à l'action du catalyseur, benzoate de cobalt, réputé très actif.

Nous comptons revenir sur l'étude thermochimique de l'autoxydation (3), pour en rectifier l'interprétation selon les résultats exposés dans cette Note.

M. **Émile Borel** fait hommage à l'Académie de la deuxième édition d'un Ouvrage de M. Paul Lévy intitulé : *Théorie de l'addition des variables aléatoires*, dont il a écrit la *Préface*, et qui constitue le fascicule I des *Monographies des probabilités* qu'il dirige.

M. **Roger Heim** fait hommage du tome I d'un Ouvrage de M. Édouard Boureau intitulé : *Anatomie végétale*, dont il a écrit la *Préface*.

M. **Pierre Chevenard** fait hommage du *Traité de micro-analyse minérale qualitative et quantitative*, tome I, de M. Clément Duval, dont il a écrit la *Préface*.

CORRESPONDANCE.

M. **Édouard Belin** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Applications de la Science à l'Industrie, par le décès de M. *René Barthélemy*.

---

(2) Concernant l'action mobilisatrice exercée par l'ozone sur les molécules d'oxygène dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque et dans l'autoxydation en général, *voir* E. Briner, A. Démolis et H. Paillard, *Helv. Chim. Acta*, **14**, 1931, p. 794; E. Briner, Mémoire d'ensemble, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **15**, 1948, p. 1.

(3) E. Briner et P. de Chastonay, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 339.

L'Académie est informée :

1° du Ve Congrès international des Grands Barrages, qui aura lieu à Paris et en Afrique du Nord, du 31 mai au 17 juin 1955.

2° de la Semaine médicale de Paris qui se réunira du 3 au 10 octobre 1954.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Conservation par le froid des denrées d'origine végétale*, par Roger Ulrich.

2° Paul V. Aubry. *Monge. Le savant ami de Napoléon Bonaparte* 1746-1818.

3° *Lyautey l'Africain. Textes et lettres du Maréchal Lyautey présentés par* Pierre Lyautey. II. 1913-1915.

4° *Proceedings of the Seventh Pacific Science Congress of the Pacific Science Association held at Auckland and Christchurch, New Zealand 2nd February to 4th March*, 1949. Vol. IV. *Zoology*. Vol. VI. *Soil resources, forestry and agriculture*.

5° *Los estudios cientificos en vergara a fines del siglo XVIII*, por Leandro Silvan.

6° Fran Kusan. *Prodromus flore lisaja Jusgoslavije*.

7° *Grada za zivot I rad Rudzera Boskovica*, uredio Zeljko Markovic.

8° *Spomenica Mise Kispatica* (*Mnemosynon Michaeli Kispatic ad centesimum eius natalem celebrandum dicatum*, urednik Fran Tucan.

9° *Nametnici i nametnicke bolesti konja*, par Ivo Babic, Marcel Delak et Davor Mikacic.

10° Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti. *Rasprave odjela za matematicke, fizicke i tehnicke nauke*, Svezak 1, Broj 1.

11° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Institut d'informations scientifiques. Referativny Journal. *Astronomia geodesia*, n° 1. *Fisika*, n° 1.

12° *The Danish Ingolf-Expedition*. Vol. III, part 14. *Cirripedia thoracica*, par Hjalmar Broch.

ALGÈBRE. — *Généralisation de la théorie des r-idéaux de Prüfer-Lorenzen.* Note de M. **Karl Egil Aubert**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Nous esquissons ici une théorie générale des idéaux généralisant la théorie des r-idéaux de Prüfer-Lorenzen [1]. Cette théorie permet d'unifier de nombreux résultats dans différents domaines. Elle s'applique en particulier à la théorie des idéaux dans les anneaux, aux demi-groupes, treillis distributifs (filtres), treillis multiplicatifs, anneaux différentiels et anneaux topologiques.

(1) *Math. Z.*, 45, 1939, p. 533-553.

Soit D un demi-groupe commutatif. On dit que l'on a défini sur D un *système de r-idéaux* ou *r-système* (resp. un système de r-idéaux finis) si l'on a défini une application $\mathfrak{a} \to \mathfrak{a}_r$ des parties (finies) de D dans l'ensemble des parties de D, telle que :

(1) $$\mathfrak{a} \subseteq \mathfrak{a}_r,$$

(2) $$\mathfrak{a} \subseteq \mathfrak{b}_r \to \mathfrak{a}_r \subseteq \mathfrak{b}_r,$$

(3) $$\mathfrak{a}\mathfrak{b}_r \subseteq \mathfrak{b}_r \cup (\mathfrak{a}\mathfrak{b})_r.$$

Si $\mathfrak{a} = \mathfrak{a}_r$ nous appelons $\mathfrak{a}$ un *r-idéal*. Le r-système ainsi défini est dit de *caractère fini* si le r-idéal engendré par $\mathfrak{a}$ est égal à la réunion des r-idéaux engendrés par les parties finies de $\mathfrak{a}$. Nous nous bornons ici à indiquer quelques-unes des applications de l'extension aux r-idéaux de caractère fini de trois théories classiques : la théorie de Krull dans un anneau commutatif sans condition de chaîne, la théorie des anneaux Nœthériens et la théorie des anneaux de Dedekind.

1. Toute la théorie de Krull ([2]) se développe pour les r-idéaux selon les méthodes mêmes de Krull. En particulier, le radical d'un r-idéal $\mathfrak{a}_r$ est égal à l'intersection de tous les r-idéaux premiers minimaux contenant $\mathfrak{a}_r$. Ce résultat a de nombreuses applications. D'abord il comprend le cas ordinaire des idéaux dans un anneau. Plus généralement on peut considérer des annoïdes commutatifs, c'est-à-dire des structures algébriques où sont définies des opérations additives et une multiplication supposée associative, commutative et distributive par rapport aux opérations additives. En particulier un treillis distributif peut être considéré comme un annoïde avec, soit l'intersection, soit l'union comme multiplication. Nous retrouvons que, dans le premier cas, un idéal dans un treillis est égal à l'intersection de tous les idéaux premiers qui le contiennent; et dans le deuxième cas, qu'un filtre est l'intersection de tous les ultrafiltres plus fins que lui. On vérifie également que les idéaux différentiels parfaits d'un anneau différentiel R forment un r-système par rapport au demi-groupe multiplicatif de R. On obtient ainsi une généralisation d'un théorème de Raudenbush ([3]) exprimant que chaque idéal différentiel parfait de R est égal à l'intersection de tous les idéaux différentiels premiers minimaux qui le contiennent. Les idéaux fermés dans un anneau topologique forment aussi un r-système, mais celui-ci n'est pas généralement de caractère fini, de sorte que la théorie précédente ne s'applique pas immédiatement. Toutefois une partie des résultats reste valable. Par exemple dans un anneau topologique il existe, pour chaque idéal fermé $\mathfrak{a}$, au moins un

---

([2]) *Math. Ann.*, 101, 1929, p. 729-744.

([3]) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 36, 1934, p. 361-368.

idéal premier fermé qui est minimal parmi les idéaux premiers fermés contenant $\mathfrak{a}$.

2. La théorie des anneaux Nœthériens se généralise à la théorie des r-idéaux dans un demi-groupe r-Nœthérien, c'est-à-dire que l'on suppose ici en plus de la condition de chaîne pour les r-idéaux que chaque r-idéal irréductible est primaire. Cette dernière condition, satisfaite pour les r-systèmes habituels dans les anneaux, demi-groupes et treillis distributifs n'est pas vérifiée en général, ce que montrent des exemples dans les treillis multiplicatifs. Il est remarquable qu'en prenant le système des idéaux (latticiels) dans un treillis multiplicatif L par rapport au demi-groupe multiplicatif de L, nous aurons comme cas particulier la théorie des treillis Nœthériens de Dilworth et Ward [4]. En effet on démontre le théorème de représentation suivant : *Chaque treillis multiplicatif entier, vérifiant la condition de chaîne ascendante est isomorphe au treillis multiplicatif des r-idéaux d'un certain demi-groupe*. Signalons aussi qu'en utilisant les r-systèmes finis on obtient un théorème de représentation analogue pour les demi-treillis multiplicatifs (« gerbiers »). Ceci montre que la théorie générale des r-idéaux englobe la théorie des treillis multiplicatifs entiers avec condition de chaîne ascendante et la théorie des gerbiers. En opérant directement avec les éléments du système algébrique, la théorie des r-idéaux conduit à un calcul souvent plus souple et maniable. Ceci est particulièrement visible dans quelques théories où la condition de chaîne n'est pas satisfaite. Par exemple les traductions latticielles de la théorie de Krull sont beaucoup plus compliquées que la même théorie développée pour les r-idéaux. En outre les applications se traitent plus simplement.

3. La théorie des anneaux de Dedekind se généralise aussi aux r-idéaux généralisés. Notre théorème de représentation en donne une traduction latticielle comme corollaire immédiat et sous une forme plus complète que celles que nous avons vues ailleurs. Remarquons enfin que dans les cas où la théorie de Dedekind se généralise aux r-idéaux d'un demi-groupe D, les traces des r-idéaux fractionnaires de D sur le groupe des quotients G du sous-demi-groupe des éléments simplifiables de D, forment un r-système dans G au sens restreint de Prüfer-Lorenzen. Ainsi la théorie de Dedekind-Noether pour les r-idéaux donne un moyen pour relier la théorie générale donnée ici, avec la théorie classique de Prüfer-Lorenzen.

Le cas non-commutatif est susceptible d'un traitement analogue.

---

(4) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 45, 1939, p. 335-354.

THÉORIE DES GROUPES. — *Structure de groupes d'ordre fini jouissant de la propriété* P (mod p). Note de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

La présente Note contient 15 résultats d'une recherche de structure de groupes d'ordre fini jouissant de la propriété P (mod p) que possèdent non seulement tous les groupes abéliens mais aussi de nombreux groupes non abéliens. Cette propriété se traduit dans les relations caractéristiques de tout système minimum d'éléments générateurs.

Soit G un groupe d'ordre fini dont nous appelons « produit » la loi de composition. Définissons le groupe G au moyen d'un système d'éléments générateurs $S_1, \ldots, S_m$ liés par les relations caractéristiques $f_i(S_1, \ldots, S_m) = 1$, $(i = 1, \ldots, n)$. Soit n_{ij} le degré de $f_i(S_1, \ldots, S_m)$ par rapport à S_j, $(i = 1, \ldots, n;\ j = 1, \ldots, m)$.

Supposons qu'il existe un nombre premier $p \geqq 2$, *tel que* $n_{ij} \equiv 0 \pmod{p}$ $(i = 1, \ldots, n;\ j = 1, \ldots, m)$. Nous dirons que le groupe G jouit de *la propriété* P (mod p) par rapport au système d'éléments générateurs $S_1, \ldots, S_m$.

Alors le groupe G jouit des propriétés suivantes :

1° Le système d'éléments générateurs $S_1, \ldots, S_m$ est minimum, autrement dit le groupe G ne saurait être engendré par moins de m éléments. Convenons d'appeler « base » de G tout système minimum d'éléments générateurs de ce groupe et appelons ordre d'une base le nombre d'éléments qui la composent. Le groupe G est à base d'ordre m.

2° Quel que soit la base $T_1, \ldots, T_m$ de G, le groupe G jouit également par rapport à cette base de la propriété P (mod p).

3° L'ordre N du groupe G est un multiple de p^m.

4° Il existe un sous-groupe distingué $M_{00\ldots0}$ d'ordre N/p^m de G dont aucun élément ne fait partie d'une base de G.

Un élément de $M_{00\ldots0}$ peut être d'ordre $\not\equiv 0 \pmod{p}$.

5° L'ordre de tout élément de l'ensemble $G - M_{00\ldots0}$ est un multiple de p.

6° Le nombre total de bases de G est inférieur ou égal à

$$\left(\frac{N}{p^m}\right)^m \frac{(p^m - 1)(p^m - p)\ldots(p^m - p^{m-1})}{m\,!}$$

7° Quel que soit l'entier $i (i \leqq i \leqq m - 1)$. Le groupe G possède au moins $[(p^m - 1)(p^m - p)\ldots(p^m - p^{i-1})]/[(p^i - 1)(p^i - p)\ldots(p^i - p^{i-1})]$ sous-groupes distingués d'ordre $N_{p^{m-i}}$. En particulier, G possède au moins $(p^m - 1)/(p - 1)$ sous-groupes distingués d'ordre N/P.

8° On peut décomposer l'ensemble des éléments du groupe D en p^n classes $M_{a_1}\ldots a_m [a_i \in \{0, 1, \ldots, p - 1\} (i = 1, \ldots, m)$, disjointes deux à deux et dont la réunion est le groupe G.

Soit S un élément quelconque de G. Comme $S_1, \ldots, S_m$ est une base de G, S peut être obtenu par composition finie de $S_1, \ldots, S_m$. Soit $S = f(S_1, \ldots, S_m)$ et soit n_i le degré de f par rapport à $S_i (i = 1, \ldots, m)$. Nous dirons que S est de classe $M_{a_1 \ldots a_m}$ si $n_i \equiv a_i (\mathrm{mod}\, p)\ (i = 1, \ldots, m)$.

Chaque classe $M_{a_1 \ldots a_m}$ contient, avec un élément S de G, la classe entière des éléments de G conjugués à S.

Avec la loi de composition $M_{a_1 \ldots a_m} M_{b_1 \ldots b_m} = M_{c_1 \ldots c_m}$ $[c_i \equiv a_i + b_i (\mathrm{mod}\, p)$, $i = 1, \ldots, m]$, les classes M forment un groupe abélien Γ d'ordre p^m, dont $M_{0_0 \ldots 0}$ est l'élément unitaire et dont tout élément non unitaire est d'ordre p.

Nous dirons que m classes M sont indépendantes si elles constituent m éléments indépendants du groupe Γ. La condition nécessaire et suffisante pour que les m classes $M_{a_1^i \ldots a_m^i} (i = 1, \ldots, m)$ soient indépendantes c'est que le déterminant

$$\begin{vmatrix} a_1^1 & \ldots & a_m^1 \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ a_1^m & \ldots & a_m^m \end{vmatrix}$$

soit $\not\equiv 0 (\mathrm{mod}\, p)$.

9° Une condition nécessaire pour que m éléments de G puissent constituer une base de G c'est qu'ils fassent partie de m classes M indépendantes. Aussi aucune base de G ne saurait contenir plus d'un élément d'une classe non unitaire quelconque $M_{a_1 \ldots a_m}$ et aucune base de G ne contient d'éléments de la classe $M_{0_0 \ldots 0}$.

10° Quel que soit le sous-groupe $\mathfrak{S}$ du groupe Γ, la réunion des éléments de G qui appartiennent aux différentes classes du groupe $\mathfrak{S}$ est un sous-groupe distingué de G.

11° Les ensembles M sont indépendants de la base $S_1, \ldots, S_m$ à partir de laquelle ils ont été définis.

12° Quel que soit le sous-groupe g de G, il existe un entier $i (0 \leqq i \leqq m)$ tel que l'ordre n de g est un multiple de p^i et que g contient des éléments de p^i classes $M_{a_1 \ldots a_m}$ et de p^i seulement, le nombre d'éléments de g contenu dans chacune de ces classes $M_{a_1 \ldots a_m}$ étant le même. Si $i = 0$, g est un sous-groupe de $M_{00 \ldots 0}$.

13° Il existe un sous-groupe G_1 de G, d'ordre N_1 multiple de p^m, qui contient N_1/p^m éléments de chaque classe $M_{a_1 \ldots a_m}$ de G, qui est à base d'ordre m et dont le nombre total de bases est $(N_1/p^m)^m[(p^m - 1)(p^m - p) \ldots (p^m - p^{m-1})]/m!$, tout système de m éléments de G_1 appartenant à m classes M indépendantes d'éléments de G constituant une base de G_1 et toute base de G_1 étant constituée par un tel système.

14° Tout groupe abélien jouit de la propriété p (mod p) par rapport à chacune de ses bases minima.

15° Il existe, pour tout nombre premier $p \geqq 2$ et pour tout entier $m \geqq 2$, un groupe non abélien à base d'ordre m qui jouit de la propriété p (mod p)

par rapport à chacune de ses bases. Tel est, par exemple, le groupe imprimitif engendré par les m substitutions

$$S_1 = (1, 2, \ldots, p^m), \qquad S_2 = [1, 1+p, \ldots, 1+(p^{m-1}-1)p], \ldots,$$
$$S_m = [1, 1+p^{m-1}, \ldots, 1+(p-1)p^{m-1}],$$

groupe qui est d'ordre $(p^m - 1)/p(p-1)$ et qui est caractérisé par les relations

$$(S_h^i S_j S_h^{-i})(S_h^k S_l S_h^{-k})(S_h^i S_j S_h^{-i})^{-1}(S_h^k S_l S_h^{-k})^{-1} = 1$$
$$(h = 1, \ldots, m-1;\ j, l = h+1, h+2, \ldots, m;\ i, k = 0, 1, \ldots, p-1, i \neq k);$$
$$S_m^p = 1 \qquad \text{et} \qquad S_h^p(S_{h+1} S_h S_{h+1} S_h^{-1} S_h^2 S_{h+1} S_h^{-2}, \ldots, S_h^{p-1} S_{h+1} S_h^{-p+1})^{-1} = 1$$
$$(h = 1, 2, \ldots, m-1).$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques propriétés des équations de convolution.* Note de M. **Bernard Malgrange**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Soit $\mathcal{H}$ l'espace topologique des fonctions analytiques entières à n variables, $z_1, \ldots, z_n$; soit $\mathcal{H}'$ son dual. Si $\mu \in \mathcal{H}'$, on pose

$$\mathcal{F}(\mu) = \langle \mu, e^{-2\pi i(\lambda_1 z_1 + \ldots + \lambda_n z_n)} \rangle.$$

On sait que $\mathcal{F}(\mu)$ est une fonction entière de type exponentiel en $\lambda_1, \ldots, \lambda_n$ et que, réciproquement, toute fonction entière de type exponentiel peut être exprimée de cette manière.

La *convolution* $(\mu, f) \to \mu \star f$ (resp. $(\mu, \nu) \to \mu \star \nu$) définit une application bilinéaire séparément continue de $\mathcal{H}' \times \mathcal{H}$ dans $\mathcal{H}$ (resp. de $\mathcal{H}' \times \mathcal{H}'$ dans $\mathcal{H}'$). On a les formules suivantes : $\mathcal{F}(\mu \star \nu) = \mathcal{F}(\mu)\mathcal{F}(\nu)$ et $\langle \check{\mu} \star \nu, f \rangle = \langle \nu, \mu \star f \rangle$ ($\check{\mu}$ désigne la symétrique de μ par rapport à l'origine).

Remarque. — L'opérateur sur $\mathcal{H}$: $f \to \mu \star f$ peut être considéré comme un *opérateur différentiel d'ordre infini* (*cf.* ([1]), § 23).

Proposition 1. *Si μ et ν appartiennent à $\mathcal{H}'$, la condition nécessaire et suffisante pour que $\nu = \mu \star \sigma$ avec $\sigma \in \mathcal{H}'$ est que $\mathcal{F}(\nu)/\mathcal{F}(\mu)$ soit une fonction entière.*

La nécessité est évidente. La suffisance équivaut à la proposition suivante : si le quotient f/g de deux fonctions entières de type exponentiel f et g est une fonction entière, c'est une fonction de type exponentiel.

Ce dernier résultat a été démontré par E. Lindelöf ([2]) lorsque f et g dépendent d'une variable; en précisant le calcul de Lindelöf, on obtient ceci : si $f(O) = 1$, $g(O) = 1$, $|f(\lambda)| \leq A e^{B|\lambda|}$, $|g(\lambda)| \leq A' e^{B'|\lambda|}$, il existe A″ et B″ ne dépend que de A, A′ B, B′ et tels que $|f(\lambda)/g(\lambda)| \leq A'' e^{B''|\lambda|}$, d'où l'on tire immédiatement la généralisation de ce résultat pour f et g dépendant de n variables.

([1]) L. Schwartz, *Annals of Mathematics*, 48, (4), 1942, p. 857-929.
([2]) *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 1905.

THÉORÈME 1. — *Soit* $\mu \in \mathcal{H}'$; *tout* f *appartenant à* $\mathcal{H}$ *qui vérifie l'équation* $\mu \star f = 0$ *est limite dans* $\mathcal{H}$ *de combinaisons linéaires d'exponentielles-polynomes qui vérifient cette équation.*

Soit V le sous-espace de $\mathcal{H}$ formé par les f qui vérifient $\mu \star f = 0$. V est l'orthogonal de $\check{\mu} \star \mathcal{H}'$. Or, la proposition 1 entraîne ceci : pour que ν soit dans $\check{\mu} \star \mathcal{H}'$, il faut et il suffit que ν soit orthogonale aux exponentielles-polynomes Q qui vérifient $\mu \star Q = 0$; d'où le théorème.

Remarque. — Pour $n = 1$, ce résultat est un cas particulier d'un résultat obtenu par M. G. Valiron ([3]).

La démonstration précédente montre en outre que $\check{\mu} \star \mathcal{H}'$ est faiblement fermé dans $\mathcal{H}'$. De plus l'application $\nu \to \check{\mu} \star \nu$ est biunivoque; c'est la transposée de l'application $f \to \mu \star f$. Comme $\mathcal{H}$ est un espace $(\mathcal{F})$, on peut appliquer ([4]), théorème 7 et l'on obtient :

THÉORÈME 2. — *L'application* $f \to \mu \star f$ *est un homomorphisme topologique de* $\mathcal{H}$ *sur* $\mathcal{H}$.

2. Soit $\mathcal{E}(R^n)$ [resp. $\mathcal{D}(R^n)$] l'espace des fonctions indéfiniment dérivables (resp. indéfiniment dérivables à support compact), et soit $\mathcal{E}'(R^n)$ son dual [resp. $\mathcal{D}'(R^n)$]. Ces espaces sont munis des topologies définies par M. L. Schwartz ([5]).

Soit $\mathcal{A}_n$ l'espace des fonctions entières de type exponentiel en $(\lambda_1, \ldots, \lambda_n)$, à croissante lente pour $\lambda_1, \ldots, \lambda_n$ réels; c'est le transformé de Fourier de $\mathcal{E}'(R^n)$ [théorème de Paley-Wiener, *cf.* ([5]), II, p. 128].

PROPOSITION 2. — *Soit* φ *appartenant à* $\mathcal{D}(R^n)$, *et soit* $P(\lambda_1, \ldots, \lambda_n)$ *sa transformée de Fourier. Si* $Q(\lambda_1, \ldots, \lambda_m)$ *appartient à* $\mathcal{A}_m (m \geq n)$ *et si* Q/P *est une fonction entière, la fonction entière*

$$P^2(0, \lambda_2, \ldots, \lambda_n) \frac{\partial P(\lambda_1, \ldots, \lambda_n)}{\partial \lambda_1} \frac{Q(\lambda_1, \ldots, \lambda_m)}{P(\lambda_1, \ldots, \lambda_n)}$$

appartient à $\mathcal{A}_m$.

On en déduit la :

PROPOSITION 3. — *Si* μ et ν *appartiennent à* $\mathcal{E}'(R^n)$, *et si* $\mathcal{F}(\nu)/\mathcal{F}(\mu)$ *est une fonction entière,* ν *est adhérent à* $\mu \star \mathcal{E}'(R^n)$.

Pour $n = 1$, ces propositions sont démontrées (sous une forme un peu différente) dans le Mémoire de M. Schwartz sur les fonctions moyennes-périodiques [([1]), § 15]. Elles se démontrent d'une manière analogue dans le cas général. La proposition 3 entraîne le résultat suivant (cas particulier, si $n = 1$, de ceux de M. Schwartz) :

THÉORÈME 3. — *Soit* μ *un élément de* $\mathcal{E}'(R^n)$. *Tout* f *de* $\mathcal{E}(R^n)$ (*resp. de* $\mathcal{D}'(R^n)$)

([3]) *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 1929, p. 25-53.

([4]) J. DIEUDONNÉ et L. SCHWARTZ, *Ann. de l'Institut Fourier*, 1949, p. 61-101.

([5]) *Théorie des distributions*, Hermann, 1950-51.

qui vérifie $\mu\star f=0$ *est limite dans* $\mathcal{E}(\mathrm{R}^n)$ (*resp. dans* $\mathcal{D}'(\mathrm{R}^n)$) *de combinaisons linéaires d'exponentionelles-polynomes qui vérifient cette équation.*

Remarque. — Pour un opérateur différentiel à coefficients constants D, le théorème 3 signifie ceci : *les solutions* (*dans* $\mathcal{E}$ *ou* $\mathcal{D}'$) *de l'équation homogène* $\mathrm{D}f=0$ *sont engendrées dans cet espace par les exponentielles-polynomes qui sont solutions de cette équation.*

Compte tenu de ce que $\mathrm{D}\mathcal{E}'$ est fermé ([6]), la proposition 3 entraîne : *pour que* $\nu(\nu\in\mathcal{E}')$ *soit de la forme* $\mathrm{D}\mu(\mu\in\mathcal{E}')$, *il faut et il suffit que* ν *soit orthogonal à toutes les exponentielles-polynomes solutions de l'équation homogène* $\check{\mathrm{D}}f=0$.

C'est une généralisation de résultats connus pour le laplacien [*cf.* ([5]), II, p. 73].

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur certaines singularités des transformations linéaires bornées.* Note (*) de M. **Maurice Audin**, présentée par M. Gaston Julia.

Définition d'un point de Riesz d'une transformation linéaire et bornée. Les points de Riesz singuliers sont des points isolés du spectre. Théorème de décomposition relatif à un tel point. La méthode de résolution de Schmidt est valable dans tout le disque de Fredholm.

1. Soit $\mathcal{E}$ un espace de Banach complexe, A une transformation linéaire et bornée de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{E}$. Nous disons que A est décomposée vectoriellement en les A'_i, transformations de sous-espaces fermés $\mathcal{E}_i$ de $\mathcal{E}$ dans eux-mêmes, si $\mathcal{E}$ est somme vectorielle des $\mathcal{E}_i$, tout vecteur φ de $\mathcal{E}$ s'écrivant de façon unique sous la forme $\varphi=\sum\varphi_i$, $\varphi_i\in\mathcal{E}_i$, et si $\mathrm{A}\varphi=\sum\mathrm{A}'_i\varphi_i$ pour chaque $\varphi\in\mathcal{E}$. Nous écrivons alors $\mathrm{A}=\mathrm{A}'_1\oplus\mathrm{A}'_2\oplus\ldots\oplus\mathrm{A}'_k$ ou $\mathrm{A}=\sum_1^k\mathrm{A}_i$, en notant A_i la transformation de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{E}$ qui annule tous les vecteurs des $\mathcal{E}_j$ où $j\neq i$, et a mêmes valeurs que A'_i dans $\mathcal{E}_i$.

Le nombre complexe λ est dit point régulier ou singulier de A selon que $(\mathrm{I}-\lambda\mathrm{A})^{-1}$ existe ou non, I étant la transformation identique. A^* désigne l'adjointe de A. Nous noterons $\mathcal{M}_n(\mathrm{A};\lambda)$ le sous-espace des vecteurs de $\mathcal{E}$ qui sont annulés par $(\mathrm{I}-\lambda\mathrm{A})^n$ et $\mathcal{N}(\mathrm{A};\lambda)$ la réunion de tous les $\mathcal{M}_n(\mathrm{A};\lambda)$, n entier positif.

λ sera dit point de Fredholm de A si $\mathcal{M}_1(\mathrm{A};\lambda)$ et $\mathcal{M}_1(\mathrm{A}^*;\lambda^*)$ sont tous deux de même dimension finie, éventuellement nulle. L'ensemble des points

([6]) B. Malgrange, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 196.

(*) Séance du 24 mai 1954.

de Fredholm de A sera noté Φ_A ; il est ouvert, suivant Nikol'skiĭ (¹), et contient tous les points réguliers. Le rayon de Fredholm R_A est celui du plus grand disque ouvert de centre o contenu dans Φ_A.

Nous dirons que λ est un point de Riesz ou point (R) de A si $\mathfrak{N}(A;\lambda)$ est de dimension finie, éventuellement nulle, ce qui revient à dire que les $\mathfrak{M}_n(A;\lambda)$ sont de dimensions finies et identiques dès un certain rang.

Kraškovskiĭ et Gol'dman ont montré (²) que les composantes de Φ_A se partagent en deux classes : dans les composantes de la première, tous les points sont des points (R), les points singuliers sont isolés; dans la seconde, tous les points sont singuliers et $\mathfrak{N}(A;\lambda)$ y est de dimension infinie.

2. Utilisant les résultats de S. Banach (³) sur l'existence des fonctionnelles linéaires et bornées, ainsi que des méthodes de E. Schmidt (⁴) et Radon (⁵), nous avons obtenu les résultats suivants, généralisant ceux qu'a démontrés F. Riesz pour les transformations complètement continues (⁶) :

1° Tout point de Riesz singulier est isolé.

2° Si λ_0 est un point (R) singulier de A, il existe une décomposition vectorielle et une seule :

$$A = A'_0 \oplus L'_0 \qquad \text{ou} \qquad A = A_0 + L_0,$$

dans laquelle L_0 est de rang fini avec le seul point singulier λ_0, alors que A_0 a exactement les points singuliers de A sauf λ_0.

3. Nous démontrons alors que tout point de Riesz est un point de Fredholm. L'ensemble des points (R) d'une transformation donnée A est donc, suivant le résultat cité plus haut, la réunion des composantes connexes de première classe de Φ_A.

4. Dans une Note précédente (⁷), nous avons introduit le rayon de Schmidt $\rho_A \leq R_A$, rayon du plus grand disque de centre O où puisse s'appliquer la seconde méthode de E. Schmidt (⁴) à la résolution effective de l'équation $(I-\lambda A)\varphi = f$. Nous indiquions que $\rho_A = \infty$ lorsque A est complètement continue.

Nous démontrons que $\rho_A \geq R_A$, donc que $\rho_A = R_A$: la question que nous avions posée est donc résolue par l'affirmative.

(¹) *Izvestiya Akad. Nauk SSSR*, (N. S.), Ser. Mat., 7, 1943, p. 147-166.

(²) *Doklady Akad. Nauk SSSR*, (N. S.), 86, 1952, p. 15-17. Analysé aux *Mathematical Reviews*, 14, 1953, p. 478.

(³) *Théorie des opérations linéaires*, Warszawa, 1932, p. 54-59.

(⁴) *Math. Ann.*, Bd 64, 1907, p. 161-174.

(⁵) *Sitzungsberichte Akad. Wiss. Wien*, 128, 1919, p. 1083-1121. Exposé par F. Riesz et B. Sz. Nagy, *Leçons d'Analyse fonctionnelle*, Budapest, 1952.

(⁶) *Acta Mathematica*, 41, 1916, p. 71-98.

(⁷) *Compte rendus*, 237, 1953, p. 511.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Transformation de fonctions caractéristiques par intégration.* Note (*) de M. **Maurice Girault**, présentée par M. Émile Borel.

Théorème. — *Si $\varphi(t)$ est une fonction caractéristique, la fonction $\Phi(t)$ définie par*

$$\Phi(t)=\frac{1}{t}\int_0^t \varphi(s)\,ds$$

est aussi une fonction caractéristique.

Démonstration. — Soit une fonction de répartition quelconque $A(x)$. On forme à partir d'elle une répartition dans le plan (xy) telle que

$$dF(x, y)=dA(x)\frac{dy}{|x|}\quad \begin{cases}\text{pour}\quad 0<y<x & \text{si}\quad x>0,\\ \text{pour}\quad x<y<0 & \text{si}\quad x<0.\end{cases}$$

et nulle ailleurs.

La fonction caractéristique de cette répartition en x, y est

$$\varphi_{xy}(r, s)=\iint e^{irx}e^{isy}\,dA(x)\frac{dy}{|x|}\quad \text{étendue au domaine } dF>0,$$
$$=\int e^{irx}\frac{dA(x)}{|x|}\int_{0,x} e^{isy}\,dy.$$

On obtient pour $x>0$ et pour $x<0$ la même expression formelle

$$\varphi_{xy}(r, s)=\frac{1}{s}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{irx}\frac{e^{isx}-1}{ix}\,dA(x).$$

Si l'on désigne par $\Phi(t)$, la fonction caractéristique de y seul

$$\Phi(t)=\varphi_{xy}(0, t)=\frac{1}{t}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{itx}-1}{ix}\,dA(x).$$

Or la variable x a pour fonction caractéristique

$$\varphi_x(s)=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{isx}\,dA(x).$$

On déduit immédiatement une relation simple entre ces deux fonctions caractéristiques

$$\frac{1}{t}\int_0^t \varphi_x(s)\,ds=\frac{1}{t}\int_0^{\infty}\frac{e^{itx}-1}{ix}\,dA(x)=\Phi(t).$$

C. Q. F. D.

En particulier, si la répartition initiale admet partout une densité $f(x)$, la seconde aussi et sa densité est $g(y)=\int_y^{\infty}[f(x)/x]\,dx$.

(*) Séance du 31 mai 1954.

Généralisation. — Le théorème et sa démonstration s'étendent sans difficultés au cas de plusieurs variables : on peut appliquer l'opération séparément (et successivement) à chacune des variables.

Ainsi soit $\varphi(u, v, w)$ une fonction caractéristique quelconque à trois variables, $(1/u)\int_0^u \varphi(u, v, w)\,du$ est aussi une fonction caractéristique, etc.

Relation entre les moments. — Si la répartition initiale (en x) a des moments jusqu'à l'ordre k; la seconde (en y) également et

$$m_k(y) = \frac{m_k(x)}{k+1}.$$

RADIO-ASTRONOMIE. — *Détermination à l'aide de radar des hauteurs et des radiants des météores d'essaim.* Note de M. **D. W. R. McKinley**, présentée par M. Pierre Lejay.

Nous avons fait usage de la technique générale indiquée par M. Volmer dans une Note (1) sur la hauteur de disparition des traînées météoriques, pour déterminer les coordonnées du radiant des Geminides (2) et, tout dernièrement, pour trouver la position du radiant des δ Aquarides (3). En ces deux occasions des méthodes diverses furent employées afin de purifier le choix statistique des météores désirés d'un essaim en rejetant les météores sporadiques et les météores des essaims contigus.

Si, comme M. Volmer l'a indiqué, les météores d'essaim pénètrent plus profondément dans l'atmosphère quand la distance zénithale du radiant est plus faible, il semblerait que nos résultats pourraient être corrigés quelque peu. Jusqu'à présent cet effet ne nous a pas troublé, premièrement parce que des hypothèses simples conduisaient, dans le cas des Geminides, à une détermination différant de moins de 2° de la mesure photographique, et parce que deuxièmement, dans le cas des δ Aquarides, l'élévation du radiant reste inférieure à 30° à Ottawa, de sorte que la hauteur du radiant est sans influence sur l'altitude du météore en fonction du radiant. Il peut aussi y avoir une différence significative entre les méthodes pour déterminer la distance minimum d_m. M. Volmer dit qu'il a mesuré la distance des météores les plus rapprochés, alors que nous employons les distances des valeurs moyennes des courbes représentant les nombres à chaque heure en fonction de la distance. De toute façon, il me semble que la rectification devrait être de second ordre dans nos applications, tout particuliè-

(1) P. Volmer, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1065.

(2) D. W. R. McKinley et Peter M. Millman, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 37, 1949, p. 364.

(3) D. W. R. McKinley, *Astrophys. J.*, 119, n° 3, mai, 1954.

rement puisque nous cherchons à découvrir l'altitude de fréquence maximum d'occurrence des météores plutôt que la hauteur minimum de la traînée météorique.

La distribution de l'altitude en fonction de la vitesse météorique est certainement un effet de premier ordre, comme l'a démontré Peter M. Millman ([4]) en combinant les résultats de Jodrell Bank et d'Ottawa. On peut conclure de sa courbe une formule empirique : $H = 0{,}30\,V + 82$, où H est l'altitude en kilomètres et V est la vitesse en kilomètre par seconde. L'étude a porté sur une gamme étendue d'élévations du radiant pour les essaims variés, et il n'a pas été décélé de dépendance marquée avec l'élévation du radiant.

Comme M. Volmer lui-même l'a supposé, une explication de ses résultats peut être que les distances minima sont trop grandes pour les grandes élévations et ce ne sont que les plus grands météores que l'on peut découvrir. On s'attendrait à ce que ces météores puissent pénétrer aux niveaux inférieurs dans l'ionosphère, sans se soucier des inclinations de leur course, et ils deviennent de plus en plus significatifs, statistiquement, quand le radiant s'élève et lorsque les météores inférieurs passent inaperçus.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'intégration des équations de Maxwell et de Lorentz par la méthode opérationnelle.* Note (*) de M. **René Reulos**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur avait développé une méthode opérationnelle permettant d'intégrer les équations de l'électromagnétisme, et principalement adaptée à l'étude des champs associés aux corpuscules en mouvement. L'exposé qui suit représente une légère variante de sa méthode, qui avait donné lieu à des échanges de vue avec M. Louis de Broglie en 1940, mais que les circonstances avaient empêché de publier.

Je rappelle d'abord le principe de ma méthode ([1]), ([2]), ([3]). Je remplace dans les équations de l'électro-magnétisme, l'opérateur $(1/c)\,(\partial/\partial t)$ par l'opérateur symbolique λ, que je puis considérer soit comme l'opérateur original, soit comme un simple opérateur multiplicatif. Du second point de vue, j'obtiens de nouvelles équations qui définissent un ensemble de champs liés au corpuscule et qui l'accompagnent dans leur mouvement. Les nouvelles équations ne contenant plus le temps, ces champs sont indépendants de la loi du mouvement et leur propagation est instantanée, comme le ferait le champ électrique si la formule

([4]) *Science*, 1954 (sous presse).

(*) Séance du 24 mai 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1015 et 208, 1939, p. 423.

([2]) *Annales de Physique*, 7, 1937, p. 700.

([3]) *Cahiers de Physique*, sept. 41, Cahier n° 3, p. 1.

de Coulomb restait valable. Je les développe en série suivant les puissances croissantes de λ. Ils sont définis par la condition que les termes de puissance zéro s'identifient avec le potentiel et le champ statique. Je rétablis alors λ dans son rôle d'opérateur différentiel et j'obtiens le véritable champ sous réserve du caractère analytique de la loi du mouvement des corpuscules, et de la convergence des séries ainsi obtenues. Dans quelques cas celles-ci sont sommables. Je désigne par $\vec{E}$ et $\vec{H}$ les champs électriques et magnétiques, par $\vec{A}$ et U le potentiel vecteur et le potentiel scalaire, par les mêmes lettres étoilées les solutions des équations intermédiaires, dans lesquelles λ est un opérateur multiplicatif. J'obtiens les formules

$$(1)\qquad \vec{E}^* = \sum q \frac{n-1}{n!}\left(\lambda^n \vec{r}\, r^{n-3} - \frac{n}{c}\lambda^{n-1}\frac{d\vec{r}}{dt} r^{n-3}\right),$$

$$(2)\qquad \vec{H}^* = -\sum \frac{q}{c}\frac{n-1}{n!}(-\lambda)^n r^{n-3}\left(\vec{r}\wedge\frac{d\vec{r}}{dt}\right)$$

qui conduisent aux expressions (26) et (27) ([3]).

Le terme de rang n de chaque série est le tourbillon du terme de rang $n+1$ de l'autre. Je calculais d'abord la série de tourbillons, en prenant pour premier terme le champ électrostatique, par une recherche de potentiels vecteurs. J'obtenais facilement le terme général, et je sommais la série, mais cette dernière opération n'était pas nécessaire. Le potentiel vecteur peut s'obtenir à partir du champ magnétique (c'est seulement un potentiel vecteur de plus à calculer), le potentiel scalaire s'en déduit, par analogie. Dans la conception classique les potentiels n'offrent par eux-mêmes aucun intérêt, et ne sont que des intermédiaires utiles pour le calcul des champs.

Le potentiel étant un quadrivecteur d'Univers, toutes ses composantes ont la même forme, et son calcul direct fournit une méthode plus rapide pour arriver au même résultat. De plus, le champ intermédiaire associé au potentiel scalaire doit avoir la symétrie sphérique, car le mouvement ne saurait altérer la symétrie d'un champ qui ne contient plus le temps.

L'équation d'alembertienne s'écrit alors

$$(3)\qquad \frac{d^2U^*}{dt^2} + \frac{2}{r}\frac{dU^*}{dr} = \lambda^2 U^*$$

elle admet pour solution générale la fonction exponentielle

$$(4^*)\qquad U^* = \frac{1}{r}(qe^{-\lambda r} + q'e^{\lambda r}) = \frac{1}{r}(q\,\text{ch}\,\lambda r + \varepsilon\,\text{sh}\,\lambda r)$$

laquelle dépend de deux fonctions arbitraires q et q' ou q et ε, j'obtiens du même coup le potentiel vecteur

$$(5^*)\qquad A^* = \frac{1}{r}\left(\vec{J}e^{-\lambda r} + \vec{J}'e^{\lambda r}\right) = \frac{1}{r}\left(\vec{J}\,\text{ch}\,\lambda r + \vec{l}\,\text{sh}\,\lambda r\right)$$

dont les composantes sont solutions d'équations du type (3) et de ce fait des solutions de l'équation d'alembertienne $\square \vec{A}^* = \lambda^2 \vec{A}^*$. $\vec{A}^*$ dépend de deux constantes vectorielles arbitraires $\vec{J}$ et $\vec{J}'$ ou $\vec{J}$ et $\vec{l}$. Je prends $\vec{J} = q\vec{v}/c = -\vec{l}$ sous réserve de justification. Les champs $\vec{E}^*$ et $\vec{H}^*$ s'obtiennent facilement au moyen des équations $\vec{E}^* = -\overrightarrow{\text{grad}}\, U^* - \lambda \vec{A}^*$, $\vec{H}^* = \text{rot}\, \vec{A}^*$, on retrouve (1) et (2) avec de calculs plus simples.

Les séries de champ ont été étudiées par l'auteur, elles apportent beaucoup de clarté à la théorie classique du rayonnement (3). Les séries de potentiel s'obtiennent en développant (4*) et (5*), elles ont pour expression, en prenant $\varepsilon = -q$, soit $q' = 0$,

$$U = \sum \left(-\frac{1}{c}\right)^{2n} \frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \left[q \frac{r^{2n-1}}{2n!} - \frac{\varepsilon}{c} \frac{d}{dt} \frac{r^{2n}}{(2n+1)!} \right],$$

$$\vec{A} = \sum \left(-\frac{1}{c}\right)^{2n} \frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \left[q\vec{v} \frac{r^{2n-1}}{2n!} - \frac{\varepsilon}{c} \frac{d\vec{v}}{dt} \frac{r^{2n}}{(2n+1)!} \right]$$

ils vérifient la condition de Lorentz par suite du choix de $\vec{J} = \vec{v}/c$ qui se trouve ainsi justifié. Signalons le cas de l'oscilateur harmonique de pulsation ω, d'amplitude $2a$ de moment électrique $\overrightarrow{\mathfrak{M}} = q\vec{a}$, qui donne

$$U = \frac{q}{r} + \frac{\overrightarrow{\mathfrak{M}}.\vec{r}}{r^3} \left[\cos\omega\left(t - \frac{r}{c}\right) - \frac{\omega r}{c} \sin\omega\left(t - \frac{r}{c}\right) \right], \qquad \vec{A} = \frac{\overrightarrow{\mathfrak{M}}\omega}{cr} \sin\omega\left(t - \frac{r}{c}\right)$$

ces formules sont obtenues en prenant $\varepsilon = -q$, soit $q' = 0$. Si l'on prend $\varepsilon = q$, ce qui revient à changer $-\lambda$ en $+\lambda$ on obtient des ondes convergentes, parce que cela revient encore à changer c en $-c$. La détermination négative correspond à la solution classique des potentiels retardés ([4]), l'autre correspond donc à la solution des potentiels avancés. $\varepsilon = 0$ donne la solution de ma thèse ([2]).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la résolution des équations de la théorie des champs.* II. Note de M. **Guy Rideau**, présentée par M. Louis de Broglie.

A partir des résultats donnés dans une Note précédente, et sous réserve de la convergence d'une certaine série, on montre comment introduire des « potentiels » comme limite d'une suite.

En partant des résultats d'une Note précédente (désignée par I) ([1]), nous trouvons pour le représentatif à n paires (particules) de la fonction d'onde $\psi(\sigma)$

([4]) Durand, *Cahiers de Physique*, 31-32, I, 48, p. 75.

([1]) *Cf.* G. Rideau, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2057.

d'un système quantique l'expression

$$(\text{II.1})\quad \mathrm{U}(n/\sigma)=\sum_{\mathrm{M}>n}\sum_{p=\mathrm{M}-n}^{\infty}\int d\omega_1\ldots d\omega_{2p-\mathrm{M}+n}\left[\prod_0^{p-1}\langle n+j\,|-i\,\mathrm{G}^-(\sigma_j,\sigma_{j+1})\,|\,n+j+1\rangle\right]$$
$$\times\left[\prod_0^{n+p-\mathrm{M}-1}\langle n+p-j\,|-i\,\mathrm{G}^+(\sigma_{p+j},\sigma_{p+j+1})\,|\,n+p-j-1\rangle\right]$$
$$\times\langle\mathrm{M}\,|\,g(\sigma_{2p-\mathrm{M}+n})\,|\,\mathrm{M}\rangle\,\mathrm{U}(\mathrm{M}/-\infty)+\sum_{\mathrm{M}\leq n}\sum_{p=0}^{\infty}\int d\omega_1\ldots d\omega_{2p-\mathrm{M}+n}$$
$$\times\left[\prod_0^{p-1}\langle n+j\,|-i\,\mathrm{G}^-(\sigma_j,\sigma_{j+1})\,|\,n+j+1\rangle\right]$$
$$\times\left[\prod_0^{n+p-\mathrm{M}-1}\langle n+p-j\,|-i\mathrm{G}^+(\sigma_{p+j},\sigma_{p+j+1})\,|\,n+p-j-1\rangle\right]$$
$$\times\langle\mathrm{M}\,|\,g(\sigma_{2p-\mathrm{M}+n})\,|\,\mathrm{M}\rangle\,\mathrm{U}(\mathrm{M}/-\infty).$$

l'opérateur intégral $\mathrm{G}^+(\sigma,\sigma')$ étant $\int d\omega_1\,\mathrm{G}(\sigma,\sigma_1)\,\eta(\sigma_1,\sigma')\,\mathrm{H}^+(x')$; $g(\sigma)$ l'opérateur $\int d\omega'\,\mathrm{G}(\sigma_1,\sigma')$.

II. Supposons que tous les $\mathrm{U}(n/-\infty)$ soient nuls sauf celui relatif à N paires et étudions le problème de diffusion correspondant.

En partant de (I.2) relative à $n=\mathrm{N}$, nous tenterons d'exprimer $\mathrm{U}(\mathrm{N}+1/\sigma)$, $\mathrm{U}(\mathrm{N}-1/\sigma)$ en fonction de $\mathrm{U}(\mathrm{N}/\sigma)$. En utilisant (II.1), il vient de suite

$$(\text{II.2})\qquad \mathrm{U}(\mathrm{N}-1/\sigma)=\int\langle\mathrm{N}-1\,|-i\,\mathrm{G}^-(\sigma,\sigma')\,|\,\mathrm{N}\rangle\,\mathrm{U}(\mathrm{N}/\sigma')\,d\omega'$$

mais, pour $\mathrm{U}(\mathrm{N}+1/\sigma)$, nous sommes amenés au problème de l'expression de $\mathrm{U}(\mathrm{N}+p/\sigma)$ en fonction de $\mathrm{U}(\mathrm{N}+p-1/\sigma)$. En utilisant les équations intégrales déduites de (I.4) vérifiées par G^+ et G^-, l'on a

$$(\text{II.3})\quad \sum_0^{\mathrm{M}}\int d\omega_1 d\omega_2\langle\mathrm{N}+p\,|\,(-i\mathrm{G}^-(\sigma,\sigma_1))^m(-i\mathrm{G}^+(\sigma_2,\sigma_2))^{m+p}g(\sigma_2)\,|\,\mathrm{N}\rangle$$
$$=-i\int d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3\,\eta(\sigma,\sigma_1)\langle\mathrm{N}+p\,|\,\mathrm{H}^0(x_1)\,|\,\mathrm{N}+p\rangle$$
$$\times\sum_0^{\mathrm{M}}\langle\mathrm{N}+p\,|\,(-i\mathrm{G}^-(\sigma_1,\sigma_2))^m(-i\mathrm{G}^+(\sigma_2,\sigma_3))^{m+p}g(\sigma_3)\,|\,\mathrm{N}\rangle$$
$$-i\int d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3\,\eta(\sigma,\sigma_1)\langle\mathrm{N}+p\,|\,\mathrm{H}^-(x_1)\,|\,\mathrm{N}+p+1\rangle$$
$$\times\sum_0^{\mathrm{M}-1}\langle\mathrm{N}+p+1\,|\,(-i\mathrm{G}^-(\sigma_1,\sigma_2))^m(-i\mathrm{G}^+(\sigma_2,\sigma_3))^{m+p+1}g(\sigma_3)\,|\,\mathrm{N}\rangle$$
$$-i\int d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3\,\eta(\sigma,\sigma_1)\langle\mathrm{N}+p\,|\,\mathrm{H}^+(x_1)\,|\,\mathrm{N}+p-1\rangle$$
$$\times\sum_0^{\mathrm{M}+1}\langle\mathrm{N}+p-1\,|\,(-i\mathrm{G}^-(\sigma_1,\sigma_2))^m(-i\mathrm{G}^+(\sigma_2,\sigma_3))^{m+p-1}g(\sigma_3)\,|\,\mathrm{N}\rangle$$

où, pour la commodité, nous avons noté $(-iG^-(\sigma, \sigma'))^k$ le $k^{\text{ième}}$ itéré du noyau $-iG^-(\sigma, \sigma')$. Même convention à partir de $-iG^+(\sigma, \sigma')$. En posant :

Si nous posons d'une façon générale

$$\text{(II.4)}\quad \sum_0^M \int d\omega_1 d\omega_2 \langle N+p \,|\, (-iG^-(\sigma, \sigma_1))^m (-iG^+(\sigma_1, \sigma_2))^{m+p} g(\sigma_2) \,|\, N\rangle$$
$$= \int d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \langle N+p \,|\, K_M(\sigma, \sigma_1) \,|\, N+p-1\rangle$$
$$\times \sum_0^{M+1} \langle N+p-1 \,|\, (-iG^-(\sigma_1, \sigma_2))^m (-iG^+(\sigma_2, \sigma_3))^{m+p-1} g(\sigma_3) \,|\, N\rangle$$

il vient, à partir de (II.3), la relation de récurrence :

$$\text{(II.5)}\quad \langle N+p \,|\, K_M(\sigma, \sigma') \,|\, N+p-1\rangle$$
$$+ i\int d\omega_1 \langle N+p \,|\, H^0(x_1) \,|\, N+p\rangle \eta(\sigma, \sigma_1) \langle N+p \,|\, K_M(\sigma_1, \sigma') \,|\, N+p-1\rangle$$
$$= -i\eta(\sigma, \sigma') \langle N+p \,|\, H^+(x') \,|\, N+p-1\rangle$$
$$- i\int d\omega_1 d\omega_2 \langle N+p \,|\, H^-(x_1) \,|\, N+p+1\rangle \eta(\sigma, \sigma_1) \langle N+p+1 \,|\, K_{M-1}(\sigma_1, \sigma_2) \,|\, N+p\rangle$$
$$\times \langle N+p \,|\, K_M(\sigma_2, \sigma') \,|\, N+p-1\rangle$$

En faisant tendre M vers l'infini ([2]), les sommes des premier et second membre de (II.4) tendent respectivement vers $U(N+p/\sigma)$ et vers $U(N+p-1/\sigma)$ de sorte que le noyau intégral liant ces deux représentatifs est $\langle N+p \,|\, K_\infty(\sigma, \sigma') \,|\, N+p-1\rangle$, limite de la suite des noyaux

$$\langle N+p \,|\, K_0(\sigma, \sigma') \,|\, N+p-1\rangle, \quad \langle N+p \,|\, K_1(\sigma, \sigma') \,|\, N+p-1\rangle,$$
$$\langle N+p \,|\, K_2(\sigma, \sigma') \,|\, N+p-1\rangle, \quad \ldots$$

En portant ces divers résultats dans (I.2), on définit un opérateur diagonal dont les éléments de matrice seront :

$$\text{(II.6)}\quad \langle N \,|\, V(\sigma, \sigma') \,|\, N\rangle = \eta(\sigma, \sigma') \langle N \,|\, H^0(x') \,|\, N\rangle$$
$$+ \int \eta(\sigma, \sigma_1) \langle N \,|\, H^+(x_1) \,|\, N-1\rangle \langle N-1 \,|\, -iG^-(\sigma_1, \sigma') \,|\, N\rangle$$
$$+ \int \eta(\sigma, \sigma_1) \langle N \,|\, H^-(x_1) \,|\, N+1\rangle \langle N+1 \,|\, K_\infty(\sigma_1, \sigma') \,|\, N\rangle$$

et pourront être considérés comme des potentiels de diffusion.

III. Des méthodes semblables peuvent être développées dans le cas des états liés. On part alors d'une équation d'onde mise sous la forme ([3]) :

$$\text{(II.7)}\quad \Psi(\sigma) = \frac{1}{2}(\Psi(+\infty) + \Psi(-\infty)) - i\int \varepsilon(\sigma, \sigma') H(x') \Psi(\sigma') \, d\omega'$$

([2]) *Cf.* ARNOUS, *Proc. Roy. Irish. Acad.* (à paraître) à qui nous devons d'intéressantes discussions sur ce sujet; A. KLEIN, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 195.

([3]) CICCI, FUBINI, *Nuovo Cimento*, X, 1953, p. 1695.

$\varepsilon(\sigma, \sigma')$ étant $1/2$ quand σ est postérieure à σ', à $-1/2$ dans le cas contraire. Dans un état lié $\Psi(\pm\infty)$ s'annulent et notre équation de départ est une équation homogène. Les considérations de I et les résultats s'appliquent en remplaçant partout $\eta(\sigma, \sigma')$ par $\varepsilon(\sigma, \sigma')$ et en annulant tous les $U(n/-\infty)$. Les $V(n/\sigma)$ s'expriment en fonction de $V(0/\sigma)$, déterminé comme solution d'une équation intégrale homogène. On peut alors à partir de formules analogues à (II.4), obtenir une équation intégrale pour $U(0/\sigma)$ dont le noyau sera simplement $\varepsilon(\sigma, \sigma')\langle 0|H^0(x')|0\rangle + \int d\omega_1 \varepsilon(\sigma, \sigma_1)\langle 0|H^-(x_1)|1\rangle\langle 1|K_{\infty}^{\eta\to\varepsilon}\langle(\sigma_1, \sigma')|0\rangle$ et l'on peut voir aisément que les divers termes de la suite dont ce noyau est la limite sont les potentiels successifs qui résulteraient de la méthode de Lévy ([4]).

ÉLECTRICITÉ. — *Conductibilité électrique des alliages cuivre-étain solides et fondus.* Note (*) de Mme **Geneviève Darmois**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans des Communications précédentes ([1]), j'ai proposé d'admettre pour certains alliages la formation d'une combinaison définie dont la dissociation par élévation de température rend compte du faible coefficient de température de la résistivité. J'ai montré que cette idée s'applique convenablement pour les alliages Cu-Al et Cu-Zn. La discussion des mesures relatives aux bronzes permet d'apporter de nouveaux arguments favorables.

Pour les alliages solides, les mesures de Broniewski et Hackiewicz ([2]) ont porté sur des alliages très soigneusement recuits. La figure représente, en fonction de la composition, les résultats pour la conductibilité C à 0° C et le coefficient de température α de la résistivité.

Si notre conception est correcte, les composés définis doivent correspondre aux minima de C et aux minima de α. Le minimum m_1 correspond à Cu_4Sn, le minimum m_2 à Cu_3Sn_2. Nous donnons dans le tableau I les valeurs de C et α pour les deux métaux purs et les combinaisons

Tableau I.

	Cu.	Cu_4Sn.	Cu_3Sn_2.	Sn.
$C.10^{-4}$..........	60,58	2,15	6,62	8,74
$\alpha.10^{-3}$..........	4,15	0,66	2,39	4,40

A propos des alliages Cu-Al et Cu-Zn, nous avons montré que notre conception expliquait, pour les alliages fondus, l'existence d'un domaine où

([4]) Lévy, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 72.

(*) Séance du 24 mai 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1643 et 2391.

([2]) *Rev. Métall.*, 25, 1928, p. 671; 26, 1929, p. 20.

le coefficient de température de la résistivité est négatif. Ce même domaine existe pour les bronzes, d'après les mesures de K. Wagenmann ([3]). Le

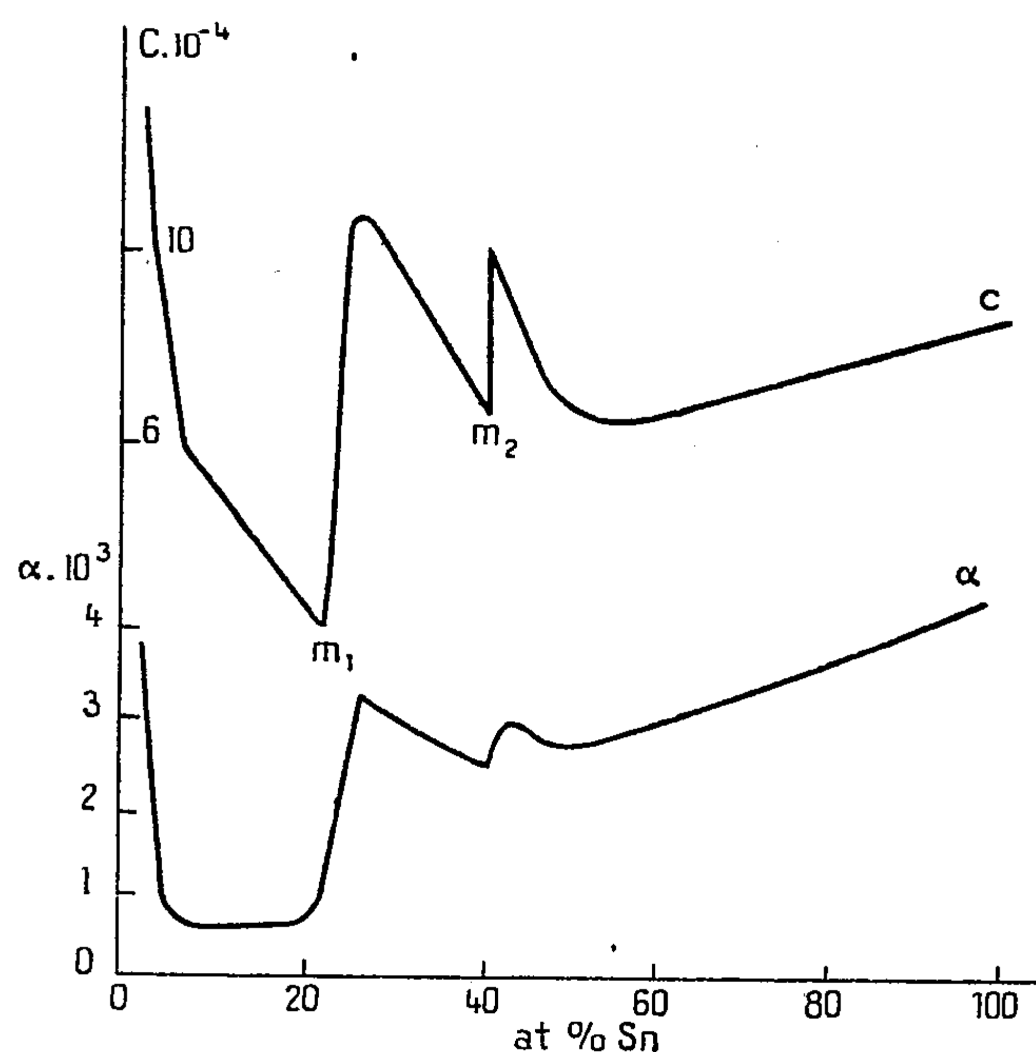


tableau II reproduit les mesures pour les alliages Cu-Sn fondus : t_F est la température de fusion complète, ρ_F la valeur de ρ à cette température. Nous nous sommes bornés aux alliages voisins des compositions ci-dessus.

Tableau II.

Atomes % Sn.	t_F.	$\rho_F \cdot 10^4$.	$\rho_{900} \cdot 10^4$.	$\alpha = \frac{\rho_{900} - \rho_F}{\rho_F (900 - t_F)} \cdot 10^4$.
0	1084	0,2138	[0,1972]extrap.	+4,3
11,78	883	0,5850	0,5853	+0,3
25,01	721	0,7500	0,7305	−1,44
28,31	705	0,7602	0,7420	−1,24
44,48	619	0,6662	0,6945	+1,50
100	232	0,4783	0,6267	+4,45

Une courbe construite avec ces quelques points indique un *minimum négatif* de α vers la composition $SnCu_4$. Ce « bronze des miroirs » serait ainsi un composé stable au-dessus de son point de fusion. Cette stabilité ne semble pas persister à température élevée, comme le montrent les valeurs de ρ aux températures supérieures à 900° C.

([3]) *Dissertation Aachen*, 1913.

TABLEAU III.

t.	800.	900.	1 000.	1 100.	1 200.	1 300.	1 400.	1 500.
ρ_t (25,01)...	0,7402	0,7305	0,7250	0,7222	0,7208	0,7215	0,7232	0,7260

On voit que ρ diminue d'abord, puis augmente ensuite.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Hystérésis diélectrique et élasticité retardée.* Note de MM. **Jean Granier** et **Paul Caillon**, présentée par M. Jean Cabannes.

Certains hauts-polymères linéaires étant le siège d'importants phénomènes d'hystérésis diélectrique et d'élasticité retardée nous ont paru constituer des matériaux de choix pour étudier les rapports entre ces deux phénomènes.

Si, par exemple, un échantillon de chlorure de polyvinyle (pur ou plastifié) constitue le diélectrique d'un condensateur, la quantité d'électricité absorbée par ce condensateur lorsqu'on applique brusquement, entre ses armatures, une différence de potentiel que l'on maintient ensuite constante peut s'écrire

$$Q = Q_0 + Q_1 + Q_2,$$

où Q_0 correspond à une charge instantanée (à l'échelle de temps de nos expériences), Q_1 à une charge lente liée à la polarisation progressive du diélectrique, Q_2 aux pertes par conductibilité ; Q_1 tend vers une limite pour un temps de charge infini. Inversement, la décharge de ce condensateur par mise en court-circuit de ses armatures permet de récupérer instantanément une quantité d'électricité égale à Q_0 et, au bout d'un temps infini, une quantité d'électricité égale à Q_1.

D'un autre coté, si l'on soumet brusquement une éprouvette du même échantillon à une contrainte maintenue ensuite constante, on constate une déformation qui peut s'écrire

$$D = D_0 + D_1 + D_2,$$

où D_0 correspond à une déformation élastique instantanée (à l'échelle de temps de nos expériences), D_1 à une déformation lente tendant vers une limite, D_2 à une déformation de caractère visqueux. A la suppression de la contrainte la déformation D_0 disparaît instantanément, D_1 disparaît progressivement mais D_2 subsiste.

Nous avons étudié expérimentalement les fonctions $Q_1(t)$ et $D_1(t)$ pour des temps t variant de 5 à 2 000 s, pour plusieurs séries d'échantillons et pour des températures qui font passer le corps par tous les états de la viscoélasticité. Pour éliminer les constantes liées aux caractéristiques géométriques et à la valeur de la contrainte exercée, il est commode de représenter $\log dQ_1/dt$ ou

$\log dD_1/dt$, c'est-à-dire le logarithme du courant de charge i (ou de décharge) et le logarithme de la vitesse v de déformation en fonction du logarithme du temps.

L'essai mécanique consistait en une mesure d'allongement. Celui-ci ne dépassait pas 2 % et, sous la faible traction exercée, nous avons pu vérifier que le principe de superposition de Boltzmann s'appliquait. Dans l'intervalle de temps servant aux mesures, la déformation D_2 ne donnait lieu qu'à de très faibles corrections.

L'essai électrique consistait en une mesure du courant de décharge par un montage électrométrique (1) éliminant les difficultés provenant de la conductibilité des échantillons de chlorure de polyvinyle à température élevée.

Les mesures électriques nous ont donné, pour des températures convenables, des *courbes* dont la concavité est tournée vers les y négatifs et dont la pente, toujours négative, est d'autant plus accusée que $\log t$ est plus grand. Par contre, les mesures mécaniques nous ont toujours fourni des *droites* dont la pente varie, suivant la température, entre — 0,95 et — 0,75.

En ce qui concerne l'*hystérésis diélectrique*, la théorie de Wagner est suffisante pour rendre compte de la forme des courbes obtenues et amène à considérer que le temps t dont l'abscisse correspond au point de la courbe de pente — 1 est égal au temps de retard le plus probable τ_e; pour du chlorure de polyvinyle de poids moléculaire 40 000 plastifié à 10 % de dioctylphtalate cette valeur de τ_e vaut 2 000 s à 60° C et 5 s à 90° C.

L'élasticité retardée du même échantillon obéit au contraire en première approximation à la loi de Nutting (2) dont l'équivalent pour l'hystérésis diélectrique (loi de Schweidler-Curie) n'est pas acceptable et il n'existe pas de temps de retard τ_m privilégié.

Cette comparaison expérimentale directe montre, *dans les intervalles de temps étudiés*, l'origine différente et l'indépendance de l'hystérésis diélectrique et de l'élasticité retardée. L'hystérésis diélectrique s'explique par une polarisation ionique dont le temps de retard le plus probable peut être défini pour chaque température. L'élasticité retardée reflète au contraire la grande diversité des vitesses d'orientation et de déroulement des chaînes ou segments de chaînes des macromolécules constituant ces hauts polymères linéaires.

Nous nous proposons d'étendre nos expériences à des courants et à des déformations alternatives de faible fréquence.

---

(1) J. Granier, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° 80, 1935.

(2) G. W. Scott Blair, *A Survey of general and applied Rheology*, Pitman and Sons, 1949.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de l'action de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle. Influence de différents solvants.* Note de M. **Robert Sauterey**, présentée par M. Paul Pascal.

La réaction de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle est étudiée dans des mélanges eau-alcool, eau-glycol, eau-glycérine, en présence de tampons. La réaction est toujours du deuxième ordre, plus rapide dans les solutions eau-glycérine, plus lente dans les solutions eau-alcool. Dans ce dernier cas, la baisse du pH de la solution est insuffisante pour expliquer la lenteur de la réaction.

Poursuivant l'étude de la réaction de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle (1), (2), (3), nous avons étudié l'influence d'alcools ou de polyalcools dans le milieu réagissant. Dans notre première Note, nous avions constaté le fait que l'addition de glycérine accélérait la réaction, que l'addition d'alcool la ralentissait. L'étude est évidemment poursuivie dans les conditions définies précédemment, pH constant, qui rendent la réaction du deuxième ordre.

Les conditions expérimentales sont toujours les mêmes, température constante de 25°, les concentrations en ester et en ammoniaque étant égales toutes deux à 1/5e de molécule-gramme par litre, la solution étant tamponnée par l'addition d'une quantité de chlorure d'ammonium égale à celle de l'ammoniaque.

Cette étude a été faite en solution eau-glycérine pour des concentrations en glycérine de 0 à 25 % en volume; en solution eau-glycol éthylénique pour des concentrations en glycol de 0 à 50 %; en solution eau-alcool pour des concentrations de 0 à 50 %.

Dans toutes ces expériences, nous constatons que la réaction conserve son caractère de réaction du deuxième ordre, et dans le tableau, nous avons indiqué simplement les constantes bimoléculaires de vitesse.

Concentrations (%).	K_2. glycérine.	glycol.	alcool.
0	72	72	72
2,5	83	70	64
5	–	73	58
7,5	92	68	53
10	110	70	46
15	–	64	37
25	105	58	22
37,5	–	42	15,5
50	–	33	10

(1) R. Sauterey, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 990.
(2) R. Sauterey, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1018.
(3) R. Sauterey, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1504.

Nous constatons que dans les mélanges eau-glycérine, l'accélération de la réaction, en milieu tamponné, ne se produit que pour de faibles additions de glycérine et que par suite la vitesse reste parfaitement constante. La viscosité du milieu interdit pratiquement de poursuivre l'étude, par prélèvement à la pipette et dosage, pour des concentrations en glycérine supérieures à 25 %.

Dans les mélanges eau-glycol, nous trouvons bien un résultat intermédiaire entre celui dans les mélanges eau-glycérine et celui pour les mélanges eau-alcool. La constante de vitesse reste pratiquement constante, à la précision avec laquelle elle est définie, jusqu'à une concentration de 25 % en glycol éthylénique; pour des concentrations supérieures, l'abaissement de cette constante de vitesse commence à être plus sensible.

Enfin, dans les solutions eau-alcool, la baisse de la constante K_2 est régulière et assez importante.

Dans une Note précédente nous avions constaté que l'on pouvait relier les variations de la constante de vitesse au pH du milieu réactionnel, dans le cas de solutions aqueuses tamponnées à des pH différents.

Nous avons contrôlé si cette règle s'appliquait également dans le cas présent. Dans la littérature chimique on ne trouve les constantes de dissociation de solutions ammoniacales que dans le cas de solutions hydroalcooliques ([4]).

En attendant la détermination des constantes d'ionisation de l'ammoniaque dans les solutions eau-glycérine et eau-glycol éthylénique qui fera l'objet d'une publication ultérieure, nous avons comparé les résultats dans le cas des solutions eau-alcool.

Nous avons calculé d'après la formule proposée dans la Note citée ci-dessus les constantes de vitesse pour différentes concentrations en alcool, d'après les constantes d'ionisation données par Michaëlis pour les solutions d'ammoniaque dans les mélanges hydroalcooliques. Nous constatons que les constantes calculées dans ces conditions sont toujours supérieures à celles trouvées expérimentalement. L'écart entre valeur calculée et valeur expérimentale augmente avec la concentration d'alcool. La baisse de pH du milieu réagissant est donc insuffisante pour expliquer le ralentissement de la réaction par addition d'alcool.

Nous poursuivons actuellement l'étude de la réaction sur d'autres solvants pour compléter les résultats expérimentaux devant permettre de proposer un mécanisme pour la réaction.

([4]) MICHAËLIS, *Zeits. Phys. Chem.*, **116**, 1925, p. 145.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Sur la détermination expérimentale des activités du cuivre et de l'or dans leurs alliages.* Note (*) de MM. **Daniel Balesdent** et **Maurice Dode**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude de la dissociation des oxydes de cuivre en présence d'or, jointe à des mesures potentiométriques de l'activité du cuivre dans l'alliage ([1]), conduit à adopter pour les chaleurs de formation des oxydes de cuivre des valeurs très différentes de celles qui sont généralement admises.

Or, si la détermination d'un potentiel d'électrode constitue une mesure très directe de l'activité, cette méthode se montre d'une application délicate en raison des nombreux phénomènes secondaires qui viennent altérer l'état de la surface de l'électrode au cours même des mesures. Comme l'a souligné Chiche ([1]), le potentiel d'électrode ne se stabilise qu'assez lentement et il existe toujours une certaine incertitude lorsque l'on adopte la valeur stationnaire expérimentale comme valeur d'équilibre.

En ce qui concerne les alliages de cuivre et d'or, les mesures effectuées par différents auteurs ([1]), ([2]), ([3]) ne sont sensiblement concordantes que pour les alliages riches en cuivre. Dans ce domaine, les entropies de dissolution que l'on peut en déduire indiquent que la solution est à peu près régulière, cela tout au moins aux températures inférieures à 600° C. Au-dessus de 600°, au contraire, ainsi qu'à toute température pour les alliages de titre en cuivre inférieur à 0,5, les résultats sont passablement divergents; de plus ils correspondent toujours à une solution qui serait très loin d'être régulière.

La mesure des tensions de vapeur du cuivre ou de l'or au-dessus de la solution solide permet aussi de déterminer les activités de ces métaux dans l'alliage. De telles mesures ont été effectuées, en 1951, par effusion avec de l'or radioactif ([4]), mais les résultats sont malheureusement trop imprécis pour fournir autre chose que des ordres de grandeur.

Nous avons donc essayé d'atteindre l'activité du cuivre dans ses alliages par une autre méthode. Nous nous sommes adressés pour cela à l'étude de l'équilibre de réduction du sulfure cuivreux par l'hydrogène en présence d'or. La réaction



$$Cu_2S + H_2 \rightleftharpoons 2\,Cu + SH_2$$

dont la constante d'équilibre K a fait l'objet de mesures récentes précises ([5]),

(*) Séance du 31 mai 1954.

([1]) P. Chiche, *Annales de Chimie*, 7, 1952, p. 361-398.

([2]) C. Wagner et G. Engelhardt, *Z. Physik. Chem.*, A 159, 1932, p. 241-267.

([3]) F. Weibke et U. Quadt, *Z. Elektrochem.*, 45, 1939, p. 715-727.

([4]) L. D. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 757-760.

([5]) A. A. Brooks, *J. Amer. Chem. Soc*, 75, 1953, p. 2464-2467.

devient alors bivariante et la constante K se trouve liée à l'activité a du cuivre dans l'alliage par la relation

$$K = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} a^2.$$

La mesure du rapport $\rho = p_{H_2S}/p_{H_2}$ fournit immédiatement la valeur de l'activité $a = \sqrt{K/\rho}$.

A cet effet, on introduit un mélange de poudres d'or et de cuivre, de titre global connu, dans un tube de quartz, en relation avec une pompe en verre, grâce à laquelle on fait circuler à travers la poudre un mélange d'H_2 et d'H_2S, jusqu'à ce que sa composition demeure constante. En faisant varier la température, on obtient ainsi, avec un même mélange, toute une suite de mesures correspondant à un même titre d'alliage. Les résultats que l'on obtient ainsi sont bien reproductibles; lorsque, ayant changé la température, on revient aux températures précédentes, on retrouve bien la même composition de la phase gazeuse.

Des mesures ont ainsi été effectuées pour des titres compris entre 0,15 et 0,5 et à des températures allant de 500 à 870° C; les résultats obtenus sont en accord avec les quelques valeurs obtenues antérieurement par Knepper et Schenck, au cours d'un travail de thèse déjà ancien et ayant pour objet de montrer que la présence d'or favorise la réduction du sulfure de cuivre, mais dont les résultats n'ont été publiés et interprétés que récemment par N. G. Schmall ([6]).

Les résultats auxquels nous sommes arrivés montrent que, contrairement à ce qu'indiquent les mesures de f. é. m., la solution solide or-cuivre doit être considérée comme régulière à toute température, et pour toute composition. Pour un mélange donné, le produit $T \log\gamma$, où γ est le coefficient d'activité, se montre en effet constant, à 3 ou 4 % près, lorsque T varie. En revanche, lorsque l'on examine la manière dont varie l'activité en fonction du titre N en cuivre, ou mieux $T \log\gamma$ en fonction de $(1-N)^2$, on n'obtient pas de courbe aussi satisfaisante que celle que l'on serait en droit d'attendre de la méthode.

La raison de cette anomalie doit sans doute être recherchée dans la formation, au sein du mélange de poudres, de différents alliages, de titres certes voisins, mais cependant différant un peu de l'un à l'autre, et de la mise en équilibre de la phase gazeuse avec l'un particulier de ces alliages et dont il est impossible de connaître la composition de façon précise. Un calcul d'erreur montre que la détermination de la valeur de $T \log\gamma$, à température constante, en fonction du titre N en cuivre est très influencée par une erreur sur ce titre, autrement dit que la méthode en question ne pourra fournir de valeur exacte de l'activité que si l'on arrive à bien connaître le titre de l'alliage avec lequel on est en équilibre. Des recherches sont en cours à ce sujet, en utilisant des

([6]) *Z. anorg. allgem. Chem.*, 266, 1951, p. 1-29.

alliages de titres connus et battus en feuilles minces de 30 μ d'épaisseur, de façon à assurer un bon équilibre avec le gaz et à rendre faciles les phénomènes de diffusion avec le sulfure formé. Par contre, la variation de $T \log \gamma$, à titre constant, en fonction de la température, est relativement peu influencée par une erreur sur le titre N; aussi, bien que ne permettant pas de déterminer de façon précise les activités en fonction du titre, les résultats dont nous disposons actuellement permettent néanmoins de conclure à la quasi-régularité des solutions solides or-cuivre, pour toute composition, au-dessus de 500° C.

Ces résultats apportent donc de fortes restrictions à la validité de la méthode de détermination des activités des constituants des alliages par mesure de force électromotrice.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Structure micrographique de l'acier et fragilité due à l'hydrogène*. Note (*) de MM. **Paul Bastien** et **Pierre Amiot**, présentée par M. Albert Portevin.

L'hydrogène introduit à froid dans le fer et les aciers, par attaque à l'acide ou chargement électrolytique, provoque un abaissement provisoire de la capacité de déformation plastique de ces métaux ([1]). Cette action de l'hydrogène disparaît de façon réversible, si la déformation plastique est réalisée en dessous d'une certaine température que l'on peut situer vers — 110° C ([2]).

Des essais préliminaires nous ayant montré que l'amplitude de la chute de capacité de déformation d'un acier, pour un chargement en hydrogène donné, est fortement sous la dépendance de la structure, nous avons choisi un acier au chrome-molybdène de composition (C = 0,26 % ; Cr = 1,02 % ; Mo = 0,30 %) telle qu'il soit apte, par traitements thermiques appropriés, à prendre la totalité des structures micrographiques possibles pour un acier, à l'état α (tableau I).

L'hydrogène a été introduit dans le métal par chargement électrolytique, dans des conditions telles que, dans tous les cas, la quantité de gaz diffusé était sensiblement la même (de l'ordre de 2 cm³ pour 100 g, vérifiée par extraction dans le vide à 600° C).

Une des caractéristiques mécaniques les plus sensibles à l'effet de l'hydrogène est la striction à la rupture Σ %, obtenue par traction statique; nous avons choisi, comme indice de la sensibilité d'une structure micrographique à un chargement donné en hydrogène, le rapport $(\Sigma_n - \Sigma_c)/\Sigma_n$ % dans lequel Σ_n est la striction d'une éprouvette non chargée et Σ_c la striction d'une éprouvette

(*) Séance du 31 mai 1954.

([1]) P. Bastien, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 105.

([2]) P. Bastien et P. Azou, *Comptes rendus*, 227, 1949, p. 1337.

chargée en hydrogène, dans les mêmes conditions d'essai notamment au point de vue température.

Les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU I.

Température de l'essai.....	+ 15° C.		— 80° C.		— 196° C.	
Structure micrographique.	Σ_n %.	$\frac{\Sigma_n - \Sigma_c}{\Sigma_n}$ %.	Σ_n %.	$\frac{\Sigma_n - \Sigma_c}{\Sigma_n}$ %.	Σ_n %.	$\frac{\Sigma_n - \Sigma_c}{\Sigma_n}$ %.
Perlite globulaire..........	76	31	70,5	66	57	0
Perlite lamellaire fine.......	66	39	62	50	21	0
Perlite lamellaire grossière...	62,5	42	56	56	15	0
Bainite fine................	60	56	57	67	9	0
Bainite grossière............	38,5	93	42	94	3	0
Martensite revenue à 550° C...	63	94	60	87	60	0
Martensite.................	47,5	100	35,5	100	–	–

a. La structure micrographique d'un acier est d'autant moins sensible à l'action fragilisante de l'hydrogène que ses propriétés plastiques sont meilleures. Les perlites, et parmi elles celles à carbures coalescés, sont parmi les moins affectées par l'introduction d'hydrogène. Des essais complémentaires ont d'ailleurs montré qu'il en était de même des sorbites à carbures fins, dispersés et coalescés. La réalisation d'états voisins de l'équilibre physico-chimique, structural et mécanique (absence de tensions internes), est donc souhaitable à cet égard;

b. la fragilité due à l'hydrogène dépend de la température : elle passe par un maximum au-dessous de l'ambiante, sauf pour la martensite revenue à 550° pour laquelle le maximum paraît situé entre + 15° et + 100° C;

c. comme antérieurement trouvé par l'un de nous ([2]), la fragilité due à l'hydrogène est nulle à la température de l'azote liquide (— 196° C); elle réapparaît d'ailleurs si la température du métal, au moment de la déformation plastique, est remontée au-dessus de — 110° C.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Température de transition de fragilité; critère de qualité des électrodes de soudage à l'arc.* Note (*) de MM. **Daniel Sérérian** et **Marcel Moneyron**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les auteurs ont cherché à classer les différentes nuances d'électrodes de soudage à l'arc par leur température de transition de fragilité; les électrodes à enrobage basique présentent à cet égard les meilleures caractéristiques. Ils ont ensuite étudié l'influence des traitements thermiques ainsi que la température de transition de deux assemblages exécutés avec deux qualités d'électrodes basiques.

Les essais mécaniques classiques ou les essais spéciaux qui définissent la

(*) Séance du 31 mai 1954.

qualité des soudures, mettent en évidence la nette supériorité des électrodes à enrobage basique qui peut s'expliquer [1] :

— par les réactions plus complètes de désoxydation et de dénitruration du métal dans le système métal liquide-laitier basique et par les faibles concentrations en hydrogène ($O_2 \leqq 0{,}020$ %, $N < 0{,}015$ %, $H = 3$ à 5 cm³ pour 100 g);

— par la structure particulière du métal déposé par fusion.

Les recherches qui font l'objet de cette Note ont été entreprises en vue de classer les électrodes de soudage à l'arc en prenant comme critère de qualité la *température de transition de fragilité* θ_t qui peut être définie par l'essai de choc sur éprouvettes entaillées.

Les essais ont été conduits de la manière suivante : dans une même coulée d'acier Martin extra-doux au carbone ($C = 0{,}08$ %) il a été tiré du fil de 4 mm de diamètre destiné à recevoir différentes nuances d'enrobage :

— *enrobages acides*, des systèmes $FeO—SiO_2$ (électrodes oxydantes) ou $FeO—SiO_2—MnO$;

— *enrobages à base de rutile*, du système $TiO_2—SiO_2—MnO$;

— *enrobages volatils*, contenant une grande quantité de produits cellulosiques avec des produits désoxydants et dénitrurants;

— *deux enrobages basiques*, du système $CaO—SiO_2—MnO$ déposant un métal ayant 50 kg/mm² de résistance pour l'un et 60 kg/mm² pour l'autre.

Les éprouvettes de résilience Charpy prélevées dans les dépôts obtenus par fusion à l'arc ont été portées à la température de l'essai entre + 15° et — 80° C puis soumises à l'essai de choc. Les résultats de nos essais sont groupés dans le diagramme de la figure 1.

La température de transition peut-être définie par le point d'inflexion de la courbe $K = f(\theta_t)$ mais la dispersion trop grande des résultats au voisinage de la température de transition nous a conduit à fixer pour la définition de θ_t, en accord avec d'autres auteurs, [2] une résilience limite $K_0 = 5{,}5$ kgm/cm² pour les éprouvettes entaillées type Charpy. Cette valeur arbitraire de la résilience est souvent au-dessus du point d'inflexion.

Les résultats obtenus par cette méthode permettent de préciser que la température de transition des électrodes à enrobage acide (courbe II) et volatil (courbe IV), se situe dans une zone thermique voisine de — 40° C; les enrobages à base de rutile (courbe III) vers — 60° C; les électrodes à enrobage basique (courbes V et VI) présentent une température de transition nettement plus basse dans la zone de — 80 à — 90° C.

L'influence de la structure sur la température de transition a été étudiée après traitement thermique des éprouvettes de choc, d'une part à 650° et

---

(1) D. Séférian, *Rev. Métall.*, 48, 8, 1951, p. 519.

(2) Rinebolt et Harris, *Welding Journal*, 3, 1951; M. Lefèvre et J. Lemoine, *Arcos*, 125, 1952, p. 3171.

d'autre part, par recuit à 900° C. Le traitement à 650° C ne modifie pas la structure du métal fondu, mais libère l'hydrogène total, il tend à améliorer le travail au choc aux basses températures, sans déplacement sensible de la température de transition. Par contre, le recuit à 900° C qui modifie la structure soit en normalisant les grains de ferrite, soit en faisant apparaître une nouvelle phase (perlite) déplace nettement la température de transition vers les températures ordinaires, donc augmentation de la fragilité à froid.

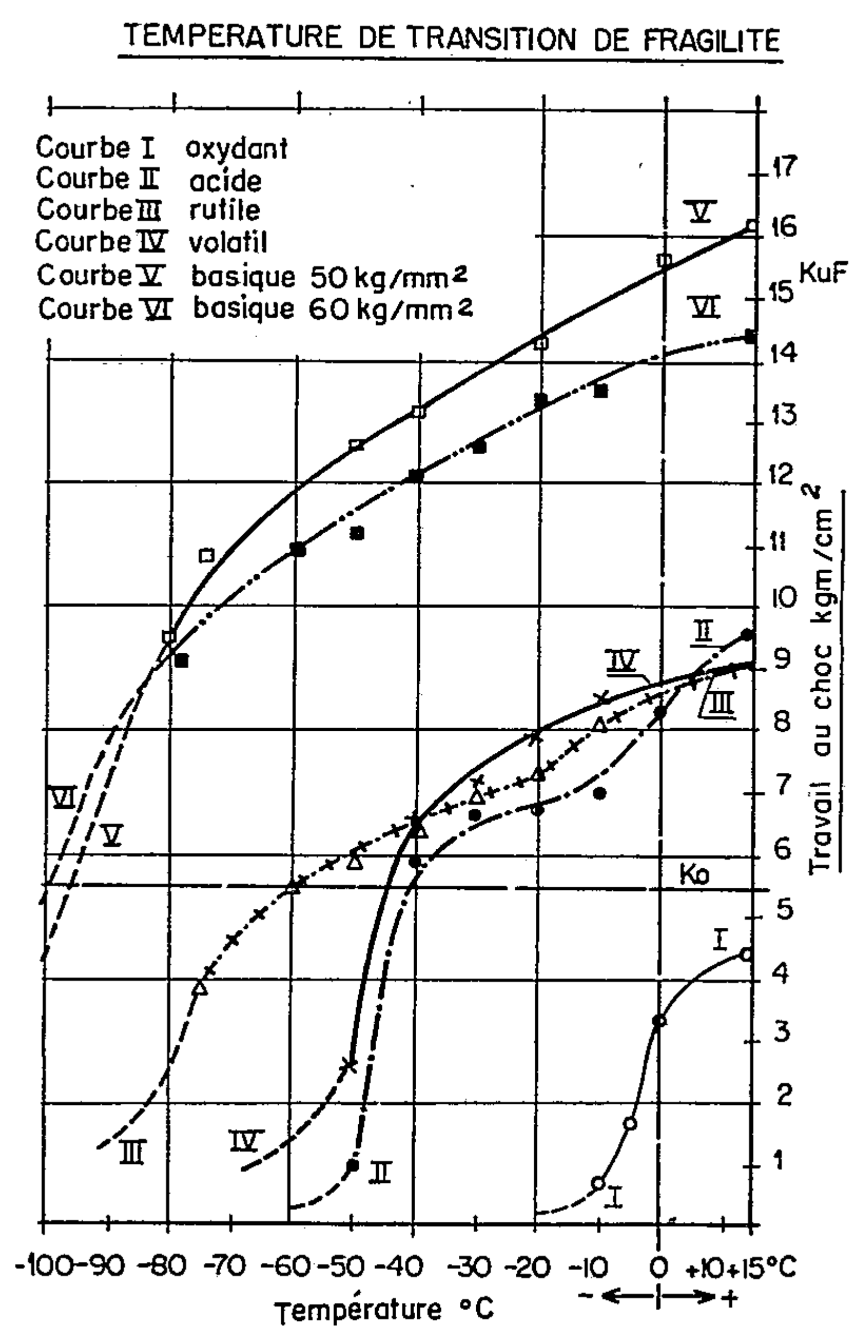


Fig. 1.

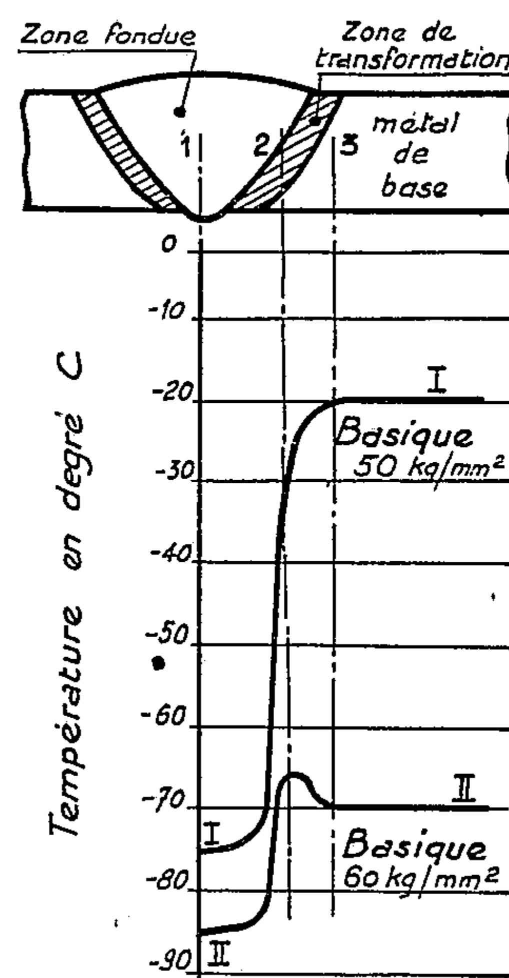


Fig. 2.

Dans une deuxième série d'essais nous avons déterminé les températures de transition des assemblages réalisés avec les deux nuances d'électrodes basiques :

— assemblage sur acier doux au carbone avec l'électrode de 50 kg/mm² (courbe I, *fig.* 2);

— assemblage sur acier mi-doux faiblement allié avec l'électrode de 60 km/mm² (acier Marine 60 SS) (courbe II, *fig.* 2).

Les températures de transition ont été définies pour les trois zones principales : zone fondue (1), zone de transformation (2) et zone non affectée du métal de base (3). Les résultats des essais sont représentés sur la figure 2.

Il en résulte que les assemblages réalisés par soudage à l'arc sur les aciers de

construction de qualité donnent une température de transition nettement favorable. Pratiquement, la fragilité du cordon de soudure aux basses températures n'est pas à craindre, en particulier ceux réalisés avec les électrodes basiques. Par contre, les électrodes à enrobage acide oxydant sont nettement défavorables (courbe I, *fig.* 1); leur température de transition se situe vers 0° C.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques analogies entre les chlorures et les bromures basiques de magnésium.* Note de Mme **Léone Walter-Lévy** et Mlle **Yolande Bianco**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons précédemment établi l'existence des chlorures basiques de magnésium : Cl_2Mg, $2Mg(OH)_2$, $4H_2O$ (1) et Cl_2Mg, $2Mg(OH)_2$, $2H_2O$ (2). Des bromures basiques de formules correspondantes ont été obtenus dans des conditions de préparation analogues à celles des chlorures par action de la magnésie sur le bromure de magnésium.

Le domaine d'existence des bromures à 2 et $4H_2O$ est plus restreint que celui des chlorures correspondants. En fonction de la température, la zone de formation de Br_2Mg, $2Mg(OH)_2$, $4H_2O$ s'étend de 125 à 150° au lieu de 75 à 175° pour le chlorure à $4H_2O$; en fonction de la concentration en bromure, elle est comprise entre 3,2 et 3,4 mol/1 000 g (Br_2Mg, $6H_2O$), alors que celle du chlorure allait de 3,9 à 4,5 mol/1 000 g.

Le composé Br_2Mg, $2Mg(OH)_2$, $2H_2O$ ne se forme de 150 à 200° qu'à partir du bromure neutre à $6H_2O$ et de la magnésie, alors que le chlorure pouvait être obtenu à partir de solutions concentrées.

Le début des réactions est marqué par l'apparition de deux sels plus basiques, instables, non encore complètement identifiés, de spectres A et B, qui font place aux bromures à 4 et $2H_2O$, ceux-ci paraissent stables et subsistent encore au bout de huit semaines à 125 et 150°. Les divers composés basiques ont été séparés du bromure neutre par lavage prolongé à l'alcool, avec contrôle par le nitrate d'argent, ils ont été desséchés sous l'anhydride phosphorique, le sel à $4H_2O$ peut également être desséché à l'air et à 100° et le sel à $2H_2O$ à 100 et 150°.

Les résultats analytiques relatifs à une moyenne de 10 préparations sont groupés ci-après :

	$\frac{Br_2}{Mg}$ trouvé.	$\frac{Br_2}{Mg}$ théorique.	$\frac{H_2O}{Mg}$ trouvé.	$\frac{H_2O}{Mg}$ théorique.
Br_2Mg, $2Mg(OH)_2$, $4H_2O$	0,328	0,333	2,008	2,00
Br_2Mg, $2Mg(OH)_2$, $2H_2O$	0,321	0,333	1,35	1,33
Composé de spectre A	de 0,119 à 0,154		de 1,02 à 1,53	
» » B	de 0,140 à 0,181		de 1,18 à 1,80	

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 513.
(2) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1108.

Les principales distances réticulaires des différents sels sont les suivantes :

Br_2Mg, $2Mg(OH)_2$, $4H_2O$. — f 10,5; F 5,70; f 5,20; FF 3,96; f 3,49; F 3,42; m 3,39; f 3,10; f 2,99; FF 2,94; F 2,83; f 2,74; F 2,62; f 2,54; FF 2,49; ff 2,36; m 2,27; f 2,24; m 1,97; f 1,92.

Br_2Mg, $2Mg(OH)_2$, $2H_2O$. — ff 8,42; m 5,73; fff 4,49; ff 4,02; m 3,71; f 3,56; f 3,20; F 3,00; ff 2,90; ff 2,79; f 2,66; ff 2,64; FF 2,53; ff 2,30; fff 2,20; fff 2,15; F 2,10; f 1,99; fff 2,00; fff 1,83; fff 1,76; m 1,62; fff 1,55; fff 1,48; fff 1,43; fff 1,36.

Composé, de spectre A. — F 8,25; f 4,39; FF 4,15; fff 3,80; fff 3,68; ff 2,75; fff 2,67; fff 2,63; f 2,46; F 2,36; f 2,01; f 1,71; m 1,54.

Composé, de spectre B. — f 8,21; f 5,12; ff 4,54; FF 4,21; f 3,94; ff 3,83; f 3,56; fff 3,24; FF 3,12; f 2,74; fff 2,68; m 2,42; m 2,28; m 2,24; fff 2,09; fff 1,91; m 1,55.

Il y a isomorphisme apparent assez net entre les chlorures et les bromures à 2 et $4H_2O$.

Les densités des deux bromures Br_2Mg, $2 Mg(OH)_2$, 2 et $4H_2O$ sont respectivement égales à 2,55 et 2,34 ce qui permet de calculer les volumes moléculaires 263 et 265 $Å^3$ pour les chlorure et bromure à $4H_2O$ et 205 et 219 $Å^3$ pour les sels à $2H_2O$. Les volumes correspondants sont donc du même ordre; les écarts s'expliquent par la comparaison des distances réticulaires, plus grandes dans le cas des bromures que dans celui des chlorures, les différences étant plus marquées pour les sels à $2H_2O$ que pour ceux à $4H_2O$.

Les deux halogénures basiques à $2H_2O$ peuvent également être obtenus à partir des hydrates à $4H_2O$ par dessication à 125 et 150° pour le chlorure, de 125 à 200° pour le bromure, ils présentent le même diagramme de rayons X que ceux obtenus par voie humide.

Nous avons donc pû mettre en évidence deux bromures basiques de magnésium Br_2Mg, $2 Mg(OH)_2$, 4 et 2 H_2O qui sont isomorphes des chlorures correspondants, ils se forment à températures plus élevées et ont des zones d'existence plus réduites en fonction des concentrations.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réversibilité de la fixation de l'anhydride sulfurique sur l'azote d'une amine aromatique.* Note (*) de MM. **Robert Lantz** et **Pierre Obellianne**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acides sulfamiques se préparent souvent par l'action d'une amine aromatique primaire ou secondaire sur la combinaison, de formule (I) [1] de l'anhydride sulfurique avec une amine tertiaire, la combinaison dérivée de la pyridine étant la plus fréquemment utilisée. Le fait que la réaction, effectuée

(*) Séance du 31 mai 1954.

[1] Baumgarten, *Ber. D. Chem. Gesells.*, 62, 1929, p. 825.

sur certaines amines, ne donne pas un rendement quantitatif nous a fait supposer qu'elle était alors réversible.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons chauffé à 80°, pendant 1 h, un mélange de pyridine (5 cm³) et de l'acide sulfamique correspondant au dinitro-2.4 aminobenzène formé dans le milieu réactionnel par double décomposition entre son sel de sodium (1 g) [2] et le chlorure de pyridinium (0,26 g). En versant ensuite une partie du mélange dans de la soude caustique, en filtrant et en faisant agir une solution d'aniline dans l'acide chlorhydrique aqueux sur le filtrat, on obtenait une coloration rouge qui, d'après Baumgarten [3], est caractéristique de la combinaison pyridine-anhydride sulfurique. On avait vérifié que cette coloration ne se produisait pas dans des réactions qui ne différaient de la précédente que par la suppression du sulfamate ou par son remplacement par de la dinitraniline. La réversibilité de la sulfonation résulte de cette expérience.

Il y avait tout lieu de penser que la combinaison ainsi formée serait capable de transformer une amine en acide sulfamique. Nous avons cherché à montrer qu'il en était bien ainsi en ajoutant de l'aniline ou plutôt le chlorhydrate de cette base (0,15 g) à un mélange de pyridine (1 cm³) séchée (0,14 % d'eau) et du sulfamate de sodium (0,2 g) utilisé dans l'opération précédente qui était transformé en acide sulfamique sous l'action du chlorhydrate d'aniline. Après avoir chauffé l'ensemble 1 h à 80° on éliminait la pyridine, l'aniline et la dinitraniline en ajoutant de l'eau et de la soude caustique, en filtrant, en évaporant le filtrat alcalin, en reprenant le résidu par de l'eau et après avoir répété les deux derniers traitements, en extrayant quatre fois à l'éther la solution obtenue. Après avoir hydrolysé celle-ci à l'ébullition en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, on la filtrait pour éliminer la majeure partie de la dinitraniline provenant du sulfamate initial non transformé puis on la traitait par l'anhydride acétique et on la neutralisait. L'acétanilide formé était ensuite recristallisé et caractérisé. Cette expérience démontre le transfert du groupe sulfonique de la dinitralinine à l'aniline. Ce transfert peut d'ailleurs se produire en l'absence de pyridine; nous l'avons constaté dans une expérience identique à la précédente dans laquelle nous avions remplacé la pyridine par un volume égal d'aniline.

Pour déterminer la quantité d'acide phénylsulfamique formé on dose, par diazotation, l'aniline produite par son hydrolyse. On constate ainsi qu'à la fin d'une opération effectuée en présence de pyridine, identique à celle décrite plus haut, 83 % de l'anhydride sulfurique lié aux groupes amino se trouvent sur l'aniline [4]. Les rapports moléculaires du sulfamate à l'amine totale cor-

---

(2) Préparé selon l'exemple 2 de la demande de brevet français 641.093.

(3) Baumgarten, *Ber. D. Chem. Gesells.*, 64, 1931, p. 1525.

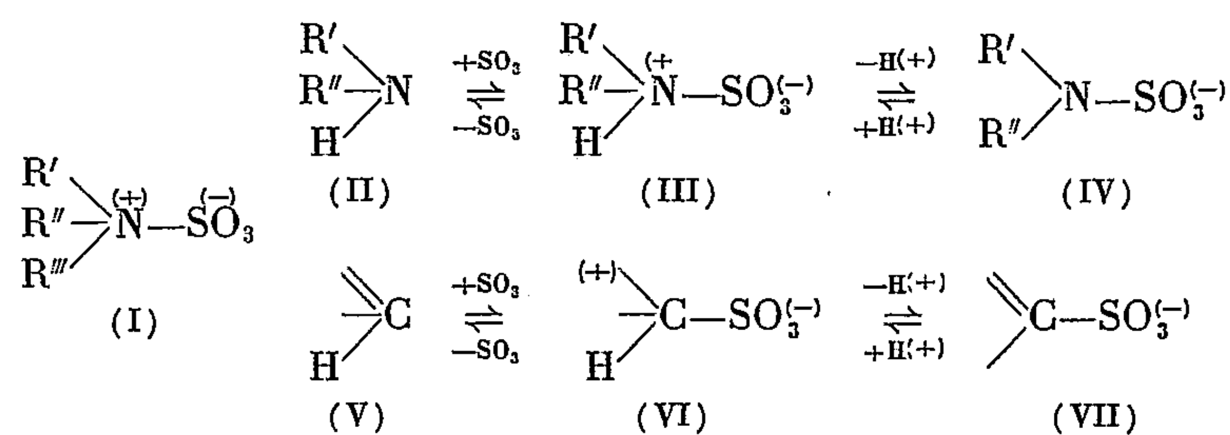
(4) En outre, une faible proportion du SO_3 primitif (11 %) est combinée à l'humidité de la pyridine.

respondante, libre ou à l'état de sel, sont alors de 0,18 pour la dinitraniline et de 0,80 pour l'aniline. Ces rapports déjà nettement différents, le seraient plus encore si la réaction était parvenue à l'équilibre et surtout s'ils avaient été évalués en fonction de l'amine libre et non de l'amine totale, la proportion relative de l'aniline, sous cet état, étant en effet bien plus faible que celle de la dinitraniline beaucoup moins basique. L'anhydride sulfurique se comporte donc qualitativement comme l'ion hydrogène dans son partage entre les deux amines.

Lors de leur hydrolyse les acides sulfamiques cèdent également leur groupe sulfonique, mais cette fois à une molécule d'eau. On sait que leur forme active est alors très probablement l'acide libre ([5]). Il semble bien qu'il en soit de même dans les expériences précédentes dans lesquelles cet acide libre se trouve en équilibre avec ses sels d'amines. On constate, en effet que la réaction n'a pas lieu si l'on remplace le chlorhydrate d'aniline par une quantité équivalente d'aniline en supprimant ainsi la transformation du sulfamate alcalin en acide libre.

La propriété des acides sulfamiques de sulfoner d'autres amines, y compris les amines tertiaires, les rapproche des combinaisons de ces dernières avec l'anhydride sulfurique et confirme leur analogie de constitution avec ces combinaisons. Il y a lieu, en effet, de les considérer également comme des ions amphotères, leur formule (III) étant comparable à la formule (I) de celles-ci ([1]).

Comme il a déjà été dit précédemment ([6]) leur structure rappelle celle du dérivé intermédiaire (VI), non isolable, dont on doit admettre l'existence dans la sulfonation et la désulfonation d'un carbone aromatique. L'analogie se poursuit si l'on considère que l'amine (II) correspond au dérivé aromatique non sulfoné (V) et l'ion sulfamate (IV) à l'ion sulfonique (VII). Elle est rendue plus nette encore par la démonstration précédente de la réversibilité de la sulfonation effectuée sur un amino. On peut l'illustrer par les schémas suivants qui représentent la sulfonation et la désulfonation de ces deux catégories de corps,



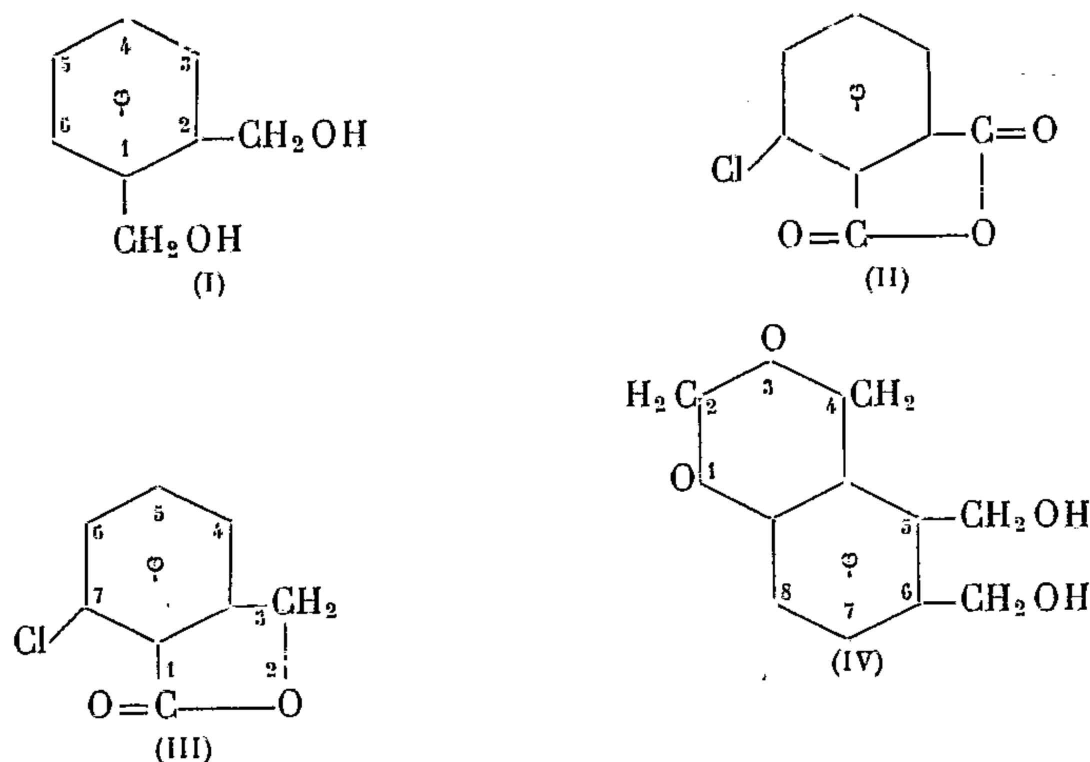
([5]) *Voir* ([1]), et MARON et BERENS, *J. Amer. Soc.*, 72, 1950, p. 3571.

([6]) R. LANTZ, *Bull. Soc. Chim*, 12, 1945, p. 1008; *voir* aussi INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Ithaca, 1953, p. 301.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques γ-glycols aromatiques substitués.* Note de M. **Jean Tirouflet**, présentée par M. Marcel Delépine

La réduction par AlH_4Li des phtalides halogénés en 4 ou 5 conduit respectivement aux halogéno-3 diméthylol-1.2 benzènes et aux halogéno-4 diméthylol-1.2 benzènes. Pour l'anhydride chloro-3 phtalique il y a réduction sélective sur le carbonyle le moins encombré. La réaction est applicable dans certains cas aux dérivés nitrés en remplaçant AlH_4Li par BH_4Li.

Dans le but de réaliser la synthèse de différents γ-glycols aromatiques substitués du type (I) nous avons étudié l'action de l'hydrure de lithium et d'aluminium et du borohydrure de lithium sur les lactones, les anhydrides et les diesters dérivés des acides phtaliques.



Il est possible de synthétiser les dérivés (I), halogénés en 4, en partant des anhydrides halogéno-4 phtaliques, mais la voie d'accès la plus générale et la plus facile pour ces dérivés consiste à passer par l'intermédiaire de l'amino-5 phtalide d'après le schéma : nitro-4 phtalimide → amino-4 phtalimide → amino-5 phtalide → halogéno-5 phtalide → halogéno-glycol. Le chloro-5 et le bromo-5 phtalide, traités à la manière habituelle par l'hydrure de lithium et d'aluminium, donnent ainsi avec de bons rendements le chloro-4 diméthylol-1.2 benzène ($C_8H_9O_2Cl$) F 82-83° et le bromo-4 diméthylol-1.2 benzène ($C_8H_9O_2Br$) F 84°. L'amino-5 phtalide traité par un excès de AlH_4Li donne un composé fondant à 107-108° qui n'est pas le glycol attendu. L'analyse de ce composé correspond sensiblement à celle d'un alcool amino-méthyl benzylique obtenu sans doute par hydrogénolyse. Une réaction de ce type a déjà été signalée pour l'acide *p*-aminobenzoïque [1].

[1] Conover et Tarbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3586.

Les glycols substitués en 3 peuvent être synthétisés concurremment par action de AlH_4Li sur les halogéno-4 phtalides ou les anhydrides halogéno-3 phtaliques. Le chloro-4 et le bromo-4 phtalide conduisent respectivement au chloro-3 diméthylol-1.2 benzène ($C_8H_9O_2Cl$) F 68-70° et au bromo-3 diméthylol-1.2 benzène ($C_8H_9O_2Br$) F 58-60°.

L'anhydride chloro-3 phtalique (II) (0,02 mol) traité par AlH_4Li (0,02 mol) donne un mélange de chloro-3 diméthylol-1.2 benzène et de chloro-7 phtalide (III) F 149°. La structure de (III) a été déterminée par synthèse directe à partir de l'amino-7 phtalide [2] (F mél. 149°). La formation de cette lactone indique une possibilité de réduction sélective par AlH_4Li sur le carbonyle le moins encombré et met en évidence la sensibilité de la réaction à l'empêchement stérique.

Toutefois le facteur stérique reste relativement faible et nous avons pu transformer directement en glycols deux anhydrides présentant un encombrement stérique : l'anhydride $\alpha.\alpha$-diphénylsuccinique [3] donne le diphényl-2.2 butanediol-1.4 ($C_{16}H_{18}O_2$) F 134° sans qu'il soit possible d'isoler la lactone et l'anhydride acétamino-3 phtalique conduit au diméthylol-1.2 éthylamino-3 benzène ($C_{10}H_{15}O_2N$) F 98° par réduction complète des trois carbonyles. De même la lactone de l'acide benzodioxanne-1.3 méthylol-6 carboxylique-5, obtenue dans l'action du formol sur l'acide *m*-hydroxybenzoïque [4], donne par réduction le diméthylol-5.6 benzodioxanne-1.3 ($C_{10}H_{12}O_4$) (IV) F 93°. La plupart de ces réductions ont été conduites dans le tétrahydrofuranne.

Nous avons essayé d'étendre la méthode à la préparation des glycols nitrés. Dans ce cas la réduction, par AlH_4Li, des nitrophtalides ou des derivés des acides nitrophtaliques n'est plus applicable car le groupe nitré est réduit simultanément.

Mais il semblait possible d'obtenir les glycols nitrés en utilisant le borohydrure de lithium qui a permis récemment à Paul [5] de préparer l'alcool *p*-nitrobenzylique à partir du *p*-nitrobenzoate d'éthyle. Nous avons pu tout d'abord généraliser cette méthode en préparant l'alcool *m*-nitrobenzylique et l'alcool *o*-nitrobenzylique. Les rendements sont excellents pour le dérivé ortho mais le dérivé méta obtenu est difficile à purifier. L'application de cette méthode à la synthèse des glycols aromatiques nitrés semble plus difficile : le nitro-4 phtalate d'éthyle conduit bien au nitro-4 diméthylol-1-2 benzène ($C_8H_9O_4N$) F 87-88° mais le rendement est très faible et il nous a été impossible de reproduire ce corps en partant du nitro-6 phtalide.

---

(2) J. TIROUFLET, *Thèse*, Paris, 1952.

(3) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6e série, 1952, p. 580.

(4) BUEHLER, HARRIS, SHACKLETT et BLOCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 574.

(5) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6e série, 1952, p. 550.

GÉOGRAPHIE. — *Sur la morphologie et le colmatage de l'anse de l'Aiguillon.* Note de M. **Fernand Verger**, présentée par M. Charles Jacob.

Formes et répartition des chenaux de flot et de jusant. Érosion dans les chenaux et sédimentation le long des chenaux. Processus et vitesse de colonisation par la végétation halophile.

La progression assez rapide des flèches d'Arçay et de l'Aiguillon a réduit l'ouverture et facilité le colmatage de l'anse de l'Aiguillon. Ce colmatage — d'ailleurs aidé par l'homme (polders) — diminuant le volume d'eau qui pénètre dans l'anse et en sort à chaque marée, favorise ainsi, à son tour, la progression de la flèche littorale. Les courants de marée ont formé des réseaux complexes de chenaux dans la vase.

Nous avons pu reconnaître les ensembles suivants :

1° Traversant diamétralement l'anse et prolongeant le cours de la Sèvre niortaise, la « rivière de Marans », orientée NE-SO, s'élargit en se dirigeant vers la mer. Cette rivière n'est jamais à sec; ses profondeurs maxima se trouvent au Sud de la Pointe de l'Aiguillon (3 m au-dessous du o de la carte marine).

2° Un domaine central couvert à toutes les hautes mers. On y distingue de larges chenaux de flot, peu profonds et peu ramifiés rayonnant autour du centre de l'anse, et un réseau dendroïde très finement hiérarchisé de chenaux de jusant sans méandres, rayonnant également autour du centre de l'anse. Les artères maîtresses de ce réseau sont constituées par la rivière de Marans et par des chenaux allogènes — Chenal Vieux et chenaux de la Raque, de Luçon et d'Esnandes — qui sont les prolongements des canaux du Marais (ces chenaux allogènes sont aussi très largement utilisés par le flot). Chenaux de flot et chenaux de jusant affluents ne dépassent pas les limites de ce domaine central.

3° Une première couronne caractérisée par la présence fréquente de ripple-marks d'assez grande dimension, la faible densité moyenne des chenaux secondaires et les nombreux méandres qu'y décrivent ceux-ci. Enfin, les chenaux, affluents des grands chenaux allogènes, sont ici le plus souvent perpendiculaires à la direction générale rayonnante de l'écoulement, au moment de leur confluent.

4° Une seconde couronne sans végétation couverte seulement pendant les hautes mers de vives eaux.

5° Une troisième couronne avec végétation : le schorre couvert seulement pendant les hautes mers de vives eaux extraordinaires.

Les deux dernières couronnes sont traversées par les chenaux allogènes et par de petits chenaux qui drainent le schorre et qui peuvent se jeter

dans les chenaux allogènes à l'intérieur de la seconde ou de la troisième couronne. Lorsqu'ils ne rejoignent les chenaux allogènes que dans la première couronne, ils décrivent alors de nombreux méandres. Ils peuvent aussi mourir à la limite de la première et de la seconde couronne ou exceptionnellement poursuivre directement leurs cours jusqu'au domaine central.

Les chenaux, allogènes ou non, offrent dans la première et surtout dans la seconde couronne la particularité d'être en général bordés par des levées très aplaties, de 8 à 20 cm de hauteur et larges de quelques décimètres à plusieurs mètres. Ces levées sont vraisemblablement dues au dépôt des particules vaseuses arrachées aux flancs des chenaux par les courants très violents qui s'y produisent. Ces très fines particules, mises en route par cette turbulence, peuvent s'échapper du chenal et se trouver ainsi dans la lame d'eau assez calme qui recouvre les slikkes; c'est alors qu'elles peuvent se déposer. Cette hypothèse est appuyée par le fait que ces levées sont plus développées — toutes choses égales d'ailleurs — le long des méandres où l'érosion est plus forte que le long des sections rectilignes. Parfois même, des levées en croissant bordent exclusivement les rives concaves des méandres. Quelquefois enfin, deux levées sont superposées et la levée supérieure moins étendue doit correspondre à une construction faite pendant de plus fortes marées que celles ayant permis la construction de la levée inférieure.

La végétation du schorre progresse sur les slikkes soit par touffes de Spartines (*Spartina stricta*) qui forment des taches rondes ou annulaires sur la vase, soit par colonisation des levées par les Spartines et accessoirement les Salicornes qui forment ainsi deux plates-bandes vertes le long des chenaux. La levée est antérieure à l'établissement de la végétation qui trouve dans ce terrain plus haut, moins longtemps immergé et surtout mieux égoutté, des conditions favorables. (La surface de ces levées est craquelée pendant les mortes-eaux par de nombreuses fentes de dessiccation qui peuvent retenir les graines, tandis que les vases proches sont encore couvertes par des flaques d'eau). La colonisation est alors en rapport avec les formes d'écoulement élémentaires. Lorsqu'il y a confluence de chenaux, les plates-bandes de spartines établies sur les levées isolent et protègent des espaces nus qui ne tardent pas à être colonisés par la végétation. La progression se fait aussi par front continu. Les Spartines sont alors accompagnées par les Salicornes et par *Aster tripolium.* Cette progression du schorre est surtout sensible là où elle se fait par taches et par plates-bandes, c'est-à-dire là où la limite du schorre est abritée des houles du Sud-Ouest, soit par la Pointe Saint-Clément, soit par la Pointe de l'Aiguillon. Au fond de l'anse, de part et d'autre de l'embouchure de la Sèvre, il y a peu de taches et il n'y a pas de plates-bandes. C'est pourquoi la progression du schorre est plus rapide dans les régions abritées, en particulier au

Nord-Ouest de l'anse. Sur la rive gauche de la Raque, le schorre a progressé de 250 m de 1927 à 1950. De 1945 à 1954, la progression des Spartines sur les levées a été aussi très sensible dans cette partie de l'anse. Le schorre lui-même a peu évolué; les petits chenaux qui le sillonnent sont restés sensiblement à la même place depuis 25 ans. Leurs bords sont couverts par *Atriplex portulacoïdes*, tandis que *Atropis maritima* s'étend le plus souvent à l'écart des chenaux.

GÉOLOGIE. — *Le litage des grèzes.*

Note (*) de M. **Yves Guillien**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des dépôts de pente lités, d'âge pléistocène et d'origine cryoclastique, ont été depuis longtemps décrits dans les régions calcaires du Bassin de Paris; ils sont aujourd'hui connus jusqu'au rivage méditerranéen; lorsque leurs éléments ne dépassent pas 25 mm, on peut parler de grèzes litées. Le mécanisme de leur mise en place restant discuté, j'ai tenté de leur appliquer les techniques granulométriques ([1]).

Tout d'abord, sur le profil en long d'un lit rectiligne ou concave, on note de l'amont vers l'aval *l'évolution croissante du sédiment;* les courbes granulométriques s'ordonnent régulièrement; elles se rangent à l'ordinaire parmi les formes de type parabolique ou de type logarithmique; elles peuvent passer du premier type au second, voir rétrograder à partir du second; elles s'éloignent toujours davantage du type linéaire. Par là se trouvent écartées les hypothèses qui tentent d'expliquer les grèzes litées par les mécanismes de la solifluction ou de l'éboulis. Le transport en masse par solifluction visqueuse, si commun à la surface des dépôts détritiques assez fins, s'effectue sans triage appréciable; j'ai pu le vérifier lors du dégel de février 1954, tout au long des coulées de grèze. L'éboulis d'autre part ([2]), la chute libre ou le glissement de particules isolées, ne saurait déterminer que la formation d'un sédiment linéaire; cela en un point quelconque d'un profil quelconque, fut-il concave. Les formules granulométriques des grèzes litées sont tout au contraire celles-là même qui ont été reconnues comme caractéristiques du transport par les eaux courantes : le ruissellement seul peut rendre compte d'une semblable évolution du sédiment.

Seul, il peut d'autre part expliquer le litage du dépôt. En un point quel-

(*) Séance du 24 mai 1954.

([1]) Les premiers résultats de ce travail ont été groupés dans une Communication écrite à la *Société géologique de France*, décembre 1953 (sous presse).

J'utilise ici exclusivement les formules et la terminologie d'A. Rivière, *Bull. Soc. géol. de Fr.*, 1952.

([2]) A. Cailleux et G. Taylor, *Cryopédologie, étude des sols gelés*, Paris, 1954 ; J. Tricart, *le modelé périglacaire*, Paris, 1950; J. Corbel, *Rev. de Géomorphol. dynamique*, 1954.

conque d'une coupe, deux lits superposés se distinguent par la proportion des éléments fins (< 0,5 mm), par des formules granulométriques qui à l'ordinaire sont respectivement du type parabolique et du type logarithmique : le premier cas étant celui du lit « maigre » (pauvre en éléments fins). C'est dire que, dans le cas du lit « maigre », le passage du type parabolique au type logarithmique n'a pas encore eu lieu, et se produira progressivement en un point situé plus en aval sur le profil en long; que, dans le cas du lit à phase fine importante, ce passage doit être localisé sur la section amont du profil étudié. La surface plus ou moins nette qui sépare les deux lits apparaît dès lors comme traduisant une *différence dans le degré d'évolution* des matériaux en transit, et une position plus ou moins distale du secteur d'accumulation. Le litage général du dépôt perd ainsi, en principe, toute signification annuelle ou saisonnière. Mais il fait bien ressortir que la plus grande part des matériaux en transit ne parvient pas jusqu'au thalweg. Il en serait autrement, ce semble, si le litage était dû à « une organisation par voie dynamique au sein » d'un transport « global » ([3]); ce mécanisme, qui a été décrit avec précision et est très plausible *a priori*, supposerait d'énormes contraintes, normales au litage, et par suite le glissement jusqu'au thalweg d'une partie au moins du dépôt; nous ne serions plus en présence de formations de pente, puissantes surtout dans leur partie haute.

Les grèzes litées typiques, rigoureusement orientées, seront expliquées en premier lieu par le ruissellement nival ([4]). Mais souvent, et dans le monde méditerranéen en particulier, il sera nécessaire d'envisager le jeu d'averses puissantes sur un matériel détritique déjà élaboré.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur une carence potassique du pommier accentuée par une forte mise à fruits : partage des cations nutritifs et principalement* K *et* Mg *entre la feuille et le fruit.* Note de MM. **Eugène Jolivet** et **Yves Coic**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

En 1952, nous avons constaté dans de nombreux vergers des Côtes-du-Nord, des symptômes nets de carence potassique de pommiers : bord du limbe bien rougeâtre et desséché, recroquevillement du limbe vers le haut. Cette carence potassique a été accentuée, sinon provoquée, par une mise à fruits exceptionnellement forte. En effet, sur le même pommier, il y avait des branches où les feuilles étaient d'apparence saine, c'est-à-dire ne manifestant pas les symptômes de carence, et des branches où les feuilles étaient très malades. Les premières portaient peu de fruits, et ces fruits étaient relativement gros. Les secondes portaient une quantité surabondante de fruits qui, évidemment, étaient petits.

(3) P. Bout, *Études de morphologie dynamique en Islande*, Paris, 1953.

(4) Assez proche est la notion de « Creeping différentiel », J. Malaurie, *Bull. Ass. Géogr. Franç.*, 1949.

Le poids total des fruits des branches malades était beaucoup plus grand que le poids total des fruits des branches d'apparence saine. D'autre part, il existait sur certains rameaux des feuilles saines et des feuilles malades, les feuilles saines n'étant pas à proximité de fruits et les feuilles malades étant près des fruits.

Nous avons donc pensé que parallèlement aux symptômes, devait exister une différence de teneur en potassium des feuilles malades et saines, soit qu'elles appartiennent à des branches portant des feuilles entièrement malades ou entièrement saines, soit qu'elles appartiennent à des branches mixtes. De plus, connaissant l'influence *d'un excès de potassium* sur la diminution de la teneur en magnésie des feuilles de pommiers, les travaux de Boynton [1] ayant montré que le potassium en excès chassait en quelque sorte la magnésie de la feuille vers le fruit, nous nous sommes demandés si, dans le cas présent de carence, la teneur en magnésie ne subissait pas de variation notable. Enfin, nous avons examiné la variation de composition en K, Mg et Ca des différentes parties de la pomme.

Le tableau ci-dessous donne les résultats d'analyse des échantillons de feuilles et de fruits homologués, prélevés sur de nombreuses branches de pommiers.

		Teneurs exprimées en % de matière sèche			
		K_2O.	MgO.	Rapport $\frac{K_2O}{MgO}$.	CaO.
Limbe.	Branche malade (avec symptômes)....	0,24	0,97	0,25	2,53
	» saine (sans symptômes)....	0,57	0,64	0,89	3,23
	» mixte { malade...........	0,21	0,92	0,23	2,85
	» mixte { sain..............	0,41	0,74	0,55	2,86
Péricarpe.	» malade....................	0,66	0,14	4,7	0,31
	» saine.....................	0,83	0,125	6,6	0,08
Mésocarpe.	» malade....................	0,85	0,07	12	0,12
	» saine.....................	0,91	0,085	11	0,05
Pépins.	» malade....................	0,81	0,53	1,5	0,28
	» saine.....................	1,14	0,70	1,6	0,33

De ce tableau, nous tirons les conclusions suivantes :

1° La teneur en potasse des limbes est très faible même lorsqu'ils n'extériorisent pas des signes de carence.

En effet, pour dix vergers différents du département des Côtes-du-Nord, il a été trouvé pour des feuilles de pommiers prélevées à la même époque des teneurs en K_2O % de matière sèche de : 0,40 à 0,80 pour des feuilles de pommiers manifestant les symptômes de carence en potasse; de 0,80 à 2,50 pour des feuilles de pommiers non carencés.

---

(1) Damon Boynton et A. B. Burreyl, *Soil Science*, 58, 1944, p. 441-454.

2° Les feuilles manifestant des symptômes de carence en potasse ont une teneur en potasse beaucoup plus faible et une teneur en magnésie beaucoup plus forte que celles ne présentant pas ces symptômes. Il est remarquable qu'une différence de symptômes de carence en potasse dans les feuilles des branches voisines d'un même arbre, ou mieux sur un même rameau, se traduise par des différences aussi nettes de la teneur en potasse et en magnésie;

3° La fructification et la différence de fructification entre branches et rameaux d'un même arbre ont créé une hétérogénéité de composition minérale de la feuille qui, dans le cas de déficience en potasse, se traduit par des déséquilibres considérables entre potasse et magnésie. Ceci montre encore le soin que l'on doit prendre dans les prélèvements de feuilles lorsque l'on fait des études comparatives;

4° Le fruit manifeste une différence de composition moins forte en potasse et magnésie (il faut noter que le mésocarpe constitue pondéralement la presque totalité de la pomme) et que plus particulièrement *le rapport potasse/magnésie varie très peu, alors qu'il est extrêmement variable pour la feuille.* La différence de fructification a donc influé surtout sur la composition de la feuille en potasse et en magnésie sans que le fruit soit touché notablement;

5° Si les différentes parties du fruit ne manifestent pas entre elles une très grande différence de teneur en potasse, il n'en est pas de même pour la magnésie et surtout la chaux.

Les pépins sont particulièrement riches en minéraux nutritifs ce qui ne saurait surprendre puisqu'il s'agit d'une graine, c'est-à-dire de l'élément de reproduction.

C'est principalement la chaux qui varie dans le péricarpe et le mésocarpe du fruit en fonction de la différence de carence causée par la différence de fructification. Dans le mésocarpe qui constitue pondéralement la majeure partie du fruit, il semblerait que la chaux vienne remédier à un déficit des autres bases : potasse et magnésie.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'acide malique dans les Algues marines.* Note de M. **Paul Creac'h**, transmise par M. Pierre Dangeard.

La présence d'acide malique, constituant normal des tissus des végétaux supérieurs, a été signalée également chez certaines Cryptogames (mousses, levures) et quelques bactéries.

Dans le cas particulier des Algues, Calvin et Benson (1) ont montré son existence chez *Chlorella* et *Scenedesmus;* Kylin (2) l'indique chez *Desmarestia viridis.*

(1) *Science*, 107, 1948, p. 476; *Ibid.*, 109, 1949, p. 140.

(2) *Förh. Kgl. Fysiograf. Sällsk. i Lund.*, 14, 1944, p. 1-13.

Il a donc paru intéressant de compléter ces dernières données par trop fragmentaires, en recherchant et dosant systématiquement l'acide malique dans les Algues marines.

Sitôt prélevées, celles-ci sont rincées, essorées et pesées. Une prise d'essai de 10 à 20 g selon le cas, est broyée dans un mixeur avec 100 cm³ HCl N à 2 % d'acide trichloracétique. On amène le volume total à 200 cm³, agite soigneusement, centrifuge et prélève 50 cm³ du liquide surnageant. A l'aide de NH_4OH, on alcalinise à pH 8,2-8,3. Certains ions qui pourraient gêner le dosage ultérieur précipitent alors : on les élimine par centrifugation.

Ensuite, selon la méthode de Peynaud ([3]), le liquide et les eaux de lavage du précipité sont additionnés de $BaCl_2$ et d'éthanol afin d'insolubiliser, entre autres, le malate de Ba. L'acide malique libéré, soumis à l'oxydation permanganique ménagée, produit de l'acétaldéhyde qui est entraîné par distillation. Sur 1 à 6 des 50 cm³ de distillat recueilli, ce corps est dosé colorimétriquement par la méthode de Fromageot et Heitz ([4]).

Les résultats suivants sont exprimés en mg acide malique pour 100 g de tissu sec. A l'exception de celles marquées d'une (+), ramassées à Guéthary le 2 mars 1953, les autres algues ont été récoltées à Porspoder (Finistère) le 6 mars 1953. Chaque analyse concerne un échantillon moyen de quatre à cinq exemplaires.

Chlorophycées.

Ulva lactuca L.	715	(+) *Codium tomentosum* Stack.	22,5

Phéophycées.

Fucus platycarpus Thur.		*Ascophyllum nodosum* L.	
Thalle	564	Thalle	247
Réceptacles mûrs	583	Réceptacles jeunes	192
Fucus vesiculosus L.		Réceptacles mûrs	259
Thalle ♂	554	*Himanthalia elongata* L. Setch.	
Thalle ♀	487	Réceptacles immatures	119
Réceptacles mûrs ♂	312	*Bifurcaria tuberculata* Stack.	120
Réceptacles mûrs ♀	269	*Cystoseira fibrosa* Ag.	96
Fucus serratus Le Jol.		(+) *Cystoseira ericoides* Ag.	32
Thalle ♂	376	*Laminaria saccharina* Lamx.	
Thalle ♀	227	Stipe	237
Réceptacles mûrs ♂	154	Base de la Fronde	146
Réceptacles mûrs ♀	284	*Laminaria digitata* Lamx.	
		Stipe	247
		Base de la Fronde	200

Rhodophycées.

(+) *Pterocladia capillacea* Born.	49	*Rhodymenia palmata* Grev.	345
Chondrus crispus Stack.	687	(+) *Halopytis incurvus* Batt.	88
Gymnogongrus patens Ag.	211		

Nota. — Lorsqu'aucune indication ne précise le tissu examiné, l'analyse concerne la totalité de l'Algue.

([3]) *Ann. Chim. Anal.*, 28, 1946, p. 127-135.
([4]) *Mikrochimica Acta*, 3, 1938, p. 52-67.

Des résultats précédents, on peut conclure :

1° La présence d'acide malique a été notée dans tous les tissus des différentes Algues étudiées, à des taux variant de 22,5 à 715 mg pour 100 g de tissu sec chez les Chlorophycées, de 32 à 583 mg chez les Phéophycées et de 49 à 687 mg chez les Rhodophycées ;

2° L'acide malique n'est pas uniformément réparti à l'intérieur des divers tissus d'une même Algue ;

3° Enfin, tout comme dans le cas de l'acide citrique étudié par Creac'h ([5]), on n'a enregistré aucune relation d'une part, entre le pH des tissus frais, leur teneur en cendres, l'alcalinité de ces cendres et, d'autre part, leur pourcentage en acide malique.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur l'évolution des phosphates calciques dans les conditions du sol.* Note de MM. **Ulrich Schoen**, **Georges Barbier** et **Stéphane Hénin**, présentée par M. Albert Demolon.

Des phosphates calciques de rapport Ca/P compris entre 1 et 1,5, dont la solubilité initiale est largement supérieure à la concentration en phosphates des solutions des sols normaux, sont suceptibles de laisser, en sol alcalin, après dissolution partielle, un phosphate résiduel insoluble dans lesdites solutions phosphatées, en proportion d'autant plus grande que le rapport Ca/P du phosphate initial est plus élevé.

Dans une Note antérieure ([1]), l'un de nous a indiqué que le phosphate bicalcique hydraté laisse un résidu phosphaté de moins en moins soluble au fur et à mesure qu'on le dissout dans une solution neutre d'un sel de calcium, par renouvellements successifs du solvant. Nous préciserons ici l'influence des conditions du milieu, notamment du pH, sur l'évolution de divers phosphates calciques :

1° d'un phosphate bicalcique hydraté, très pur (d'après son diagramme de rayons X, et d'après son rapport Ca/P = 1,00) ;

2° d'un phosphate bicalcique industriel partiellement anhydre ;

3° d'un phosphate tricalcique hydraté impur (rapport Ca/P = 1,40, contenant un peu de bicalcique hydraté, mais sans apatite, d'après le diagramme X).

Une petite quantité de chacun d'eux a été soumise à un lessivage lent et continu au moyen de solutions aqueuses renfermant déjà des ions phosphoriques et des ions Ca, à des concentrations du même ordre que celles des sols, et à divers pH. L'expérience a été poursuivie pendant plusieurs mois, jusqu'à dissolution complète du phosphate, ou jusqu'à l'obtention d'un résidu ne cédant plus de P_2O_5 à la solution phosphatée utilisée. Nous avons employé quatre solutions, contenant toutes 0,19 mg P_2O_5 par litre, avec en outre :

([5]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1043.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 659.

a. $CaSO_4$ 0,015 N; pH 6,8;

b. $CaSO_4$ 0,015 N + $CaCO_3$ à saturation; en équilibre avec l'atmosphère; pH 7,3;

c. $CaSO_4$ 0,015 N + NH_4OH jusqu'à pH 8,2;

d. borate de Ca, 0,005 N en Ca; pH 8,2.

1° Le phosphate bicalcique hydraté s'est entièrement dissous à pH 6,8 ou 7,3. A pH 8,2, la concentration du percolat en P_2O_5 tend vers celle de la solution utilisée (0,19) avant que la totalité du phosphate ne soit dissoute, le résidu insoluble pouvant contenir 50 % de P_2O_5 de la prise d'essai; cependant, dans le cas d'une faible concentration en Ca (solution *d*) la dissolution a été presque totale.

Phosphate bicalcique hydraté.

pH et nature des solutions		6,8(*a*).	7,3(*b*).	8,2(*c*).	8,2(*d*).	8,2(*c*).	8,2(*d*).
Prise d'essai en milligrammes de phosphate		150	150	150	150	300	300
Durée de l'expérience en mois		2	2	2	2	4	4
Volume total percolé en litres		27	35	28	31	50	50
mgP_2O_5 par litre de percolat	au début	17,5	19,8	6,0	10,5	»	»
	à la fin	0,19	0,3	0,5	0,5	0,2	0,2
P_2O_5 dissous au total (%)		99,5	98	69	95	51	93
Rapport $\frac{Ca}{P}$ du résidu		»	»	»	»	1,73	1,5

Les diagrammes X des phosphates résiduels et d'échantillons prélevés en cours de dissolution n'ont révélé — outre le bicalcique hydraté — que des phosphates appartenant à la série tricalcique hydraté-hydroxyapatite.

Rappelons que les deux termes extrêmes de cette série ont des diagrammes X très voisins, mais peuvent être distingués après chauffage à 900°. Le tricalcique hydraté se transforme en $\beta(PO_4)Ca_3$, qui présente un tout autre diagramme, tandis que l'hydroxyapatite conserve son diagramme initial. Les phosphates mixtes intermédiaires donnent une superposition des deux diagrammes.

A pH 7,3 l'échantillon prélevé après dissolution de 75 % de la prise d'essai est encore essentiellement du bicalcique hydraté, avec une faible proportion de tricalcique. A pH 8,2, en présence d'une solution SO_4Ca 0,015 N(*c*), le bicalcique hydraté s'est transformé d'abord en tricalcique hydraté, puis en hydroxyapatite; le résidu insoluble de la plus forte prise d'essai (durée de l'expérience : 4 mois) est constitué essentiellement d'hydroxyapatite. A pH 8,2 et en présence du tampon au borate de Ca 0,005 N, le phosphate résiduel ne contient guère que du tricalcique hydraté (en accord avec une dissolution plus complète).

2° Les résultats obtenus avec le phosphate bicalcique industriel ne diffèrent pas essentiellement des précédents; mais le bicalcique anhydre qu'il renferme,

dont l'hydratation est lente ([2]), se transforme moins rapidement en tricalcique hydraté-hydroxyapatite, et la quantité de P_2O_5 cédée à un même volume de percolat est plus petite que dans le cas du bicalcique hydraté pur.

3° Pour le phosphate tricalcique, la concentration du percolat en P_2O_5. initialement comprise entre 6 et 2 mg/l selon le pH, s'est abaissée à celle de la solution utilisée, alors que le résidu contenait encore 82,90, et 93 % de P_2O_5 de la prise d'essai, selon la nature (*a*, *b* ou *c*) de la solution. Le diagramme de rayons X du résidu obtenu à pH 7,3, après chauffage à 900°, est celui de l'apatite sans tricalcique.

PÉDOLOGIE. — *Influence de la fermentation des matières organiques sur la dynamique des éléments minéraux dans un sol en place.* Note M. **René Bétrémieux**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans un Mémoire antérieur ([1]) nous avons montré le rôle essentiel des phénomènes liés à la décomposition des matières organiques dans les processus d'évolution des sols : lessivage des éléments solubles, migration et précipitation de Fe et de Mn suivant les conditions d'oxydoréduction créées biologiquement dans le milieu.

Après étude *in vitro*, nous avons voulu reproduire ces processus dans les conditions du sol en place et, notamment étudier la précipitation de Fe_2O_3 dans le sous-sol. Pour cela, des cylindres d'aluminium de 14 cm de diamètre, enfoncés de 10 cm dans le sol délimitent des volumes de terre soumis à la percolation régulière de 100 cm^3 par jour d'une solution de glucose à 6,75 % et de $SO_4(NH_4)_2$ à 0,1 %. Dans ces conditions, la solution met 5 jours à traverser la terre du cylindre; elle peut donc fermenter avant de s'écouler dans le sous-sol non remanié. Après quelques mois de traitement les profils expérimentaux sont observés et analysés par couches. Nous décrirons deux de ces profils.

a. Le premier cylindre était rempli du sol de l'horizon A du limon de Versailles. A partir de 2 à 3 cm de profondeur, la terre présente de nombreuses cavités dues au travail de la faune hypogée attirée par le sucre.

L'effet chimique des fermentations est très marqué dans les 5 cm supérieurs du cylindre où le pH a baissé de plus de trois unités, 75 % de Ca échangeable ayant été lessivé. La teneur en Fe libre est passée de 7,9 ‰ à 5,35. Cependant, dans cette masse très lessivée, on observe aussi la formation de dépôts de Fe_2O_3 de couleur rouille sur les parois de nombreuses cavités; gratté, l'un de ces dépôts titre 36 ‰ en Fe.

([2]) P. Jolibois, H. Burgevin, G. Guyon et A. Boullé, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1420.

([1]) *Ann. I. N. R. A.*, série A, *Ann. Agron.*, 1951, p. 193-295.

Sur les 2 cm inférieurs du cylindre, on note un dépôt diffus de Fe_2O_3 sous la forme d'une bande horizontale bien visible qui se prolonge un peu au-dessous du cylindre. La teneur en Fe libre est cependant passée de 7,9 à 7,5 ‰, mais Fe soluble dans SO_4H_2 N s'est accru de 1,3 à 3,1 ‰. On peut conclure qu'il y a eu mise en solution de 1/3 environ du fer initial de la terre du cylindre dont une partie reprécipite sous forme d'oxyde plus soluble dans la couche inférieure. On observe également des plages, très localisées et réparties au voisinage des galeries d'animaux, montrant des signes d'actions réductrices. Le plus souvent elles sont associées à de petites taches de Fe_2O_3 nouvellement précipité, même très au-dessous du cylindre.

b. Le second cylindre était remplie du sol de l'horizon B légèrement calcaire. La teinte du gley, nette et uniforme, s'est développée sur les 2-3 cm supérieurs. Au-dessous elle n'apparaît qu'irrégulièrement en taches moins colorées réparties notamment en auréoles autour des galeries de vers moins nombreuses que dans le cas précédent.

Des dépôts de Fe_2O_3 ne sont visibles que sur les parois des galeries et de quelques cavités. La décalcification et le lessivage sont très accentués dans le cylindre; le pH a baissé d'une unité et le taux de Fe libre de 15 % dans la couche 0 — 3 cm. Mais dès les premiers centimètres au-dessous du cylindre, milieu moins compact et plus aéré, Fe_2O_3 et CO_3Ca précipitent. Dans le premier centimètre, Fe soluble dans SO_4H_2 N a augmenté de 35 % et le taux de CO_3Ca est passé de 0,4 à 5,4 ‰.

c. Des expériences semblables ont été faites en remplaçant le glucose par 10 % de luzerne pulvérisée mélangée à la terre du cylindre (horizon A) qui reçoit alors, par jour, 100 cm^3 d'eau ou d'une solution d'urée à 0,5 ‰. En général, à la partie inférieure du mélange, on observe une grande cavité qui s'étend à peu près sur toute la largeur du cylindre; la partie supérieure s'est sensiblement enfoncée. Ceci résulte de l'activité intense de la faune et, notamment, de la consommation des fines particules de luzerne qui rendaient le milieu initial beaucoup moins dense que la terre. On décèle ici encore une mobilisation des éléments qui, légère pour Fe, est plus marquée pour Mn; ce dernier élément est devenu nettement plus soluble à la fin de l'expérience. Au-dessous du cylindre on observe de nombreuses galeries d'animaux mais il n'y a pas de modifications chimiques sensibles.

Ces expériences confirment le rôle déjà attribué à la vie microbienne dans la dynamique des principaux éléments du sol. Elles montrent que la précipitation de Fe_2O_3 est facile dans un milieu bien drainé et qu'il n'y a pas obligatoirement séparation nette entre zones de réduction et d'oxydation dans le sol en place. Elles attirent en outre l'attention sur le rôle de la faune qui, en creusant des galeries, modifie la circulation des solutions et de l'air dans le sous-sol et, par suite, la localisation des phénomènes d'oxydo-réduction.

Ces faits montrent l'importance du facteur zoologique dans la pédogénèse.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches chronaximétriques sur la crise audiogène du Rat et de la Souris.* Note de MM. **René-Guy Busnel**, **Paul Chauchard**, et M[me] **Henriette Mazoué**, transmise par M. Robert Courrier.

De nombreuses recherches surtout américaines, poursuivies en France par l'école marseillaise de Morin, Caïn et J. Mercier, ont établi que l'audition de sons aigus ou d'ultrasons de basse fréquence pouvait provoquer chez divers Rongeurs, et notamment le Rat et la Souris, des crises convulsives qualifiées d'audiogènes. Tous les sujets ne sont pas également sensibles et Frings a pu en faire, chez la Souris, l'analyse génétique, aboutissant à la production de races très sensibles, peu sensibles ou même insensibles (1).

Dans le cadre de nos recherches sur l'action nerveuse des ultrasons, nous avons soumis des rats et des souris, celles-ci appartenant à diverses lignées de Frings, à une sirène (type Levavasseur) émettant sur 10 kHz avec une puissance de 110 db au niveau de l'animal, celui-ci étant placé dans une petite cage à une distance de 10 cm de la source. La durée de l'émission était en général de 1 à 2 mn. Les chronaxies nerveuses motrices tant périphériques que corticales d'extension et de flexion des orteils étaient mesurées par notre technique habituelle percutanée d'une part avant le son, d'autre part tout de suite après et les chiffres suivis jusqu'au retour à la normale. Cliniquement, nous avons obtenu, suivant le sujet ou le jour, tous les intermédiaires entre l'insensibilité apparente et la grande crise clonique (stupeur, course, crise purement tonique).

Dans tous les cas, sauf chez quelques individus insensibles cliniquement, nous avons observé la même évolution chronaxique. Dans un premier stade de choc, il y a simplement disparition de l'influence des centres sur les chronaxies périphériques (les chiffres des antagonistes partant des valeurs normales en capacités : 20 et 40 nF s'égalisent autour de 50 nF) sans variation des chronaxies corticales.

Très rapidement, alors que les chronaxies corticales s'abaissent légèrement (de 50 à 20 au plus), les chronaxies périphériques s'effondrent atteignant des valeurs inférieures à 10. L'ampleur du phénomène et surtout sa durée varient considérablement d'un sujet à l'autre, mais l'action est toujours moindre chez les sujets en apparence insensibles (retour en 10 à 30 mn) et plus forte chez ceux qui ont fait une crise et d'autant plus que cette crise était plus intense (retour en 2 à 3 h). La chronaximétrie révèle que la plupart des sujets cliniquement insensibles sont cependant atteints de signes nerveux latents analogues à ceux des sujets qui ont

(1) Caïn, *Thèse de Sciences*, Marseille, 1952; Mercier, *ibid.*, 1953; et H. Frings, *J. Mammalogy*, 33, 1952, p. 80.

fait des crises, mais moins intenses; c'est ce que nous avait déjà montré l'étude d'autres types d'actions convulsivantes (insuline, cardiazol, électrochoc) [2]; cependant certaines souris insensibles n'ont pas eu leurs chronaxies modifiées. La sensibilité d'un sujet est souvent variable d'un jour à l'autre et souvent en fonction des traitements sonores auxquels il a été soumis.

Comme dans les autres crises épileptoïdes que nous venons de nommer, la diminution des chronaxies périphériques subsiste sur l'animal anesthésié (éther) : elle dépend de l'entrée en jeu de centres inférieurs au centre mésencéphalique de la subordination que l'anesthésie met hors de jeu. Mais une grande différence apparaît entre ces crises et la crise audiogène : à aucun moment les chronaxies corticales n'y augmentent comme c'était le cas dans toutes ces crises, au contraire, elles diminuent; au lieu d'une action type coma convulsivant, nous avons une excitation corticale moindre toutefois que l'excitation périphérique. Ceci s'accorde parfaitement avec les observations électroencéphalographiques de l'école de Marseille qui n'ont pas montré dans la crise audiogène l'aspect caractéristique des crises convulsives.

Ajoutons que l'origine réflexe auditive des troubles est attestée par la persistance de la diminution des chronaxies périphériques sur l'animal soumis, anesthésié, à la sirène, tandis qu'aucun effet n'est plus obtenu après section médullaire. Rappelons aussi que sous l'effet d'un son de 1000 Hz prolongé, Grandpierre et Lemaire avaient également obtenu chez le Chien [3] une diminution des chronaxies motrices.

En résumé, nos recherches, mettant en évidence les perturbations nerveuses qui se manifestent même en dehors de tout signe clinique, confirment les caractères propres des crises audiogènes avec leur grande variabilité individuelle et leur état d'excitation corticale qui les oppose aux autres crises convulsives (insuline, cardiazol, électrochoc), où l'écorce est inhibée.

NUTRITION. — *Sur la signification et l'étendue des facultés anabolisantes des femelles gestantes.* Note (*) de M. **Pierre Rombauts**, Mlle **Geneviève Bourdel** et M. **Raymond Jacquot**, présentée par M. Robert Courrier.

Même si on limite le taux d'ingestion des protides, la gestation détermine toujours chez la Rate une élévation de la rétention azotée. Les facultés anabolisantes des femelles gestantes se traduisent ainsi par une meilleure utilisation de la ration.

---

(2) P. Chauchard, *Presse médicale*, 1945, n° 34, p. 454 et *Rev. de Patho. comp.*, 46, 1946, p. 51.

(3) Grognot, *La médecine aéronautique*, 2, 1947, p. 327.

(*) Séance du 31 mai 1954.

Nous avons précédemment mis en évidence les facultés anabolisantes de la rate gestante qui, largement ravitaillée, est capable de retenir beaucoup plus de matériaux que n'en exige la construction des fœtus et de leurs annexes [1]. L'objet du présent travail est de préciser la signification de la rétention azotée en étudiant dans quelle mesure elle est influencée par le niveau nutritionnel des mères. L'expérience porte sur 24 rattes âgées de six mois et consiste essentiellement dans la détermination des bilans azotés.

Prépériode. — Elle dure 74 jours pendant lesquels tous les animaux sont placés à un régime complet à 20 % de protides (caséine supplémentée en cystine). Bien qu'à partir du huitième jour les poids se maintiennent stationnaires (200 ± 2 g), le bilan azoté demeure nettement positif oscillant autour de 15 %. On voit à nouveau que l'équilibre pondéral du rat adulte n'entraîne pas obligatoirement l'équilibre azoté. Après quoi, les animaux sont répartis en cinq lots :

A. *Niveau protidique élevé.* — Femelles gestantes placées à un régime à 20 % de protides et mangeant *ad libitum*; soit une ingestion moyenne de 352 mg d'azote par sujet et par jour (lot 1).

B. *Niveau protidique ajusté.* — Femelles recevant un large apport énergétique, minéral et vitaminique sous forme d'une ration protéiprive allouée *ad libitum*. Par contre, l'apport protidique est limité : il est offert à part et correspond au taux de l'entretien (100 mg d'azote par jour) augmenté d'un supplément correspondant au double des quantités d'azote déposées dans l'utérus (fœtus et placenta). Ce supplément, qui atteint 800mg d'azote pour la gestation entière, est distribué en quantités croissantes selon l'évolution pondérale de l'utérus : 67 mg du 5ᵉ au 8ᵉ jour, puis 112, 263 et enfin 358 mg du 17ᵉ au 20ᵉ jour. Les femelles gestantes ainsi alimentées constituent le lot 2, les non gestantes le lot 3.

C. *Niveau protidique bas.* — L'apport protidique est celui de l'entretien, soit 100 mg d'azote par sujet et par jour. Les femelles gestantes ainsi alimentées constituent le lot 4, les non gestantes le lot 5.

Ingesta. — Le taux d'ingestion du régime protéiprive est de même ordre chez les lots 2 (gestantes) et 3 (témoins), soit environ : 5,7 g secs par rat et par jour. Il augmente chez le lot 4 (gestantes) et atteint 9,2 g secs. Dans tous ces lots on observe un choix spontané en faveur du régime protidique alloué à part. La faim d'azote est particulièrement intense chez les gestantes.

Poids vifs. — Les témoins (lots 3 et 5) demeurent en palier de poids alors que toutes les gestantes accusent un gain pondéral propre. A la

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2543.

parturition on note par rapport aux poids initiaux les gains suivants : 40 % pour le lot 1, 25 % pour le lot 2, et 19 % pour le lot 4.

BILANS AZOTÉS. — Le brusque changement du régime de la prépériode (20 % de protides) aux rations restreintes en azote entraîne un bilan négatif pendant 4 jours. Puis le bilan redevient positif chez tous les animaux, mais les gestantes retiennent beaucoup plus d'azote comme le montrent les chiffres suivants :

Niveau protidique...	Élevé.	Ajusté.		Bas.	
Lots...............	1	2	3	4	5
Périodes (jours).	(gestantes) N retenu.	(gestantes) N retenu.	(témoins) N retenu.	(gestantes) N retenu.	(témoins) N retenu.
1-4.............	+ 214	— 48	— 73	— 63	—82
5-8.............	+ 255	+ 74	+ 49	+ 57	—24
9-12............	+ 300	+141	+ 67	+ 81	+36
13-16...........	+ 369	+210	+128	+ 99	+14
17-20...........	+ 613	+299	+131	+148	+22
TOTAL (mg).....	+1751	+676	+302	+295	—37

Ainsi, même avec une sévère restriction protidique, la gestation s'accompagne toujours d'une rétention azotée fortement positive. Le fait est particulièrement significatif si l'on compare les deux lots placés au niveau de l'entretient azoté : le lot 5 témoin est pratiquement en équilibre azoté alors que les gestantes du lot 4 accusent une rétention élevée.

La gestation permet donc une meilleure utilisation de la ration, même si celle-ci est incapable de satisfaire au besoin de construction des fœtus. En effet, le lot 4 a retenu moins d'azote qu'il n'en a été déposé dans l'utérus:

	Lots		
	1.	2.	4.
N des fœtus et annexes (mg)................	494	455	499
N retenu pendant la gestation (mg).........	1751	676	295

C'est également la preuve que la mère peut construire son enfant avec ses propres protides tissulaires, du moins partiellement. Il est extraordinaire que cet emprunt ne se manifeste pas par des bilans azotés négatifs. Les facultés anabolisantes des femelles gestantes sont donc très étendues et permettent la meilleure utilisation de rations déficitaires. La question se pose de savoir si elles correspondent à une action directe sur l'anabolisme protidique ou à un phénomène secondaire dû à une modification des dépenses énergétiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude chromatographique des polyosides du lait de Femme*. Note de MM. **Michel Polonovski** et **Jean Montreuil**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La chromatographie sur papier permet de fractionner le « gynolactose » du lait de Femme en une série de polyosides constitués essentiellement, en proportions variées, de galactose, glucose, fucose et acétylglucosamine.

Les travaux de Polonovski et Lespagnol ([1]) ont montré qu'il existait dans le lait de Femme, à côté du lactose, un autre diholoside réducteur, *l'allolactose*, et un glucide de structure indéterminée, le *gynolactose*. Devant l'impossibilité de préciser les critères de pureté du gynolactose, ces auteurs avaient été amenés par la suite à le considérer comme un mélange de substances glucidiques. Nous avons repris la question en appliquant la technique de chromatographie sur papier aux différentes fractions, séparées par cristallisation dans le méthanol, des glucides totaux du lait de Femme. La purification de la fraction contenant l'allolactose n'a pas encore été poussée assez loin pour que nous puissions identifier ce diholoside chromatographiquement. Au contraire, l'analyse du gynolactose a confirmé sa complexité : nous n'avons pas isolé moins de 14 polyosides (Tableau), dont nous avons entrepris l'étude systématique.

Le lait de femme, déprotéinisé par l'addition de 8 volumes d'alcool absolu, délipidé par l'éther ou l'éther de pétrole, est évaporé à siccité. Le résidu glucidique est repris par le méthanol bouillant. Le lactose, peu soluble, est ainsi éliminé en majeure partie. Le mélange des polyosides, qui sont assez peu solubles dans le méthanol, est recueilli au cours des recristallisations ([2]). Il est ensuite soumis à la technique d'analyse chromatographique séparative sur papier Whatman n° 3, en utilisant les mélanges-solvants suivants : *a. solvant* 1 : pyridine, acétate d'éthyle, eau (1:2:2), le passage de ce système-solvant étant prolongé pendant 4 ou 5 jours; *b. solvant* 2 : phénol, isopropanol, acide formique, eau (85:5:10:100); *c. solvant* 3 : *n*-butanol, éthanol, eau, ammoniaque (40:10:49:1). Ce dernier mélange-solvant est employé pour la séparation des N-benzyl-glycosylamines obtenues suivant le mode opératoire de R. J. Bayly et E. J. Bourne ([3]). D'autre part, l'application de la technique de Whistler et Durso (séparation sur colonne de charbon-Celite et élution des glucides par l'éthanol à différentes concentrations ([4]) nous a permis d'obtenir des quantités appréciables de certains polyosides.

Les hydrolysats chlorhydriques ou sulfuriques des polyosides sont purifiés par passage sur une colonne de résine à échange d'anions (*Deacidite* 200) et séparés chromatographi-

([1]) A. Lespagnol, *Les glucides du lait de Femme. Thèse Pharm. Sup.*, Lille, 1930.

([1]) M. Polonovski et A. Lespagnol, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 15, 1933, p. 320.

([2]) M. A. Lespagnol a bien voulu effectuer les fractionnements par cristallisation dans divers solvants; l'exposé détaillé de ces expériences ne peut trouver place dans cette Note.

([3]) *Nature*, 171, 1953, p. 385.

([4]) R. L. Whistler et D. F. Durso, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 677.

quement dans les systèmes-solvants : *n*-butanol, acide acétique, eau (4:1:5) et pyridine, acétate d'éthyle, eau (1:2:2). Le dosage des oses ainsi caractérisés est réalisé à l'aide d'une technique précédemment décrite ([5]). Le comportement chromatographique des polyosides, ainsi que les proportions relatives des constituants de certains d'entre eux sont rassemblés dans le tableau ci-contre.

Désignation des holosides.	Rg (par rapport au lactose) solvant 1.	Proportions moléculaires des constituants.			
		Galactose.	Glucose.	Fucose.	Acétyl-glucosamine.
1 (*)	1	1	1	–	–
2 A (**)	0,70	1	1	1	–
2 B (**)	0,70	1	1	1	–
3	0,55	–	–	–	–
4	0,49	–	–	–	–
5	0,46	1	1	2	–
6	0,38	2	1	–	1
7	0,32	–	–	–	–
8	0,26	2	1	2	1
9	0,20	2	1	1	?
10	0,14	–	–	–	–
11	0,11	3	1	2	1 ou 2
12	0,07	–	–	–	–
13	0,04	–	–	–	–
14	0,02	–	–	–	–

(*) 1 correspond au lactose.
(**) 2 A et 2 B sont séparés dans le solvant 2; ce sont des triholosides.

Tous ces polyosides, que l'on ne trouve pas dans le lait de Vache, existent dans le lait de Femme à des taux qui sont loin d'être négligeables. L'analyse chromatographique directe, sans fractionnement préalable, des glucides du lait de Femme purifiés selon la technique décrite par J. Montreuil et P. Boulanger ([6]) met en évidence, outre le lactose et des traces de glucose et de glucosamine et de *méso*-inositol, une série de polyosides dont les taches sont très nettement visibles et dont le nombre et le taux vont croissant du 1er au 7e jour après la naissance. Nous pouvons rapprocher nos résultats de ceux de Kuhn et coll. ([7]); parmi les polyosides que nous avons caractérisés, certains sont, selon toute vraisemblance, identiques aux facteurs de croissance de *Lactobacillus bifidus*, mis en évidence par Kuhn dans le lait de Femme. On peut d'autre part se demander si l'on n'a pas aussi affaire à des produits intermédiaires du métabolisme des glycoprotéides, dont nous avons pu déceler la présence dans le lait de Femme et dont la constitution reste à préciser.

([5]) J. Montreuil, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1639.
([6]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 337.
([7]) A. Gauhe, P. György, J. R. E. Hoover, R. Kuhn, C. S. Rose, H. Ruelius et F. Zilliken, *Arch. Bioch. Bioph.*, 48, 1954, p. 214.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur la libération des acides aminés au cours de l'affinage des camemberts de Normandie.* Note de MM. **Jean Jacquet** et **Jean Lenoir**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons suivi la maturation des camemberts, en séparant les différentes formes de l'azote. Nous y avons signalé, entre autres phénomènes, la formation progressive et régulièrement croissante d'azote aminé. Il nous a paru intéressant de savoir si cette fraction ne faisait qu'augmenter sans se modifier ou si la maturation se caractérisait par la libération, à partir de molécules plus volumineuses, d'acides aminés divers.

Sans vouloir résoudre le problème fort complexe de l'arome des fromages où interviennent de très nombreux autres facteurs (eau, sel, acides gras, polypeptides, flore et enzymes microbiens, etc.) et qui a fait l'objet de communications récentes ([2]), nous avons pensé apporter aussi quelques éléments préliminaires sur cette question très discutée. C'est ainsi que T. Storgärds et M. Hietaranta ([3]) attribuent un rôle gustatif important aux acides glutamique et aspartique pour le fromage Emmenthal, tandis que A. Virtanen et M. Kreula ([4]) mettent en cause la proline. D. Richard et J. Garey ([5]), W. Harper et A. Swanson ([6]) ont noté un accroissement considérable de l'acide glutamique au cours de la maturation du Cheddar. Kosikowsky ([7]), par chromatographie sur papier, en a séparé différents acides aminés, les uns très abondants, les autres en faible quantité. Enfin, P. Simonart et J. Mayaudon ([8]) trouvent un équipement différent entre les fromages à pâte dure et ceux à pâte molle. Cependant, T. Storgärds et B. Lindqvist ([9]), dans un travail ultérieur, ont trouvé partout les mêmes acides aminés, ce qui enlève, si le fait est confirmé, beaucoup d'importance à leur rôle aromatique.

Selon les recommandations de Mulder et de A. Camus ([10]), nous avons entrepris cette recherche sur de véritables Camemberts de Normandie, de bonne saveur et absolument typiques. Nous avons procédé à une séparation

---

([1]) J. Jacquet et J. Lenoir, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2201.

([2]) W. Pette, *C. R. XIIIe Cong. Int. Lait. La Haye*, 2, 1953, p. 557-564.

([3]) *C. R. XIIe Cong. Int. Lait. Stockholm*, 2, 1949, p. 227.

([4]) *Meij. Aikak*, 10, 1948, p. 13.

([5]) *Proc. Soc. Am. Bact.*, 1949, p. 42.

([6]) *C. R. XIIe Cong. Int. Lait. Stockholm*, 2, 1949, p. 147.

([7]) *J. of Dairy Sc.*, 34, 1951, p. 228-235.

([8]) *Neth. Milk an Dairy J.*, 6, 1952, p. 1.

([9]) *C. R. XIIIe Cong. Inter. Lait. La Haye*, 2, 1953, p. 607-609.

([10]) *C. R. XIIIe Cong. Inter. Lait. La Haye*, 4, 1953, p. 247.

par chromatographie sur papier bidimensionnelle (butanol acétique puis phénol ammoniacal) par voie descendante.

La révélation a été opérée à la ninhydrine qui laisse inaperçu le tryptophane.

Nos résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous, où le taux de chaque acide a été estimé par un nombre plus ou moins grand de croix. Notons que les quantités minimums révélables par ce procédé varient avec la substance considérée.

On ne pourra donc se faire une idée de la teneur relative qu'en confrontant l'appréciation de l'importance et de l'intensité de chaque tache avec la dose minimum détectable correspondante.

	Temps après le moulage des fromages.					Quantité minimum détectable en γ pour 30 m/m_3.
Acides aminés libres.	2 jours.	10 jours.	18 jours.	23 jours.	31 jours.	
Acide glutamique..	±	+	+++	++++	++++	0,1
Acide aspartique...	±	±	+	++	++	0,2
Leucine..........	±	++	+++	++++	++++	0,25
Valine............		+	++	+++	+++	0,15
Alanine...........		±	++	+++	+++	0,06
Glutamine........			++	+++	+++	0,4
Histidine.........		±	++	+++	+++	7,5
Lysine...........		±	++	+++	+++	1,5
Arginine..........		±	++	+++	+++	4,0
Tyrosine.........		±	+	++	++	1,0
Proline...........			+	++	++	–
Oxyproline.......			+	++	++	1,0
Méthionine.......			+	++	++	0,5
Phénylalanine.....			+	++	++	1,25

L'affinage du camembert se caractérise par une caséolyse que nous avons précédemment décrite ([1]), au cours de laquelle, entre autres faits, des acides aminés sont libérés en quantité et nombre croissants. Ils ne sont, cependant, guère décelables (sauf pour l'acide glutamique, l'acide aspartique et la leucine) et alors à l'état de traces, avant le 10e jour après le moulage. A cette date, on en trouve seulement 9. Le nombre total atteint 17 en tenant compte du tryptophane et des acides α et γ amino-butyriques constatés dans d'autres essais. Ils sont déjà libérés au 18e jour, période où la caséolyse devient nette et où l'ammoniaque est apparu; la quantité seule de ces acides variera ensuite. De nouvelles recherches comparatives indiqueront, d'une part, si cette liste est définitive et, d'autre part, quel rôle il faut attribuer à l'ensemble ou à certains dans le développement du goût qui apparaît au cours de la maturation.

BACTÉRIOLOGIE. — *Inhibition sélective de la biosynthèse d'un enzyme bactérien par la pénicilline.* Note (*) de Mme **Françoise Gros-Doulcet** et M. **François Gros**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans une culture de *Staphylococcus aureus*, la pénicilline inhibe la synthèse du système enzymatique oxydant la guanosine, bien avant que la synthèse des constituants, protéines, acides nucléiques, ne soit affectée. Cette inhibition paraît donc avoir un caractère sélectif. Ce fait appuie les hypothèses déjà émises sur l'arrêt sélectif de la biogénèse de certains enzymes par les antibiotiques.

La nature des effets exercés par la pénicilline sur les bactéries dépend essentiellement de leur état physiologique. Seules les bactéries traitées pendant la croissance subissent une lyse ou une diminution de viabilité, l'antibiotique épargnant les activités métaboliques des cellules non proliférantes.

Pour expliquer ce comportement, on pouvait supposer qu'au lieu d'inhiber l'activité d'un système enzymatique, l'antibiotique en empêchait sélectivement la biosynthèse. Ainsi la croissance, en tant que facteur de synthèses protidiques devenait condition essentielle de l'effet inhibiteur. Ce schéma a été proposé récemment pour certains antibiotiques par H. Cohn et J. Monod ([1]), qui ont mis en lumière divers mécanismes d'inhibition sélectifs dans la biosynthèse d'enzymes bactériens ([2]), ([3]). Gale, récemment, envisage aussi l'éventualité d'un arrêt sélectif dans la biogénèse de certains enzymes chez les bactéries traitées par la pénicilline ([4]).

Le système que nous avons étudié, intervient dans le catabolisme des nucléosides. On sait, en effet, que la pénicilline réduit les activités oxydatives et hydrolytiques de certaines bactéries, à l'égard des ribonucléosides ([5]), avant de modifier le taux de synthèses des protéines ou des acides nucléiques. Dans une culture de *Staphylococcus aureus* (souche Oxford), en phase exponentielle, on introduit de la pénicilline (0,7 U. O./ml), quand la concentration en azote protéique bactérien par millilitre atteint sensiblement 30 μg. Sur des échantillons prélevés à divers instants, et refroidis, on détermine ([5]) la teneur en azote protéique par millilitre; puis l'on mesure avec l'appareil de Warburg après un lavage préalable à l'eau distillée, l'activité oxydative des bactéries à l'égard de la guanosine (suspension de germes provenant de 10 ml de culture,

(*) Séance du 24 mai 1954.

([1]) M. Cohn et J. Monod, *Adaptation in microorganisms*, *Cambridge University Press*, 1953, p. 132.

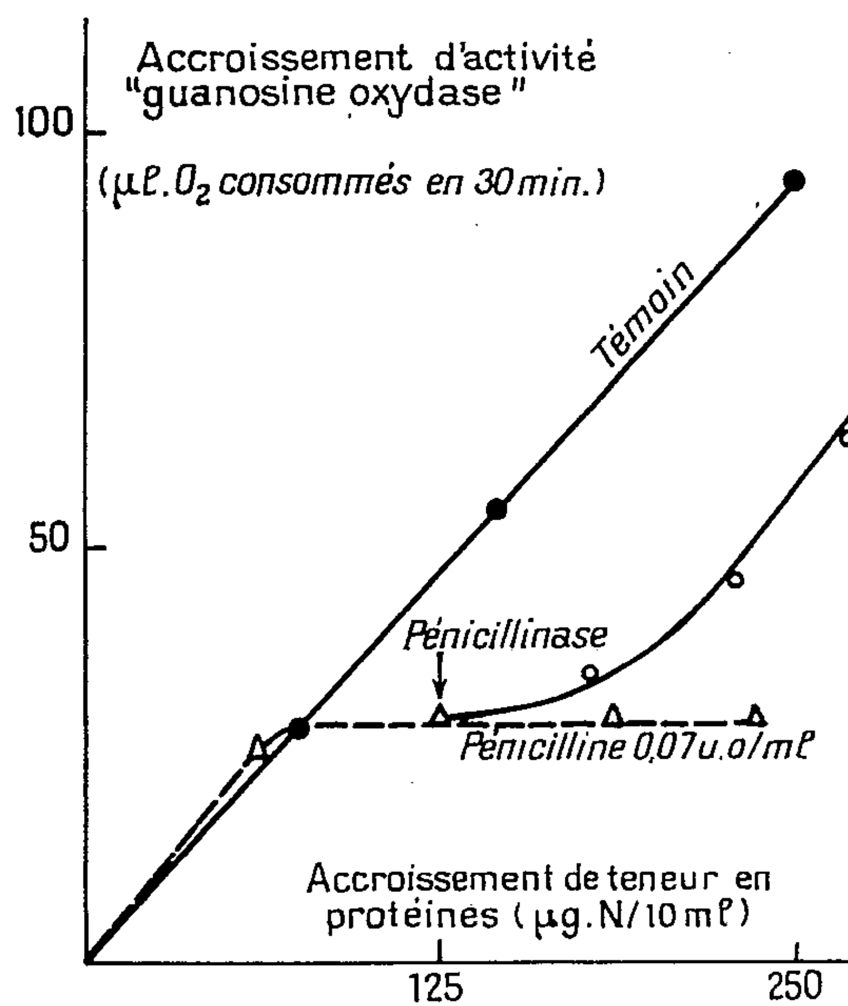
([2]) J. Monod et G. Cohen-Bazire, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 417.

([3]) J. Monod et G. Cohen-Bazire, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 530.

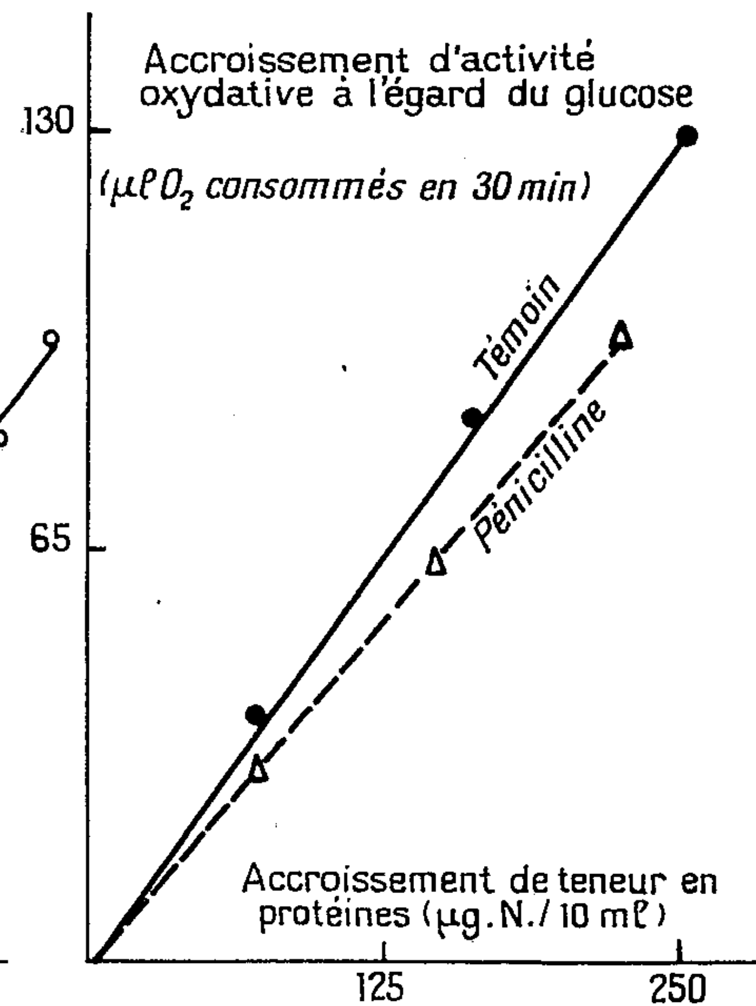
([4]) E. F. Gale, *Advances in Protein Chemistry*, t. 8, 1953.

([5]) F. Gros et M. Macheboeuf, *Symposium of growth inhibition and chemotherapy*, Rome, 1953, p. 38.

0,5 ml; substrat, 10 μM; tampon de phosphates M/10, pH 7,2, 0,5 ml; volume total, 2 ml; température 37°C). Des mesures parallèles sont réalisées dans une série témoin. En absence d'antibiotique, l'accroissement de teneur en protéines bactériennes est sensiblement 80 % après 60 minutes. Durant cette période, la synthèse de ces constituants est très peu affectée par la pénicilline. On n'observe généralement de ralentissement appréciable qu'à partir de la 80e minute.



Graphique 1.



Graphique 2.

Chez les témoins (graphique n° 1), la synthèse du système assurant l'oxydation de la guanosine (ou pour abréger « guanosine-oxydase ») évolue avec un taux constant pendant la phase de divisions exponentielles (l'activité correspond à la quantité d'oxygène consommée après 30 mn dans les conditions décrites). En présence de pénicilline, une certaine croissance doit s'effectuer avant d'observer l'effet inhibiteur caractéristique sur la biosynthèse du système.

Le taux différentiel de synthèse décroît alors brusquement et devient nul; néanmoins, l'activité spécifique par unité de volume demeure constante dans les limites de l'expérience. Seule la synthèse de la « guanosine-oxydase » (et non son activité) est inhibée. A titre comparatif, nous avons étudié l'influence de la pénicilline sur la synthèse du système assurant l'oxydation du glucose : (graphique n° 2). L'inhibition observée est ici négligeable. D'après certaines données antérieures, la pénicilline ne modifie pas non plus le taux de synthèse de diverses phosphomonostérases dans des conditions où la néoformation de la

« guanosine-oxydase » est empêchée ([6]). Les effets exercés par l'antibiotique dans la synthèse de ce système ont donc un caractère apparemment sélectif. Précisons qu'il s'agit d'effets essentiellement réversibles, en présence de pénicillinase (graphique n° 1). La restauration d'activité n'est cependant pas immédiate comme après un simple effet d'inactivation. Elle a lieu de façon progressive, avec une vitesse initiale inférieure à celle des synthèses protéiques. Cette cinétique exclut également l'hypothèse d'une simple inhibition préalable de l'activité enzymatique.

Certaines de ces conclusions ont pu être étendues à un autre organisme, *Escherichia coli*. Ici, encore, l'antibiotique (30 μg/ml) n'influe sur l'activité « guanosine oxydase » que lorsqu'il est ajouté pendant une phase de synthèse active de ce système. Au contraire, si l'on empêche la néoformation de celui-ci, par addition de 5-méthyltryptophane (10^{-4} M), l'activité enzymatique existant à ce stade, et sur laquelle l'analogue antagoniste est sans effets n'est pas modifiée par la pénicilline, même après une longue durée. Ajoutons du *l*-(+)-tryptophane (5.10^{-4} M) la synthèse des protides reprend immédiatement et l'on perçoit, à nouveau, après une certaine latence, une forte diminution dans l'activité oxydative spécifique des bactéries.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

([6]) F. Gros, M. Beljanski et M. Macheboeuf, *Bull. Soc. chim. biol.*, 33, 1951, p. 1696.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1954.

La physique du globe à Madagascar, par le R. P. Charles Poisson. Extrait du *Bulletin de l'Académie malgache.* Numéro spécial du cinquantenaire. Tananarive, Imprimerie officielle, 1954; 1 fasc. 27,5 cm.

Compte rendu du IVe Congrès de la Société européenne d'hématologie, par Michel Saint-Paul. Extrait de *La revue de pathologie générale et comparée*, nº 654. Janvier 1954. Paris, Pacomby, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Les groupes sanguins chez les Basques et chez certaines populations méditerranéennes et *Les groupes sanguins des populations du bassin méditerranéen*, par A. Eyquem et Michel Saint-Paul. Extraits de *La gazette médicale du pays basque;* 1 fasc. 24,5 cm.

Les hommes contre l'ignorance, publié par l'U. N. E. S. C. O. Paris, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale (I. R. S. A. C.). *Quatrième rapport annuel* 1951. Bruxelles, Imprimerie M. Hayez, 1954; 1 vol. 25 cm.

Il concetto di interazione in Sinfenologia, par A. Marcello. Estratto dagli *Atti dell' Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti.* Anno accademio 1952-53, tomo CXI, classe di scienze matem. e naturali. Venezia, Officine grafiche Carlo Ferrari, 1953, 1 fasc. 24 cm.

Accademia italiana di scienze forestali. *La nuova fenologia*, par Alessandro Marcello. Firenze, Tipografia Bruno Coppini, 1954; 1 fasc. 26,5 cm.

Publikace pražské státni hvězdarny. Č. 11. *Briefe Franz Xaver freiherrn von Zach, direktors der Herzoglichen sternwarte am Gotha-Seeberg und seines nachfolgers Bernhards von Lindenau von* 1791-1816 *an P. Martin Alois David Adjunkt und Direktor der Königlich prager Sternwarte*, von Otto Seydl. Prag, Prometheus, 1938; 1 vol. 24 cm.

Travaux de la deuxième délibération sur des questions de cosmogonie, 19-22 *mai* 1952. Moscou, Académie des sciences, 1953; 1 fasc. 23 cm.

Documentaçao sobre o arroz. Lista mundial, Preliminar de Organismos e Periodicos. Lisboa, Comissão reguladora do comercio de Arroz, Biblioteca, 1954; 1 fascicule polygraphié 27 cm.

Reports of the swedish deep-sea expedition. Vol. VII. Sediment cores from the north atlantic ocean. Nº 1. *North atlantic foraminifera*, by Fred B. Phleger, Frances L. Parker and Jean F. Peirson. Göteborg, Elanders boktryckeri aktiebolag, 1953; 1 fasc. 30 cm.

Comité permanent d'organisation des congrès internationaux du progrès scientifique et technique. *Mémorial du progrès scientifique et technique* 1954. Paris, Imprimerie nationale, 1954; 1 fasc. 32 cm.

Union internationale de chimie pure et appliquée. *Comptes rendus de la dix-septième conférence, Stockholm*, 29 *juillet-*4 *août* 1953. Publication honorée d'une subvention de l'U. N. E. S. C. O. Paris, Au siège de l'Union, 1954; 1 fasc. 27 cm.

Numerical Tables of nuclear physics. *Tables numériques de physique nucléaire*, par CHARLES-NOËL MARTIN. Préface de LOUIS DE BROGLIE. Textes français-anglais. Paris, Gauthier-Villars, 1954 ; 1 vol. 24 cm.

Analyse de quelques tendances de l'évolutionnisme contemporain, par ALBERT VANDEL. Extrait de *La Revue scientifique*, n° 3309, janvier-mars 1951. Fasc. 1. Paris, Les Éditions de la Revue scientifique, s. d.; 1 fasc. 32 cm.

La création interprétée par un biologiste, par ALBERT VANDEL. Extrait des *Études philosophiques*, nouvelle série, n° 3, 1953. Paris, Les presses universitaires, 1953 ; 1 fasc. 25 cm.

Philosophes et scientifiques, par ALBERT VANDEL, in *Annales* de la Faculté des lettres de Toulouse, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Extraits du *Bulletin biologique de la France et de la Belgique*. Fasc. 1. T. LXXXIV, 1950. *L'évolution d'une coaptation unisexuelle et son interprétation ontogénique* (*La pince du septième péréiopode des* Trichoniscidæ; *Crustacés, Isopodes*), par ALBERT VANDEL. Fasc. 4. T. LXXXII, 1948. *Les isopodes volvationnels exoantennés et la genèse de leurs coaptations*, par ALBERT VANDEL. Paris, Laboratoire d'évolution des êtres organisés et Les presses universitaires de France; 2 fasc. 25 cm.

Le beau dans la nature et la création artistique. Discours de réception de M. le professeur ALBERT VANDEL à l'Académie des Jeux-floraux suivi de la réponse de M. MARCEL SENDRAIL. Toulouse, Imprimerie P. Julia, 1951; 1 fasc. 20 cm.

Mémoires du Muséum national d'histoire naturelle. Nouvelle série. Série A, *Zoologie.* T. VI. Fasc. 1. *Les trichoniscidés* (*Crustacés-Isopodes*) *de l'hémisphère austral*, par ALBERT VANDEL. Paris, Éditions du Muséum, 1952; 1 fasc. 27 cm.

Étude des isopodes terrestres récoltés au Vénézuela par le docteur G. Marcuzzi, suivie de considérations sur le peuplement du continent de Gondwana, par ALBERT VANDEL. Vérona, La tipografica veronese, s. d.; 1 fasc. 24,5 cm.

Grécki atomisti a Epikuros. Studie z oblasti fiziky, par MILOSLAV OKAL. Bratislava, Vydavatelstvo Slovenskej akademie vied, 1953; 1 vol. 21 cm.

Formación de los cráteres lunares, par ANTONIO PALCZIE. Tarragona, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Universidad de la Republica. Apartado del n° 11 de la *Revista de la Faculdad de Humanidades y Ciencias. La primulina, un nuevo principio antimicrobiano*, par EUGENIO RIESZ. *Estabilidad total y vibraciones aproximadamente periodicas*, par JOSÉ L. MASSERA. *Observaciones acerca del Pirometamorfisino y la Milonitización de algunas rocas de la región de Mal Abrigo*, par JORGE CHEBATAROFF. Montevideo, 1953; 3 fasc. 24 cm.

Hæmoglobin formation and Storage iron in Protein deficiency, by BO HALLGREN. Reprinted from *Acta societatis medicorum upsaliensis*. Vol. LIX, nos 3-4, 1953. Uppsala, Almqvist and Wiksells boktryckeri AB; 1 fasc. 22,5 cm.

A spectrophotometric investigation into bright and dark regions Taurus. Part. III. *The distribution of obscuring material*, in *Arkiv for astronomi.* Band 1, n° 34, by TORD ADOLFSSON. Stockholm, Almqvist and Wiksells boktryckeri AB; London, Lewis and C°; Paris, Librairie C. Klincksieck, 1954; 1 fasc. 24 cm.

The University of Glasgow 1451-1951. *A short history*, by J. D. MACKIE. Glasgow, Son and C°, 1954; 1 vol. 22 cm.

Institut catholique de Paris. *Annuaire* 1953-1954. Paris, Secrétariat de l'Insitut catholique, 1954; 1 fasc. 21 cm.

Bulletin de l'Institut océanographique. *Table générale* (1904-1953). Vol. 1 à 50. N° 1 à 1034 *bis*. *Table des bulletins*. *Index des auteurs*. *Index des matières*. Monaco, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Fonctions analytiques, par GEORGES VALIRON, in *Collection Euclide*. Paris, Presses universitaires de France, 1954; 1 vol. 19 cm.

L'analyse spectrale quantitative par la flamme. I. *Propriétés de la flamme. Réalisation et utilisation*. II. *Analyse des émissions dans la flamme*, par R. MAURODINEANU et H. BOITEUX. Préface de JEAN CABANNES. Paris, Masson et Cie, 1954; 1 vol. 29,5 cm. (présenté par M. Jean Cabannes).

Cahiers du séminaire d'économétrie, publiés sous la direction de RENÉ ROY. Paris, Éditions du Centre national de la recherche scientifique, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Eesti lindude välimääraja, par E. KUMARI. Tallinn Eesti rüklik kirjastus, 1953; 1 vol. 20,5 cm.

Eesti nsv Kolhoosiasulate planeerimisest ja ehitamisest, par ARTIKLITE KOGUMIK. Tallinn, Eesti rüklik kirjastus, 1953; 1 vol. 23 cm.

(*A suivre*).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 JUIN 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Gabriel Bertrand** signale à l'Académie la présence de M. **Paul Karrer**, Associé étranger, Prix Nobel de Chimie. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

IMMUNOLOGIE. — *Immunisation expérimentale et production d'anticorps neutralisants, au moyen du virus de la vaccine cultivé* in vitro. Note de MM. **Gaston Ramon**, **Rémy Richou**, **Jean-Pierre Thiéry**, **Louis Salomon** et Mme **Léone Salomon**.

Dans des Communications antérieures [1], nous avons montré qu'il est possible d'obtenir *in vitro* une production très abondante du virus de la vaccine, bactériologiquement pur, en utilisant sous le volume de 9 cm³ un milieu à base de fragments de peau de fœtus bovin, en suspension dans du liquide amniotique ou dans du liquide céphalo-rachidien de Bovidés. Sur ces mêmes milieux nous avons effectué également des passages répétés du virus de la vaccine.

Depuis ces premiers essais, nous avons pu, en employant la même technique, obtenir en grande quantité le virus vaccinal, en le cultivant, non plus en flacons d'Erlenmeyer renfermant 10 cm³ de milieu de culture, mais en ballons à fond plat de 1 l contenant 250 cm³ de milieu : le titre du virus obtenu dans ces conditions dépassait 10 millions d'unités infectantes au centimètre cube.

En possession donc d'une quantité suffisante de virus de culture, nous

---

(1) G. Ramon, R. Richou, J.-P. Thiéry, L. et L. Salomon et Mlle M.-P. Doucet, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 9; *Revue d'Immunologie*, 18, 1954, p. 1-20. On trouvera dans ces publications la bibliographie ayant trait à la question.

avons commencé l'étude de ses propriétés [2] et, en premier lieu, de ses propriétés immunisantes chez l'animal d'expériences.

Voici l'un de nos essais réalisé avec un virus de culture additionné d'un mélange composé de 70 % de glycérine et de 30 % de solution phosphatée (pH 7,4) et stérilisé, à raison de 1 partie de virus pour 4 parties du mélange tampon-glycérine. La suspension de virus ainsi glycérinée renfermait 40 000 unités infectantes au centimètre cube.

Trois lapins reçurent, par voie intradermique, 0,25 cm^3 de ce virus dilué au 1/200e, soit chacun 50 unités infectantes; trois autres lapins reçurent, dans les mêmes conditions, le virus dilué au 1/2 000e, soit chacun 5 unités infectantes. A la suite de cette vaccination, les trois premiers animaux présentèrent, au point d'inoculation, une réaction marquée et les trois derniers une faible réaction.

Vingt jours plus tard, les six lapins furent éprouvés, également par voie intradermique, avec 0,25 cm^3 de virus de culture dilué au 1/10e. Aucun ne présenta de réaction locale, alors que 0,25 cm^3 de la dilution au 1/5 000e de ce virus donnait encore une réaction locale nette chez les lapins témoins. Autrement dit, les animaux vaccinés résistaient parfaitement à l'inoculation d'au moins 500 doses infectantes de virus.

Ainsi le virus de la vaccine cultivé sur le milieu que nous avons décrit précédemment est bien capable de conférer expérimentalement l'immunité qui se traduit par l'absence de réaction spécifique à l'endroit d'une inoculation ultérieure du même virus. Ces résultats concordent avec ceux obtenus récemment, chez l'Homme, par H. S. Frenkel et Jacoba G. Kapsenberg [3].

Nous avons recherché, d'autre part, dans le sérum de cinq des animaux vaccinés, la présence d'anticorps capables d'annihiler la virulence du virus de la vaccine, le sérum étant prélevé avant l'inoculation de ce virus, puis 8 jours et 16 jours après cette injection.

Des mélanges renfermant 1 cm^3 de virus dilué au 1/100e, soit 30 unités infectantes et 1 cm^3 de sérum pur ou dilué au 1/5e, au 1/10e, au 1/50e, au 1/100e, après une heure de contact à la température du laboratoire, étaient injectés, sous le volume de 0,25 cm^3 dans le derme de lapins neufs, en même temps que des mélanges témoins renfermant le virus et de l'eau physiologique. On notait, du septième au neuvième jour, la présence ou l'absence de réactions locales aux points d'injection [4].

([2]) Indiquons, à ce propos, que le virus de culture du 19e passage injecté dans le testicule du Lapin neuf détermine une orchite en 3-4 jours avec une très importante production de virus (titre supérieur à 10 millions d'unités infectantes au centimètre cube).

([3]) *Overgedrukt uit het Ned. Tijdschrift voor Geneeskunde. Jaargang*, 98, n° 15, p. 991.

([4]) Nous avons constaté aux points d'injection des mélanges de sérum et du virus de la

Le tableau ci-dessous rend compte des résultats obtenus :

N° des lapins.	Vaccination avec	Nombre d'unités infectantes neutralisées par 1 cm³ du sérum des animaux prélevé : avant la vaccination.	8 jours après la vaccination.	16 jours après la vaccination.
16-17-49.........	5 doses infectantes	—30	—30	3 000
18-19-49.........	» »	—30	—30	+300-1500
9-10-49.........	50 » »	—30	—30	1 500
13-14-49.........	» »	—30	—30	+300-1500
12-22-49.........	» »	—30	—30	+300-1500

De l'ensemble de ces résultats il ressort que le virus vaccinal de culture est bien capable de conférer à l'animal d'expériences (lapin), l'immunité spécifique qui se traduit, d'une part, par l'absence de réaction au niveau de l'inoculation virulente d'épreuve chez les animaux vaccinés et, d'autre part, par l'apparition dans le sérum de ces derniers, d'anticorps neutralisant le virus de la vaccine.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie le tome XXVII, première série, des *Œuvres d'Euler*, publiées par la Société Helvétique des sciences naturelles.

M. **Theodore von Karman** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage qu'il vient de publier intitulé : *Aerodynamics. Selected Topics in the Light of Their Historical Development.*

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Astronomie en remplacement de M. *Ernest Esclangon*, décédé.

Le nombre des votants étant 64, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages
M. André Couder..............	33
M. Fernand Baldet.............	20
M. Lucien d'Azambuja..........	11

vaccine une réaction précoce (plaques d'érythème) qui disparaît au bout de quelques jours. D'autre part, les mélanges renfermant le sérum des deux premières saignées, ne contenant pas d'anticorps, donnent une réaction beaucoup plus marquée que la dose test de virus seule. Nous nous proposons d'étudier ce phénomène.

M. **André Couder**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Joseph Kampé de Fériet** est élu Correspondant pour la Section de Mécanique en remplacement de M. *Léopold Escande*, élu Membre non résidant.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Albert Pérard**, **Pierre Chevenard** et **André Danjon** sont désignés pour représenter l'Académie au **Congrès international de Chronométrie** qui se tiendra à Paris, du 1er au 5 octobre 1954.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Colloques nationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. *L'équilibre hydrominéral de l'organisme et sa régulation. Marseille*, 26-29 *janvier* 1953.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les dérivées d'une fonction plurisousharmonique.* Note de M. **Pierre Lelong**, présentée par M. Paul Montel.

Majoration des mesures de Radon à valeurs complexes, associées aux dérivées secondes mixtes d'une fonction plurisousharmonique V; définition d'une classe de formes différentielles; caractérisation de la classe (S) des courants qui sont localement de la forme $d_z d_{\bar{z}} V$. Cas de produit multiplicatif; définition d'un courant d'ordre zéro [1] porté par une variété analytique complexe à p dimensions.

1. Soit $V^{ijk} = \partial^2 V / \partial z_i \partial \bar{z}_j$ une dérivée mixte d'une fonction V plurisousharmonique dans un domaine D de l'espace $C^n(z_k)$, $(1 \leqq k \leqq n)$; on désigne par $\delta[V; \vec{\alpha}] = \sum_{i,j} V^{ijk} \alpha_i \bar{\alpha}_j$ la dérivée mixte de V dans la direction complexe de

(1) Un courant T sera dit d'ordre zéro si ses coefficients sont des mesures; on dira alors qu'une forme φ à coefficients continus dans un domaine D est sommable pour T dans D si ses coefficients le sont pour les coefficients de T utiles dans le calcul de T(φ).

vecteur unité $\vec{\alpha}=(\alpha_k)$. A partir d'un résultat antérieur ([2]), on établit : pour qu'une fonction V soit plurisousharmonique dans D, il faut et il suffit : 1° que V soit sommable sur les domaines compacts dans D; 2° que $\delta[V; \vec{\alpha}]$, définie comme distribution dans D, soit positive, c'est-à-dire soit une mesure de Radon positive dans D, quel que soit $\vec{\alpha}$; 3° que l'on ait, en tout point $M\in D$, $V(M)=V_m(M)$ où $V_m(M)$ est le maximum vrai (on en mesure) de V au point M.

On a alors $V^{ij^*}=\Sigma_S A^{(S)}_{ij^*}\delta[V; \vec{a}^{(S)}]$, les coefficients $A^{(S)}_{ij^*}$ et les n^2 directions $\vec{\alpha}^{(S)}$ étant indépendantes de V. Considérons pour une mesure de Radon ν la norme $|\nu|_D=\sup.\left|\int f\,d\nu\right|$ pour $|f|\leqq 1$ et f continue nulle en dehors d'un compact $K(f)\subset D$. On a :

THÉORÈME. — 1° *Les dérivées mixtes* V^{ij^*} *d'une fonction* V *plurisousharmonique dans* D *y définissent des mesures de Radon* $\mu_{ij^*}(f)=V^{ij^*}(f)$. *On a* $\mu_{kk^*}\geqq 0$, $\mu_{ij^*}=\overline{\mu}_{ji^*}$. *En fonction de la mesure principale* $\mu=\sum_k V^{kk^*}$ *positive, on a la majoration* $|\mu_{ij^*}|_D\leqq|\mu|_D$.

2° *Pour toute forme hermitienne* $H=\sum_{i,j^*}\varphi_{ij^*}\,dz_i\,d\bar{z}_j$ *semi-définie positive à coefficients continus,* $(\varphi,\ V)(f)=\sum_{i,j^*}\varphi_{ij^*}V^{ij^*}(f)$ *est une mesure de Radon positive.*

2. *Définition d'une classe de formes.* — Une forme extérieure en dz_i, $d\bar{z}_j$ sera dite de classe $P(p, a)$ dans D, où a est une constante non nulle si : 1° elle est de degré (p, p) $0\leqq p\leqq n$; 2° ses coefficients sont continus dans D; 3° sa trace sur le sous-espace C^p déterminé par un p-vecteur quelconque $A^{(p)}=(a_i^k)$, $1\leqq i\leqq n$, $1\leqq k\leqq p$, défini par $dz_i=\sum_k a_i^k\,du_k$, est une mesure positive dans D, multipliée par a. Si $\varphi\in P(1; a)$, l'adjointe conjuguée $^*\bar{\varphi}$ appartient à $P(n-1; \bar{a})$; si $\varphi\in P(1, a)$ et $\psi\in P(n-1, \bar{a})$, $\varphi\wedge\psi$ appartient à $P(n; 1)$ c'est-à-dire est une mesure positive.

Un courant T sera dit de classe (S) s'il est de degré (1,1), s'il est fermé et si pour toute forme $\varphi\in P(1, -i)$ on a $T(\star\bar{\varphi})\geqq 0$. Alors : pour que T soit de classe (S) dans D, il faut et il suffit qu'il existe un recouvrement de D par des domaines $\omega^{(k)}$ et une fonction V_k plurisousharmonique dans $\omega^{(k)}$ de manière que $T=d_z\,d_{\bar{z}}V_k$.

3. Si V_1 et V_2 sont deux fonctions plurisousharmoniques dont les mesures principales μ_1 et μ_2 sont toutes deux d'énergie finie par rapport au noyau

---

([2]) P. LELONG, *Ann. Éc. Norm.*, 62, p. 325.

$|z-\zeta|^{2-2n}$, il résulte du théorème précédent que $V_1\, d_z d_{\bar z} V_2$ est défini comme courant d'ordre zéro; on définit également le courant $d_z d_{\bar z} V_1 \wedge d_z d_{\bar z} V_2$ et, avec la même hypothèse, $T_1 \wedge T_2$, pour T_1 et T_2 de classe (S).

4. Soit W^p une variété analytique complexe dans D, de dimension complexe p en tous ses points; sur un voisinage $\omega^{(k)}$ d'un point ordinaire, W^p peut être représentée en annulant des fonctions holomorphes $f_s^{(k)}$, $1 \leqq s \leqq n-p$, le rang de $(\partial f_s^{(k)}/\partial z_i)$ étant $n-p$ sur $\omega^{(k)}$. On définit sur un tel domaine $\omega^{(k)}$ le courant

$$\theta = \left(\frac{i}{\pi}\right)^{n-p} d_z d_{\bar z} V_1 \wedge \ldots \wedge d_z d_{\bar z} V_{n-p}, \tag{1}$$

où $V_s = \log|f_s^{(k)}|$, en interprétant θ au moyen d'une transformation analytique régulière qui ramène la variété à $z_n = z_{n-1} \ldots = z_{p+1} = 0$. L'intégrale sur W^p d'une forme φ à support compact dans D peut être définie et n'est autre que $\theta(\varphi)$ étendue aux points ordinaires de W^p; la démonstration utilise la représentation de W^p, au voisinage d'un point non ordinaire, comme partie d'une variété définie en annulant des pseudo-polynomes ([3]). Considérons les formes de classe $P(1;1)$ définies par $\beta = (i/2)\, d_z d_{\bar z} |z|^2$, $\alpha_\zeta = d_z d_{\bar z} \log|z-\zeta|^2$. On a :

THÉORÈME. — 1° *Soit W^p une variété analytique complexe dans* D, *de dimension complexe p en tous ses points; il existe dans* D *un courant fermé* θ *de support* W^p : $\theta(\varphi) = \int_{W^p} \varphi$; *on peut définir* $\theta(\varphi) = \sum_k \theta(\alpha_k \varphi)$ *à partir d'un recouvrement dénombrable* $\{\omega^k\}$ *des points ordinaires de* W^p, *les* α_k *étant une partition de l'unité,* $0 \leqq \alpha_k \leqq 1$, *subordonnée à* $\{\omega^{(k)}\}$ *et* θ *étant défini par* (1) *sur* $\omega^{(k)}$.

2° *L'aire* $d\sigma$ *de* W^p *définie comme mesure de Radon positive vaut* $d\sigma = [p!]^{-1}\theta \wedge \beta^p$.

3° *La forme* $f\alpha_\zeta^p$, $(1 \leqq p \leqq n-1)$, *où f est une fonction continue à support compact* $K \subset D$, *est sommable pour* θ *dans* $K - \zeta$, *même si le point* ζ *appartient à* W^p; $d\nu = \pi^{-p}\theta \wedge \alpha^p$ *est une mesure positive. En supposant le domaine* $|z-\zeta| \leqq R$ *intérieur à* D, *on a dans l'intersphère* $\rho < |z-\zeta| < R$

$$\int d\nu_\zeta = p!\, \pi^{-p} [\sigma(R) R^{-2p} - \sigma(\rho)\rho^{-2p}] \geqq 0.$$

En particulier le quotient par R^{2p} *de l'aire* $\sigma(R)$ *de la variété* W^p *contenue dans la sphère* $|z-\zeta| < R$, *est une fonction non décroissante de* R *qui a une limite finie* $\nu(\zeta; 0)$ *quand* R *tend vers zéro.*

On étend ainsi un résultat obtenu ailleurs ([4]) dans le cas $p = n-1$.

([3]) *Cf.* R. REMMERT et K. STEIN, *Math. Ann.*, 126, p. 263-306.

([4]) P. LELONG, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 67, p. 393.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *La normalité d'une famille de fonctions holomorphes en liaison avec le défaut d'une valeur de leurs dérivées.* Note de M. **King-Lai Hiong**, présentée par M. Paul Montel.

Des critères de normalité ou de quasi-normalité sont obtenus pour une famille de fonctions $f(z)$ holomorphes dans le cercle unité ne s'annulant que p fois, par considération d'une valeur déficiente des dérivées f' avec un défaut absolu ou relatif dépassant un nombre $l > 0$. Il est indiqué également un théorème qui a une analogie avec le théorème de Landau.

1. Dans ce problème, peut intervenir à côté de $f(0)$ et de $f'(0)$ une troisième valeur initiale, comme le montre l'inégalité fondamentale de M. Milloux [1]. Il est essentiel de l'éliminer en même temps que $f'(0)$. Nous cherchons à appliquer la méthode que nous avons utilisée antérieurement [2]. En plus des deux lemmes déjà obtenus [2], nous en démontrons encore deux autres dont l'un s'énonce comme suit :

Lemme. — *Soit $f(z)$, une fonction holomorphe dans le cercle unité ne s'annulant que p fois. On désigne respectivement par $a_\nu (\nu = 1, \ldots)$ et $a'_\mu (\mu = 1, \ldots)$ les zéros de f et les points 1 de $f^{(k)}$, puis par $n(r, 0)$ et $n_k(r, 1)$ le nombre des a_ν et celui des a'_μ dans le cercle $|z| = r$ (contour compris); ensuite, on décrit les cercles $|z - a_\nu| = \delta_\nu$, $|z - a'_\mu| = \delta'_\mu$ de rayons arbitrairement petits; enfin on se donne un cercle (C′) de centre O et de rayon R′ et, en considérant les points a_ν et a'_μ intérieurs à (C′), on suppose que $|a_1| \geq d$, $|a'_1| \geq d'$, $R' - |a_\nu| \geq d$, $R' - |a'_\mu| \geq d'$, $|a_i - a_j| \geq d$, $|a'_i - a'_j| \geq d' (a_i \neq a_j, a'_i \neq a'_j)$, d et d′ étant deux nombres positifs. Alors si $f(0) \neq 0$ et $f'(0) \neq 0$, on a ou bien, pour $0 < \delta_0 \leq r < R'$, l'inégalité*

$$(1)\quad m(r, f) = H_k\left(\overset{+}{\log}|f(0)| + p \log\frac{1}{\delta_0} + \sum_\nu \log\frac{1}{\delta_\nu}\right) + K_k \log\frac{2}{1-r} \qquad [\nu = 1, \ldots, n(r, 0)],$$

ou bien, pour $0 < \delta_0 \leq R' < r_0 \leq r < \rho < 1$, l'inégalité

$$(2)\quad \begin{cases} m\left(r, \dfrac{f^{(k)} - 1}{f^{(k+1)}}\right) < \dfrac{1}{(\rho - r)^2}\left[\alpha_k \omega_k(\delta_0, \delta_\nu, \delta'_\mu) + \beta_k \log\dfrac{1}{\rho - r} + \gamma_k \overset{+}{\log} V_0(\rho, f)\right] \\ \qquad [\nu = 1, \ldots, n(r, 0);\ \mu = 1, \ldots, n_k(r, 1)] \end{cases}$$

où l'on pose $V_0(r, f) = m(r, f) + T(r, 1/f)$ et

$$\omega_k(\delta_0, \delta_\nu, \delta'_\mu) = (p + n_k(R')) \log\frac{1}{\delta_0} + \sum_\nu \log\frac{1}{\delta_\nu} + \sum_\mu \log\frac{1}{\delta'_\mu}.$$

$n_k(R')$ est un nombre inférieur à $n_k(R', 1)$ et ne dépendant que de R′ et H_k, K_k, α_k, β_k, γ_k, sont des constantes numériques ne dépendant que de k.

---

(1) *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, 63, 4, p. 303,

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1628 et 1939 et *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, 70, 2, 1953, p. 149-180. Pour la démonstration des deux premiers lemmes, nous obtenons présentement certaines améliorations.

On peut comparer (2) à une des inégalités se trouvant dans la démonstration de M. Valiron pour le théorème de M. Miranda ([3]).

2. Partant de l'inégalité

$$m\left(r, \frac{1}{f'-1}\right) < m\left(r, \frac{f'}{f''}\right) + m\left(r, \frac{f''}{f'}\right) + m\left(r, \frac{f''}{f'-1}\right) + 7\log 2$$

déduite des résultats de M. R. Nevanlinna ([4]). Au moyen des quatre lemmes dont nous avons parlé, nous parvenons à une limitation pour $m(r, f)$ sans intervention des valeurs initiales en question, ce qui permet d'établir le

Théorème A. — *Soit une fonction holomorphe définie par*

$$(3) \qquad f(z) = c_0 + c_1 z + c_2 z^2 + \ldots \qquad (c_0, c_1, c_2 \neq 0)$$

dans le cercle unité, qui ne s'y annule que p fois et dont la dérivée $f'(z)$ y admet 1 *comme valeur déficiente avec un défaut (absolu) plus grand que $l > 0$; on utilise les notations du lemme précédent en prenant $k = 1$ et l'on fait les mêmes hypothèses; de plus, on suppose que la fonction est dépourvue d'intervalles extraordinaires et que $f(0) \neq 1$. Alors, quelque petits que soient δ_0 et $1 - R'$, on a, pour tout point z dans le cercle $|z| = r$ avec $0 < \delta_0 \leq r < R'$, l'inégalité*

$$(4) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \log|f(z)| < \dfrac{1}{(1-r)^2}\left[H\Omega(c_0, \delta_0, \delta_\nu, \delta'_\mu) + K\log\dfrac{2}{1-r}\right] \\ \qquad [\nu = 1, \ldots, n(r, 0);\ \mu = 1, \ldots, n_1(r, 1)] \end{array} \right.$$

où

$$\Omega(c_0, \delta_0, \delta_\nu, \delta'_\mu) = \overset{+}{\log}|c_0| + (p + n_1(R'))\log\frac{1}{\delta_0} + \sum_\nu \log\frac{1}{\delta_\nu} + \sum_\mu \log\frac{1}{\delta'_\mu}$$

$n_1(R')$ est un nombre inférieur à $n_1(R', 1)$ et ne dépendant que de R', tandis que H, K sont des constantes numériques dépendant seulement de l.

3. En nous appuyant sur ce théorème et en utilisant un résultat de M. P. Montel ([5]), nous démontrons entre autres les critères :

I. *Soit une famille de fonctions $f(z)$ holomorphes dans le cercle unité, définies par un développement de la forme (3). On suppose qu'elles soient dépourvues d'intervalles extraordinaires et que les valeurs $|f(0)|$ soient bornées supérieurement. Si elles s'y annulent p fois au plus et si leurs dérivées $f'(z)$ y admettent* 1 *comme valeur déficiente avec un défaut (absolu) dépassant un nombre $l > 0$ et si toute dérivée $f'(z)$ prend dans le cercle $|z| = r$ au plus, la valeur $n_1(r)$ fois $n_1(r)$ ne dépendant que de r, alors la famille est normale dans le cercle unité, pourvu que $f'(0) \neq 1$.*

II. *Soit une famille de fonctions holomorphes* (3) *dans le cercle unité,*

([3]) *Actual. Scient. et Ind.*, n° 570, 1937, p. 18-20.

([4]) *Le théorème de Picard-Borel* (Coll. Borel), 1929, p. 65 et 141.

([5]) *Mémoire Acad. Roy. de Belgique*, 2e série, 6, 1922, p. 8-10.

dépourvues d'intervalles extraordinaires; si elles s'y annulent p fois au plus, si leurs dérivées $f'(z)$ y admettent 1 comme valeurs déficiente avec un défaut dépassant un nombre $l > 0$ et si toutes dérivée $f'(z)$ prend dans le cercle $|z| = r$ la valeur 1 au plus $n_1(r)$ fois, alors la famille est quasi-normale d'ordre p au plus, pourvu que $f'(0) \neq 1$.

4. En éliminant seulement la troisième valeur initiale, nous trouvons une majorante de $m(r, f)$ qui nous conduit à une extension du théorème de Landau.

5. Une étude peut se faire par considération du défaut relatif [6]; nous obtenons des résultats analogues à tous ceux qui précèdent, mais sans hypothèse sur les intervalles extraordinaires.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Espaces fibrés kählériens compacts.* Note de M. **André Blanchard**, présentée par M. Joseph Pérès.

Théorème. — *Soit* E *un espace fibré analytique complexe compact, de base* B *et de fibre* F. *On suppose de plus que le groupe de Poincaré de* B *opère trivialement sur le premier groupe de cohomologie réelle de* F.

Alors E *kählérien équivaut à la réunion des conditions suivantes :*

1° *Le groupe de Poincaré de* B *respecte une classe de cohomologie réelle de degré* 2 *de* F *correspondant à une métrique kählérienne de* F.

2° B *admet une métrique kählérienne.*

3° *L'application du groupe de cohomologie réelle* $H^1(F)$ *dans le groupe de cohomologie réelle* $H^2(B)$ *est nulle.*

1. On a par définition une projection p de E sur B, un recouvrement de B par des ouverts U_i, et des isomorphismes g_i appliquant $p^{-1}(U_i)$ sur $U_i \times F$ tels que $g_j g_i^{-1}$ soit un automorphisme de $(U_i \cap U_j) \times F$ de la forme $(x, z) \rightarrow [x, g_{ij}(x, z)]$, x désignant un point de B et z un point de F. Soit x_α un système de coordonnées locales dans B, et z_r un système de coordonnées locales dans F.

Soit Q la forme différentielle réelle correspondante à une métrique kählérienne de E, on peut l'écrire dans un système de coordonnées locales

$$Q = a_{rs}(dz_r - h_r) \wedge (d\bar{z}_s - \bar{h}_s) + f_{\alpha\beta}\, dx_\alpha \wedge d\bar{x}_\beta \tag{1}$$

où h_r est une expression de la forme $h_r = h_{r\alpha}\, dx_\alpha$, $a_{sr} = -\bar{a}_{rs}$ et $f_{\beta\alpha} = -\bar{f}_{\alpha\beta}$. Si l'on pose $H_r = a_{rs}\bar{h}_s$ on peut aussi écrire :

$$Q = a_{rs}\, dz_r \wedge d\bar{z}_s - H_{r\alpha}\, dz_r \wedge d\bar{x}_\alpha - \bar{H}_{s\beta}\, d\bar{z}_s \wedge dx_\beta + (f_{\alpha\beta} + a_{rs} h_{r\alpha} \bar{h}_{s\beta})\, dx_\alpha \wedge d\bar{x}_\beta. \tag{2}$$

2. n étant la dimension (complexe) de F, on considère la forme de la base

---

(6) Pour la définition, *voir* Milloux, *loc. cit.*

$P = [1/(n+1)!] \int_F Q^{n+1}$. On montre que :

$$(3) \qquad P = \left[\int_F (f_{\alpha\beta} + a_{rs} h_{r\alpha} \bar{h}_{s\beta}) \hat{Q}^n \right] dx_\alpha \wedge d\bar{x}_\beta,$$

$\hat{Q}$ désignant la forme induite par Q sur les fibres. On en déduit que P correspond à une métrique hermitienne de B; d'autre part, si $dQ = 0$, la définition de P montre que $dP = 0$. La base est donc kählérienne.

3. Q étant écrit sous la forme (2), écrivons que $dQ = 0$. On est amené à écrire six conditions différentielles :

Condition 1 : $\partial_t a_{rs} - \partial_r a_{ts} = 0, \quad \bar{\partial}_u a_{rs} - \bar{\partial}_s a_{ru} = 0.$
Condition 2 : $\partial_u H_{r\alpha} - \partial_r H_{u\alpha} = 0, \quad \bar{\partial}_u \bar{H}_{s\alpha} - \bar{\partial}_s \bar{H}_{u\alpha} = 0.$
Condition 3 : $\partial_\alpha a_{rs} - \partial_r \bar{H}_{s\alpha} = 0, \quad \bar{\partial}_\alpha a_{rs} + \bar{\partial}_s H_{r\alpha} = 0.$
Condition 4 : $\partial_\beta \bar{H}_{s\alpha} - \partial_\alpha \bar{H}_{s\beta} = 0, \quad \bar{\partial}_\beta H_{r\alpha} - \bar{\partial}_\alpha H_{r\beta} = 0.$
Condition 5 : $\partial_t f^0_{\alpha\beta} + \partial_\alpha H_{t\beta} = 0, \quad \bar{\partial}_u f^0_{\alpha\beta} - \bar{\partial}_\beta \bar{H}_{u\alpha} = 0.$
Condition 6 : $\partial_\gamma f^0_{\alpha\beta} - \partial_\alpha f^0_{\gamma\beta} = 0, \quad \bar{\partial}_\gamma f^0_{\alpha\beta} - \bar{\partial}_\beta f^0_{\alpha\gamma} = 0.$

dans lesquelles on a posé $f^0_{\alpha\beta} = (f_{\alpha\beta} + a_{rs} h_{r\alpha} \bar{h}_{s\beta})$ et où ∂_r, $\bar{\partial}_s$, ∂_α, $\bar{\partial}_\beta$ désignent les dérivations partielles par rapport à z_r, $\bar{z}_s$, x_α, $\bar{x}_\beta$ respectivement.

4. On peut faire en sorte que le groupe structural opère trivialement sur les formes harmoniques de degré 1 de F; t étant une telle forme on montre que les expressions $t - \int_F (H.t) Q^n$ représentent une forme sur E[$(H.t)$ est un produit scalaire défini par $\hat{Q}$]. Cette forme de E s'écrit aussi ([1])

$$(4) \qquad t + \frac{1}{(n-1)!} \int_F H \wedge (Ct) \wedge Q^{n-1}$$

on montre au moyen des conditions 1, 2 et 3 que son cobord peut s'écrire

$$(5) \qquad \frac{1}{(n-1)!} \int_F dH \wedge (Ct) \wedge \hat{Q}^{n-1}.$$

$\hat{Q}$ désignant les termes de degré fibre 2 de Q. On a alors à considérer dans dH les termes de degré fibre 1, les conditions 4 et 5 expriment que ceci est une forme de degré 2 de la base dont les coefficients sont des cobords de la fibre (4) est une forme fermée. On a ainsi les conditions nécessaires.

5. Pour montrer la réciproque on commence par choisir une fonction de la base à valeurs dans les formes de la fibre, correspondantes à des métriques kählériennes, et dont la classe de cohomologie est constante. Les expressions H étant considérées dans chaque $U_i \times F$ comme formes de degré 1 de U_i à coefficients formes de degré 1 de F, les conditions 2 et 3 expriment que la

([1]) A. Weil, *Comm. Math. Helv.*, 20, 1947, p. 110.

forme $-\mathrm{H}_{r\alpha}dz_r$ (dans une fibre) a pour cobord $\bar{\partial}_\alpha(a_{rs}dz_r \wedge d\bar{z}_s)$. On peut donc trouver dans chaque $\mathrm{U}_i \times \mathrm{F}$ une forme H satisfaisant aux conditions 2 et 3. On rend ensuite ce choix cohérent, c'est-à-dire tel que les H définissent une connexion dans E.

6° Les conditions 2 et 3 peuvent s'interpréter de la manière suivante : C étant une classe d'homologie de degré 1 de F, l'expression $\int_{\mathrm{C}} d\mathrm{H}$ a un sens indépendant du choix des cycles réalisant la classe C. On a alors

$$\int_{\mathrm{C}} d\mathrm{H} = \frac{1}{(n-1)!}\int_{\mathrm{F}} d\mathrm{H} \wedge (\mathrm{C}t) \wedge \mathrm{Q}^{n-1}$$

où t désigne la forme harmonique de degré 1 que la forme de Kähler de la fibre fait correspondre à C. $\int_{\mathrm{C}} d\mathrm{H}$ est donc un cobord u de la base. Si t_k, $\bar{t}_k$ est une base de l'espace des formes harmoniques de F composée de formes holomorphes et de leurs conjuguées; C_k, $\overline{\mathrm{C}}_k$ la base duale, et si $u_k = \int_{\mathrm{C}_k} d\mathrm{H}$, on vérifie que u_k n'a pas de termes de type (2,0); on peut donc écrire $u_k = dw_k$, w_k étant de type (0,1) ([2]). On remplace alors H par $\mathrm{H} + t_k \wedge w_k + \bar{t}_k \wedge \bar{w}_k$, on a ainsi l'expression définitive de H : en effet la condition 4 se trouve satisfaite et la condition 5 détermine les $f^0_{\alpha\beta}$ quand on les donne en un point de chaque fibre. On peut montrer alors que les premiers membres de la condition 6 sont constants sur les fibres et ne changent pas si l'on remplace les $f^0_{\alpha\beta}$ par leurs valeurs moyennes sur les fibres. Il suffit alors de prendre pour ces moyennes les coefficients d'une métrique kählérienne de la base pour avoir construit une forme Q de type (1,1) telle que $d\mathrm{Q} = 0$. De plus on veut que cette forme corresponde à une métrique positive sur E : ceci s'obtient en ajoutant une forme kählérienne de la base multipliée par un nombre assez grand.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Trois théorèmes de calcul des probabilités.*

Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Émile Borel.

Les deux premiers théorèmes sont des extensions de résultats connus. Le troisième est l'étude d'un schéma qui nous a été suggéré par une conférence récente de S. Ulam. Il considérait, sur une droite ou dans le plan, des masses réparties au hasard entre les points de coordonnées entières; nous les répartissons d'après une loi continue. Le problème étudié à propos de ce schéma est d'ailleurs différent de celui d'Ulam.

1. *Si la fonction* $(\varphi\sqrt{iz})$ *est analytique à l'origine, et si elle est la fonction caractéristique d'une variable aléatoire non négative* X, $\varphi(iz)$ *est aussi une fonction caractéristique* (f. c.).

([2]) H. Cartan, *Séminaire* 1951-1952; exposé n° 1 (ronéotypé).

C'est en effet celle de $\xi\sqrt{2X}$, ξ étant une variable gaussienne réduite, indépendante de X. La vérification par le calcul des moments, que j'ai indiquée dans un cas particulier en 1950, au second symposium de Berkeley, est immédiate (1).

2. Considérons la courbe C définie par les équations

$$(1)\quad \begin{cases} x = X(t) = \dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\displaystyle\sum_1^\infty a_n(\xi_n \cos nt + \xi'_n \sin nt), \\ y = Y(t) = \dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\displaystyle\sum_1^\infty a_n(\eta_n \cos nt + \eta'_n \sin nt), \end{cases}$$

les lettres grecques désignant des variables gaussiennes réduites, toutes indépendantes les unes des autres. Cette courbe, entièrement décrite quand t varie de 0 à 2π, entoure une aire

$$(2)\quad S = \sum_1^\infty n a_n^2 (\xi_n \eta'_n - \xi'_n \eta_n).$$

Sous la seule condition $\Sigma n^2 a_n^4 < \infty$, les séries (1) et (2) sont presque sûrement convergentes et, même si l'aire S n'existe pas au point de vue classique, elle est presque sûrement bien définie stochastiquement. C'est une variable aléatoire dont la f. c. est

$$(3)\quad \Phi(z) = \prod_1^\infty \frac{1}{1 + n^2 a_n^4 z^2}.$$

Le cas particulier de Wiener, pour lequel $a_n = 1/n$, est bien connu (*Voir* mes travaux cités au n° 1). Plus généralement, si $a_n = c/n + O(1/n^2)$, la courbe C a localement l'allure de la courbe du mouvement brownien.

Un exemple assez curieux de fonction de la forme (3), qui ne semble pas avoir encore été signalé, est celui de la fonction $u/\sin(\pi u/2)$, où $u^2 = 1 - z^2$. On l'obtient dans le cas où $a_n^4 = 1/n^2(4n^2 - 1)$ (2).

3. Supposons des masses, toutes égales à l'unité, placées sur l'axe des u de manière que chaque intervalle élémentaire de longueur du ait une probabilité $du - O(du^2)$ d'en contenir une. En d'autres termes, elles correspondent aux discontinuités d'un processus de Poisson. Si l'on suppose qu'elles s'attirent suivant la loi de Newton, il résulte de théorèmes connus que, en chaque point de l'axe des u, la force totale X est presque sûrement finie.

La probabilité qu'il existe une force partielle $\in (x, x+dx)$ étant $|x|^{-3/2}dx/2$,

---

(1) *Univ. of Calif. Press*, 1951, p. 171-187, notamment p. 175. Voir aussi : *Mém. Sc. Math.*, **126** (en cours d'impression), p. 68.

(2) On l'obtient aussi en prenant pour $X(t)$ et $Y(t)$ des coefficients a_n et b_n différents, $1/n\sqrt{2}$ et $\sqrt{2/(4n^2-1)}$. Ce sont alors des fonctions de types connus (pour le second, *voir Sec. Berkeley Symposium*, p. 185).

la somme X_1 des forces positives dépend de la loi définie par

$$\log E(e^{izX_1}) = \frac{1}{2}\int_0^\infty (e^{izx}-1)x^{-\frac{3}{2}}\,dx = (-1+i\,\mathrm{sgn}\,z)\sqrt{\frac{\pi|z|}{2}},$$

$$f_1(x) = \frac{1}{2}x^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{\pi}{4x}} \qquad (x>0),$$

$f_1(x)$ étant la densité de probabilité. Pour la force totale X, on a

$$\log E(e^{izX}) = -\sqrt{2\pi|z|}, \qquad f(x) = f_1(x) \star f_1(-x).$$

Soit d'autre part X' (resp. X'_1) la force due à des masses attractives dues à des masses réparties avec une densité unité à l'extérieur de l'intervalle $(-1, +1)$ [resp. $(-\infty, +1)$]. A l'intérieur de cet intervalle, la force *partiellement compensée* $X - X'$ (resp. $X_1 - X'_1$) dérive d'un potentiel $2U + \log(1-u^2)$ [resp. $U_1 + \log(1-u)$], la loi de U (resp. U_1) étant en chaque point la loi quasi-stable

$$\log E(e^{izU}) = -\frac{\pi}{2}|z| - iz\log|z|. \tag{4}$$

4. *Les cas du plan et de l'espace.* — Supposons que chaque aire élémentaire $dS = du\,dv$ ait une probabilité $dS - O(dS^2)$ de contenir une masse unité. Soit F la force due à l'attraction de ces masses; soit F' celle due à des masses réparties avec une densité unité à l'extérieur du cercle $u^2+v^2=1$; bien définie à l'intérieur du cercle, elle est nulle au centre. La force partiellement compensée $F - F'$, égale à F au centre, est une intégrale double presque sûrement convergente, et cela quel que soit l'ordre des éléments d'aires. La force F est donc bien définie au centre, et par suite dans tout le plan. Les mêmes remarques s'appliquent à la variation du potentiel entre deux points; mais on ne peut pas définir ce potentiel en partant d'une somme $\Sigma m/r$ relative à un seul point.

La force F dépend de la loi de Cauchy à deux variables. Chacune de ses projections X ou Y dépend de la loi de Cauchy à une variable, et la somme des composantes positives de X (ou de Y) dépend, à un facteur constant près, de la loi (4). La variation du potentiel entre deux points dépend d'une loi indéfiniment divisible moins simple (3).

L'extension de cette théorie au cas de n dimensions, immédiate si $n=3$, n'est possible pour $n>3$ qu'en introduisant des forces $1/r^\beta$ $(\beta > n/2)$. Pour la force totale et pour ses projections, on obtient la loi stable symétrique d'expo-

---

(3) Plus généralement, n'importe quelle fonctionnelle linéaire de F ou de X dépend d'une loi indéfiniment divisible. Nous ne connaissons aucun autre théorème simple sur la corrélation entre les différentes valeurs de ces forces.

sant caractéristique $\alpha = n/\beta$; pour la partie positive des projections, on obtient la loi dissymétrique stable (si $\alpha \neq 1$) ou quasi-stable (si $\alpha = 1$) qui lui correspond.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Surfaces de raccord des phases dans la théorie de la double solution.* Note (*) de M. **Francis Fer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les lignes définies par les équations de la formule du « guidage » sont les caractéristiques d'une équation aux dérivées partielles du premier ordre. Les surfaces intégrales de cette équation sont les seules suivant lesquelles deux solutions de l'équation d'onde puissent se raccorder « en phase », ce qui relie étroitement la définition des trajectoires à ce raccord des phases.

Soit une équation d'onde linéaire

$$(1) \qquad g^{\rho\sigma}\frac{\partial^2 u}{\partial x^\rho \partial x^\sigma} + b^\rho \frac{\partial u}{\partial x^\rho} + cu = 0 \qquad (\rho, \sigma = 1 \text{ à } 4\ x^4 = t)$$

où les $g^{\rho\sigma}$ et c sont des coefficients réels, $b^\rho = \beta^\rho + i\gamma^\rho$ des coefficients complexes. En désignant par f l'amplitude et par φ la phase d'une solution donnée $u = fe^{i\varphi}$, appelons lignes de de Broglie les lignes d'espace-temps d'équations différentielles

$$\frac{dx^\rho}{d\lambda} = g^{\rho\sigma}\frac{\partial\varphi}{\partial x^\sigma} + \frac{1}{2}\gamma^\rho$$

λ étant un paramètre.

Ce sont ces lignes dont M. Louis de Broglie a postulé en 1927 ([1]) qu'elles étaient les trajectoires possibles d'un corpuscule associé à l'onde définie par (1).

Ces lignes sont les caractéristiques de l'équation en $\Lambda(x^\rho)$

$$\left(g^{\rho\sigma}\frac{\partial\varphi}{\partial x^\sigma} + \frac{1}{2}\gamma^\rho\right)\frac{\partial\Lambda}{\partial x^\rho} = 0$$

dont nous appellerons les surfaces intégrales $\Lambda = \text{const.}$ surfaces de de Broglie; ces surfaces sont décrites par des systèmes de ces lignes. Elles possèdent la propriété suivante

Si deux solutions de l'équation d'onde (1) *se raccordent suivant une surface d'espace-temps Σ, ce raccord étant défini par l'égalité sur Σ :*

des amplitudes des deux solutions;

des phases, de leurs dérivées premières et secondes homologues;

cette surface Σ est une surface de de Broglie.

Une solution de (1) étant donnée, il existe, *dans le cas analytique*, une infinité

(*) Séance du 9 juin 1954.

([1]) *J. Phys.*, 8, 1927, p. 225.

de solutions se raccordant à elle suivant la loi précédente le long d'une surface de de Broglie donnée.

Ce théorème relie ainsi la loi de raccord des phases ([2]) à la loi des trajectoires. Sa signification physique apparaît nettement lorsque la surface de raccordement est un tube d'espace-temps, et que l'une des deux solutions u est singulière à l'intérieur du tube, l'autre solution Ψ étant régulière dans tout l'espace-temps. La solution à singularité représente les phénomènes réels à l'extérieur du tube de manière exacte, et seulement de manière schématique à l'intérieur du tube, où l'équation (1) doit être remplacée par une équation plus exacte, sans doute non linéaire.

La propriété énoncée tient essentiellement au fait que, si l'on remplace l'équation (1) par le système équivalent :

$$g^{\rho\sigma}\frac{\partial\varphi}{\partial x^\rho}\frac{\partial\varphi}{\partial x^\sigma}+\gamma^\rho\frac{\partial\varphi}{\partial x^\rho}-c=\frac{1}{f}\left(g^{\rho\sigma}\frac{\partial^2 f}{\partial x^\rho\,\partial x^\sigma}+\beta^\rho\frac{\partial f}{\partial x^\rho}\right),\tag{2}$$

$$\left(2g^{\rho\sigma}\frac{\partial\varphi}{\partial x^\sigma}+\gamma^\rho\right)\frac{\partial f}{\partial x^\rho}+f\left(g^{\rho\sigma}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^\rho\,\partial x^\sigma}+\beta^\rho\frac{\partial\varphi}{\partial x^\rho}\right)=0.\tag{3}$$

les lignes de de Broglie sont les caractéristiques de l'équation (2) considérée comme équation en φ et aussi de l'équation (3) considérée comme équation en f. Les surfaces de de Broglie jouent un rôle analogue à celui des surfaces d'onde dans la théorie classique des ondes.

Le raccord des phases jusqu'aux dérivées secondes n'entraîne pas en général le raccord des dérivées suivantes, c'est-à-dire qu'en général les deux phases ne sont pas égales dans tout l'espace-temps; les cas particuliers où cette égalité serait remplie sont-ils les seuls physiquement intéressants ? c'est là une question encore non résolue.

Quoi qu'il en soit, on peut voir que le raccord des dérivées premières des phases exprime l'égalité des impulsions correspondant aux deux solutions raccordées; le raccord des dérivées secondes exprime une condition de différence minimum entre les flux des deux impulsions à travers le tube de raccordement. L'égalité des amplitudes exprime l'égalité des densités de fluide fictif associé à l'onde.

Lorsque le tube de raccordement se réduit à une ligne, et que la singularité de la solution u, intérieure au tube, se réduit à un point où elle est du type pôle, on retombe sur la formule du « guidage » d'une singularité ponctuelle; on peut d'ailleurs obtenir directement cette formule en enfermant la singularité dans un tube aussi petit que l'on veut dont on démontre, à partir de l'équation (3), qu'elle ne peut pas sortir.

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1453.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la résolution des équations de la théorie des champs* III. *Cas de deux champs couplés.* Note (*) de M. **Guy Rideau**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étend une méthode développée dans une précédente Note [1] à l'équation d'évolution d'un système de deux champs quantiques couplés.

Nous considérons deux champs quantiques interagissant par un hamiltonien tel que sous son action le nombre des paires d'un des champs varie de ± 1, ou reste inchangé, le nombre des particules de l'autre variant, dans ces conditions, de ± 1. Les équations d'évolution, en représentation de Fock et sous forme intégrale, seront écrites

$$\text{(III.1)} \qquad V(i/\sigma) = V(i/-\infty) - i\int d\omega' \sum_j H^{ij}(\sigma, \sigma')\, V(j/\sigma').$$

Les $V(i/\sigma)$ sont des matrices colonne à $i+1$ lignes groupant tous les représentatifs se rapportant à un nombre de paires et un nombre de particules de somme i; les $H^{ij}(\sigma, \sigma')$ sont des matrices rectangle à $i+1$ lignes et $j+1$ colonnes, définies comme suit

$$\text{(III.2)} \qquad \begin{aligned} &H^{ij}(\sigma, \sigma') = 0 \quad \text{quand} \quad j \neq i-2,\ i-1,\ i,\ i+1,\ i+2;\\ &(H^{i,i-2}(\sigma, \sigma'))_{\lambda\mu} = \eta(\sigma, \sigma') \langle \lambda, i-\lambda \mid \mathcal{H}_+^+(x') \mid \mu, i-2-\mu \rangle;\\ &(H^{i,i-1}(\sigma, \sigma'))_{\lambda\mu} = \eta(\sigma, \sigma') \langle \lambda, i-\lambda \mid (\mathcal{H}_0^+(x') \mid \mu, i-1-\mu \rangle;\\ &(H^{i,i}(\sigma, \sigma'))_{\lambda\mu} = \eta(\sigma, \sigma') \langle \lambda, i-\lambda \mid \mathcal{H}_+^-(x') + \mathcal{H}_-^\pm(x') \mid \mu, i-\mu \rangle;\\ &(H^{i,i+1}(\sigma, \sigma'))_{\lambda\mu} = \eta(\sigma, \sigma') \langle \lambda, i-\lambda \mid \mathcal{H}_0^-(x') \mid \mu, i+1-\mu \rangle;\\ &(H^{i,i+2}(\sigma, \sigma'))_{\lambda\mu} = \eta(\sigma, \sigma') \langle \lambda, i-\lambda \mid \mathcal{H}_-^-(x') \mid \mu, i+2-\mu \rangle; \end{aligned}$$

où dans les vecteurs de base de la représentation de Fock la première lettre se rapporte au nombre de paires, la seconde au nombre de particules; $\mathcal{H}(x)$ est l'hamiltonien d'interaction, les signes supérieurs dont il est affecté indiquant les variations du nombre des particules, les inférieurs celles du nombre des paires.

Les équations (III.1) ont ainsi une structure analogue à celle des équations (I.2), quoique un peu plus générale. Dès lors, suivant la méthode de (I) nous introduirons

$$\text{(III.3)} \quad W(i/\sigma) = V(i/\sigma) + i\int d\omega' K_{i+1}(\sigma, \sigma')\, V(i+1/\sigma') + i\int d\omega' K_{i+2}^i(\sigma, \sigma')\, V(i+2/\sigma'),$$

où $K_{i+1}^i(\sigma, \sigma')$ et $K_{i+2}^i(\sigma, \sigma')$ sont des matrices rectangles à $i+1$ lignes

(*) Séance du 9 juin 1954.

(1) *Cf.* Rideau, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2037 (désignée par I).

$i+2$ colonnes, $i+1$ lignes $i+3$ colonnes respectivement; chacun des éléments de ces matrices sont des opérateurs intégraux.

La même méthode que celle utilisée dans (I) donne, après un calcul simple mais long, les équations déterminant les noyaux $K(\sigma, \sigma')$ et les $W(i/\sigma)$ sous la forme

$$\text{(III.4)}\quad \begin{aligned} K^i_{i+1}(\sigma, \sigma') = {} & H^{i,i+1}(\sigma, \sigma') - i\int d\omega_1 H^{i,i-1}(\sigma, \sigma_1) K^{i-1}_{i+1}(\sigma_1, \sigma') \\ & - \int d\omega_1\, d\omega_2 H^{i,i-2}(\sigma, \sigma_1) K^{i-2}_{i-1}(\sigma_1, \sigma_2) K^{i-1}_{i+1}(\sigma_2, \sigma') \\ & - i\int d\omega_1 H^{i,i}(\sigma, \sigma_1) K^i_{i+1}(\sigma_1, \sigma') \\ & - \int d\omega_1\, d\omega_2 H^{i,i-1}(\sigma, \sigma_1) K^{i-1}_i(\sigma_1, \sigma_2) K^i_{i+1}(\sigma_2 \sigma') \\ & - \int d\omega_1\, d\omega_2 H^{i,i-2}(\sigma, \sigma_1) K^{i-2}_i(\sigma_1, \sigma_2) K^i_{i+1}(\sigma_2, \sigma') \\ & + i\int d\omega_1\, d\omega_2\, d\omega_3 H^{i,i-2}(\sigma, \sigma_1) K^{i-2}_{i-1}(\sigma_1, \sigma_2) K^{i-1}_i(\sigma_2, \sigma_3) K^i_{i+1}(\sigma_3, \sigma'), \end{aligned}$$

$$\text{(III.5)}\quad \begin{aligned} K^i_{i+2}(\sigma, \sigma') = {} & H^{i,i+2}(\sigma, \sigma') - i\int d\omega_1 H^{i,i}(\sigma, \sigma_1) K^i_{i+2}(\sigma_1, \sigma') \\ & - \int d\omega_1\, d\omega_2 H^{i,i-1}(\sigma, \sigma_1) K^{i-1}_i(\sigma_1, \sigma_2) K^i_{i+2}(\sigma_2, \sigma') \\ & - \int d\omega_1\, d\omega_2 H^{i,i-2}(\sigma, \sigma_1) K^{i-2}_i(\sigma_1, \sigma_2) K^i_{i+2}(\sigma_2, \sigma') \\ & + i\int d\omega_1\, d\omega_2\, d\omega_3 H^{i,i-2}(\sigma, \sigma_1) K^{i-2}_{i-1}(\sigma_1, \sigma_2) K^{i-1}_i(\sigma_2, \sigma_3) K^i_{i+2}(\sigma_3, \sigma'), \end{aligned}$$

$$\text{(III.6)}\quad \begin{aligned} W(i/\sigma) = {} & W(i/-\infty) - i\int d\omega' H^{i,i}(\sigma, \sigma') W(i/\sigma') \\ & - \int d\omega_1\, d\omega' H^{i,i-1}(\sigma, \sigma_1) K^{i-1}_i(\sigma_1, \sigma') W(i/\sigma') \\ & - \int d\omega_1\, d\omega' H^{i,i-2}(\sigma, \sigma_1) K^{i-2}_i(\sigma_1, \sigma') W(i/\sigma') \\ & - i\int d\omega_1\, d\omega_2\, d\omega' H^{i,i-2}(\sigma, \sigma_1) K^{i-2}_{i-1}(\sigma_1, \sigma_2) K^{i-1}_i(\sigma_2, \sigma') W(i/\sigma') \\ & - i\int d\omega' H^{i,i-1}(\sigma, \sigma') W(i-1/\sigma') \\ & - \int d\omega_1\, d\omega' H^{i,i-2}(\sigma, \sigma_1) K^{i-2}_{i-1}(\sigma_1, \sigma') W(i-1/\sigma') \\ & - i\int d\omega' H^{i,i-1}(\sigma, \sigma') W(i-2/\sigma'). \end{aligned}$$

On constate sur les équations donnant les noyaux K que $K(-\infty, \sigma')$ est identiquement nul, d'où résulte $W(i/-\infty) = V(i/-\infty)$.

Introduisons maintenant des opérateurs $L^i_{i+m}(\sigma, \sigma')$ définis par la formule de récurrence :

$$\text{(III.7)}\quad \begin{aligned} L^i_{i+m+1}(\sigma, \sigma') = {} & -i\int d\omega_1 L^i_{i+m}(\sigma, \sigma_1) K^{i+m}_{i+m+1}(\sigma_1, \sigma') \\ & - i\int d\omega_1 L^i_{i+m-1}(\sigma, \sigma_1) K^{i+m-1}_{i+m+1}(\sigma_1, \sigma'), \end{aligned}$$

le noyau $L_i^i(\sigma, \sigma')$ étant $I\,\delta(\sigma, \sigma')$. Chacun de ces noyaux L est une matrice rectangle à $i+1$ lignes et $i+m+1$ colonnes avec pour éléments des opérateurs intégraux. Formons alors la suite d'équations :

$$\text{(IV.8)}\quad \int d\omega'\, L_{i+m}^i(\sigma, \sigma')\, V(i+m/\sigma') = \int d\omega'\, L_{i+m}^i(\sigma, \sigma')\, W(i+m/\sigma')$$
$$- i\int d\omega_1\, d\omega_2\, L_{i+m}^i(\sigma, \sigma_1)\, K_{i+m+1}^{i+m}(\sigma_1, \sigma_2)\, V(i+m+1/\sigma_2)$$
$$- i\int d\omega_1\, d\omega_2\, L_{i+m}^i(\sigma, \sigma_1)\, K_{i+m+2}^{i+m}(\sigma_1, \sigma_2)\, V(i+m+2/\sigma_2) \qquad (m = 0, 1, 2, \ldots).$$

Si la série de terme général $\int d\omega'\, L_{i+m}^i(\sigma, \sigma')\, W(i+m/\sigma')$ est convergente, on peut additionner les relations (III.8), ce qui donne $V(i/\sigma)$ sous forme d'une série de terme général $\int d\omega'\, L_{i+m}^i(\sigma, \sigma')\, W(i+m/\sigma_1)$. On peut faire la même remarque que dans (I), savoir que les approximations de la série par des sommes successives de ses premiers termes donnent les approximations successives qui résulteraient d'une méthode du type Tamm-Dancoff. Cependant la validité de la série n'est pas liée à l'hypothèse d'une décroissance suffisamment rapide des $V(i/\sigma)$ quand i augmente indéfiniment.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'excitation électromagnétique des noyaux par des particules chargées.* Note de MM. **Maurice Jean** et **Jacques Prentki**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le problème de l'excitation électrostatique des noyaux a fait récemment l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales ([1]). Il n'est pas exclus *a priori*, que pour certains noyaux les effets magnétiques puissent jouer un rôle appréciable et pour cette raison il nous a semblé intéressant d'étudier le phénomène d'excitation électromagnétique par des particules chargées en toute généralité. D'autre part la méthode que nous proposons est très adaptée à une extension relativiste, nécessaire par exemple lorsque les particules incidentes sont des électrons.

Le noyau effectuant des transitions d'un état initial i à un état final f créé un champ électromagnétique dans lequel se meut la particule incidente. Le développement multipolaire du potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r})$, dans la jauge où $\Phi = 0$ s'écrit :

$$(1)\qquad \vec{A}(\vec{r}) = 4\pi i \frac{x}{c} \sum_{\lambda,\mu} \left\{ m_{\lambda\mu} \vec{M}_{\lambda\mu}^{(3)*}(\vec{r}) + n_{\lambda\mu} \vec{N}_{\lambda\mu}^{(3)*}(\vec{r}) \right\} e^{-i\omega t}$$

([1]) *Voir* par exemple A. Bohr et B. Nottelson, *Dan. Mat. fys. Medd.*, 27, 1953, n° 16.

où

(2) $$m_{\lambda\mu} = \sum_p \int \vec{J}(\vec{r}_p)\,\vec{M}^{(1)}_{\lambda\mu}(\vec{r}_p)\,d\tau, \qquad n_{\lambda\mu} = \sum_p \int \vec{J}(\vec{r}_p)\,\vec{N}^{(1)}_{\lambda\mu}(\vec{r}_p)\,d\tau,$$

avec

(3) $$\vec{M}^{(1)}_{\lambda\mu}(\vec{r}) = \mathrm{rot}\left(\vec{r}\,Y_{\lambda\mu}(\theta, \varphi)\,J_\lambda(\varkappa r)\right) \quad \text{et} \quad \vec{N}^{(1)}_{\lambda\mu}(\vec{r}) = \frac{1}{\varkappa}\,\mathrm{rot}\,\vec{M}^{(1)}_{\lambda\mu}(\vec{r}).$$

Les fonctions $j_\lambda(\varkappa r)$ sont les fonctions sphériques de Bessel. Les vecteurs $\vec{M}^{(3)}$ et $\vec{N}^{(3)}$ sont définis comme en (3) en remplaçant les fonctions de Bessel par les fonctions sphériques de Hankel $h_\lambda(\varkappa r)$. L'élément de volume $d\tau$ porte sur les coordonnées de tous les nucléons et $\vec{r}_p$ est la coordonnée du $p^{\text{ième}}$ nucléon. La fréquence de transition est désignée par $\omega = \Delta E/\hbar$ et l'on a posé $\varkappa = \omega/c$, $\vec{J}(\vec{r}_p)$ est la densité du courant de transition relative au $p^{\text{ième}}$ nucléon pour la transition du noyau de l'état i à l'état f. Tenant compte de (1), (2), et (3), le développement multipolaire de l'hamiltonien d'interaction s'écrit .

(4) $$-\frac{1}{c}\int \vec{j}(\vec{r})\,\vec{A}(\vec{r})\,dv$$
$$= -\frac{4\pi i\varkappa}{c}\sum_\lambda \frac{\varkappa^\lambda}{\lambda(2\lambda+1)!!}\left\{\sum_\mu \frac{1}{c(\lambda+1)}\sum_p \int \left(\vec{r}_p \wedge \vec{J}(\vec{r}_p)\right)\vec{\nabla} \times \left(r_p^\lambda Y_{\lambda\mu}(\theta_p\varphi_p)\right) d\tau \int \left(\vec{r} \wedge \vec{j}(\vec{r})\right)\vec{\nabla}\Phi(\vec{r})\,dv - \frac{i}{\varkappa}\sum_p \int \rho(\vec{r}_p)\,r_p^\lambda Y_{\lambda\mu}(\theta_p\varphi_p)\,d\tau \int \vec{j}(\vec{r}) \times \left\{\vec{\nabla}\Phi(\vec{r}) + \vec{\nabla}\left(\vec{r}\,\vec{\nabla}\Phi(\vec{r})\right)\right\} dv\right\} e^{-i\omega t}$$

où $\Phi(\vec{r}) = h_\lambda(\varkappa r)\,y_{\lambda\mu}(\theta, \varphi)$, $\rho(\vec{\sigma}_p)$ est la densité de charge associée au courant $\vec{J}(\vec{r}_p)$ et $\vec{z}(\vec{r})$ est le courant de la particule incidente. Pour obtenir (4) on a utilisé la valeur asymptotique des fonctions $j_\lambda(\varkappa r)$ quand $\varkappa r \to 0$. Cette approximation est justifiée en raison de la petite étendue du noyau et par le fait que les énergies de transition ΔE ne sont pas très importantes. Dans le cas de l'excitation coulombienne des noyaux par des particules chargées le traitement semi-classique s'est avéré très fructueux et il est intéressant de l'appliquer à la formule générale (4). On négligera donc tous les effets retardés ce qui revient à remplacer les fonctions $h_\lambda(\varkappa r)$ par leurs valeurs asymptotiques pour $\varkappa r \to 0$. On considère, d'antre part, la particule incidente comme une particule ponctuelle. On vérifie alors que le second terme du membre de droite de (4) est le terme d'interaction électrostatique étudié par Ter Martyrosian [2],

---

[2] *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, 22, 1952, p. 284.

tandis que le premier est responsable de l'interaction magnétique :

$$(5)\quad H_{\text{int.}}^{\text{mag.}} = -\frac{4\pi i}{c}\sum_{\lambda}\frac{\chi^{\lambda+1}}{\lambda(2\lambda+1)!!}\sum_{\mu}\mathfrak{M}(\lambda\mu)h_{\lambda}(\chi r)\left(\vec{r}\wedge\vec{j}(\vec{r})\right)\vec{\nabla}Y_{\lambda\mu}(\theta,\varphi)e^{-i\omega t},$$

où $\mathfrak{M}(\lambda\mu)$ est le moment magnétique multipolaire d'ordre λ pour la transition nucléaire (³). Un calcul analogue à celui qu'on effectue pour l'excitation électrostatique conduit à la section efficace d'excitation magnétique :

$$(6)\quad \sigma_{\text{exc.}}^{\text{mag.}}(\lambda) = \frac{2\pi^2 Z_1^2 e^2}{\hbar^2 c^2}\sum_{\lambda}\frac{1}{\lambda^2(2\lambda+1)^2}\frac{1}{a^{2(\lambda-1)}}B_{\text{mag.}}(\lambda)g_{\text{mag.}}^{(\lambda)}(\xi)$$

avec

$$(7)\quad g_{\text{mag.}}^{(\lambda)}(\xi) = \sum_{\mu}\int_{1}^{\infty}|S_{\mu}^{(\lambda)\text{mag.}}(\varepsilon,\xi)|^2\varepsilon(\varepsilon^2-1)\,d\varepsilon,$$

$$(8)\quad S_{\mu}^{(\lambda)\text{mag.}}(\varepsilon,\xi) = (-1)^{\frac{\lambda+\mu+1}{2}}\,2\sqrt{C_{\lambda-1,\mu}(\lambda^2-\mu^2)} \times\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{(\text{ch}\,w+\varepsilon+i\sqrt{\varepsilon^2-1}\,\text{sh}\,w)^{\mu}}{(\varepsilon\,\text{ch}\,w+1)^{\lambda+\mu+1}}e^{i\xi(\varepsilon\,\text{sh}\,w+w)}\,dw.$$

et

$C_{\lambda,\mu} = (\lambda-\mu)!\,(\lambda+\mu)!\,[(\lambda-\mu)!!\,(\lambda+\mu)!!]^{-2}$ pour $\lambda+\mu$ pair et $C_{\mu,\lambda} = 0$ pour $\lambda+\mu$ impair. Les autres notations sont celles de A. Bohr (¹). Dans le cas dipolaire magnétique on a (⁴)

$$(9)\quad \sigma_{\text{exc.}}^{\text{mag. dip.}} = \frac{2\pi^2 Z_1^2 e^2}{9\hbar c^2}B_{\text{mag.}}(1)g_{\text{mag.}}^{(1)}(\xi)$$

avec

$$(10)\quad g_{\text{mag.}}^{(1)}(\xi) = 4\int_{1}^{\infty}\varepsilon(\varepsilon^2-1)\,d\varepsilon\left|\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{i\xi(\varepsilon\,\text{sh}\,w+w)}}{(\varepsilon\,\text{ch}\,w+1)^2}dw\right|^2.$$

On voit aisément que les effets dipolaires magnétiques, dans les domaines d'excitation coulombienne, sont faibles par rapport aux effets électrostatiques.

MAGNÉTISME. — *Perméabilité magnétique initiale complexe du fer de* 0 *à* 7 000 MHz. Note (*) de MM. **Jean Benoit** et **Ernst Naschke**, transmise par M. Louis Néel.

Des mesures de la perméabilité magnétique complexe du fer ont été réalisées de 0 à 7 000 MHz. En traitant le fer de façon à obtenir de grands domaines, la dispersion magnétique attribuable à la dynamique des parois a lieu à des fréquence peu élevées. Ceci permet la comparaison efficace des résultats expérimentaux avec la théorie de la dynamique des parois des domaines établie par Néel.

(³) On introduit ici le moment magnétique complet (compte tenu du spin), étant donné que dans $\vec{J}(\vec{r}_p)$ les effets du spin sont facilement inclus.

(⁴) L'excitation dipolaire magnétique a été aussi étudiée par K. Alder et A. Winther (Communication privée de MM. A. Bohr et B. d'Espagnat).

(*) Séance du 9 juin 1954.

L'étude de la dispersion magnétique du fer traité de manière à contenir des domaines élémentaires aussi grands que possible n'a jamais été faite dans une gamme étendue de fréquences. Si les domaines sont grands, l'effet des mouvements des parois doit se déplacer vers les fréquences assez basses et il a donc tendance à se séparer de l'effet de la rotation des spins électroniques qui reste confiné dans les fréquences supérieures à quelques centaines de mégahertz. Grâce à cette séparation, le contrôle des théories de la dispersion magnétique [1] due aux mouvements des parois doit être plus efficace. A la suite de quelques mesures préliminaires [2], nous avons étudié systématiquement entre 0 et 6 800 MHz la perméabilité complexe $\mu = \mu_1 - j\mu_2$ d'un fil de fer Armco (diamètre 0,1 mm, $R = 14{,}48\,\Omega/m$ à 20°) dont l'analyse chimique a donné la teneur suivante en impuretés : C, 0,107 %; S, 0,020 %; Si, < 0,010 %; P, 0,007 %; Cu, 0,095 %; Mn, 0,043 %. Les mesures ont été faites sur le fil écroui et sur des fils ayant subi des recuits de cinq heures à diverses températures dans l'hydrogène soigneusement purifié. Pour les différentes gammes de fréquence on a utilisé diverses méthodes qui seront décrites par ailleurs. Tous les résultats se sont raccordés de façon très satisfaisante. Les figures 1 *a*, 1 *b*, 1 *c*, montrent les valeurs obtenues pour le fil écroui, et des fils recuits à 500 et 800° C.

Pour le fil écroui et le fil recuit à 500°, on trouve que la dispersion n'est notable qu'aux fréquences supérieures à environ 100 MHz; à de telles fréquences les effets des mouvements de parois sont difficiles à distinguer de ceux des rotations des spins. La comparaison avec une théorie de la dynamique des parois est alors illusoire. Tout ce qu'on peut dire, c'est que l'on aura une limite supérieure de la dimension *d* des domaines en appliquant cette théorie aux résultats expérimentaux de ces deux cas (*voir* plus loin pour le calcul de *d*). Par contre pour des fils recuits à 800° et au delà, on trouve que la dispersion de μ_1 commence dès 5 MHz. Il est alors raisonnable de comparer les résultats expérimentaux à la courbe théorique de Néel relative à la dispersion due à la dynamique des parois des domaines. La figure 2 en est un exemple; le paramètre *a* est donné par la relation : $a = 4\pi^2 \chi_= d^2 \omega/\rho$ (u. é. m. C. G. S.); $\chi_=$ est la susceptibilité initiale statique, *d* l'épaisseur des domaines, ω la pulsation du champ de haute fréquence, ρ la résistivité du matériau.

Le changement d'échelle des abscisses entre les figures 1 *c* et 2 a été effectué sachant que pour la fréquence où $\mu_1/\mu_= = 0{,}5$ on doit avoir d'après Néel $a = 7{,}2$. On constate sur la figure 2 que de $a = 0{,}1$ à $a = 50$ environ (ce qui correspond pour ce fil aux fréquences d'environ 0,8 à 150 MHz) l'accord est très satisfaisant pour μ_1. La plus grande partie de la dispersion est donc alors attribuable à la dynamique des parois et elle cadre bien avec la courbe de Néel.

---

(1) Néel, *Ann. Inst. Fourier de Grenoble*, 3, 1951, p. 301.

(2) J. Benoit, *Ann. Inst. Polytechnique de Grenoble*, 2, 1953, p. 35.

Au delà de $a = 50$ les points se placent au-dessus de cette dernière, ce qui peut s'interpréter par l'apparition des effets des rotations des spins. Une comparaison quantitative pour μ_2 est plus difficile car les valeurs expérimentales de μ_2 sont bien moins précises. Il est néanmoins net que pour $a > 50$, μ_2 est plus

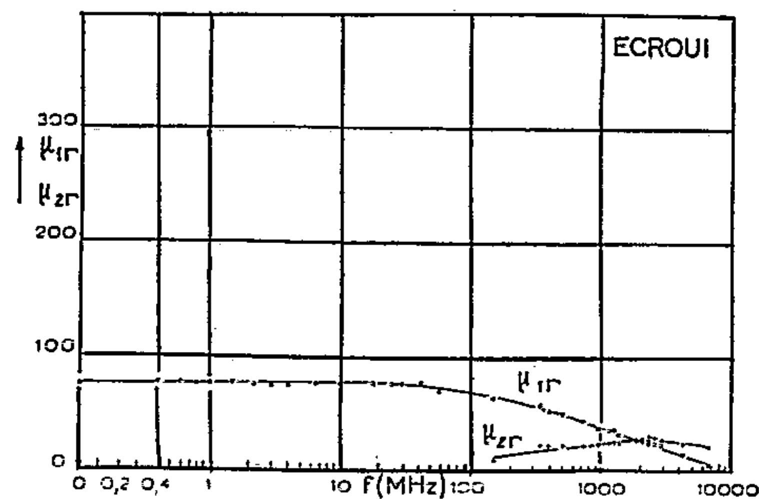


Fig. 1 *a*.

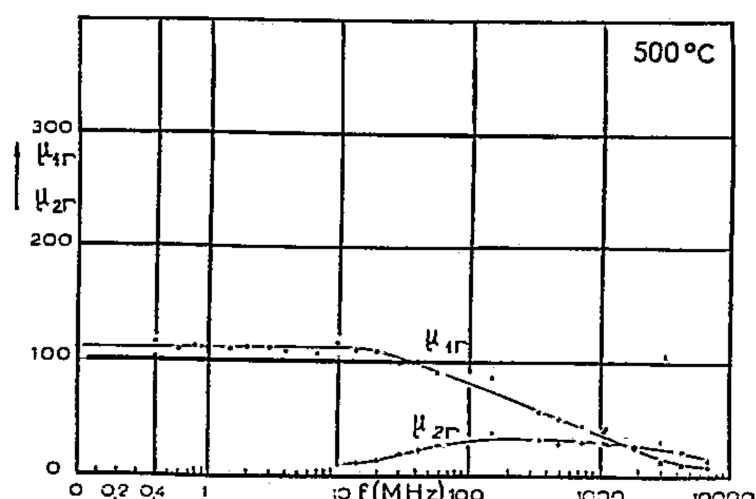


Fig. 1 *b*.

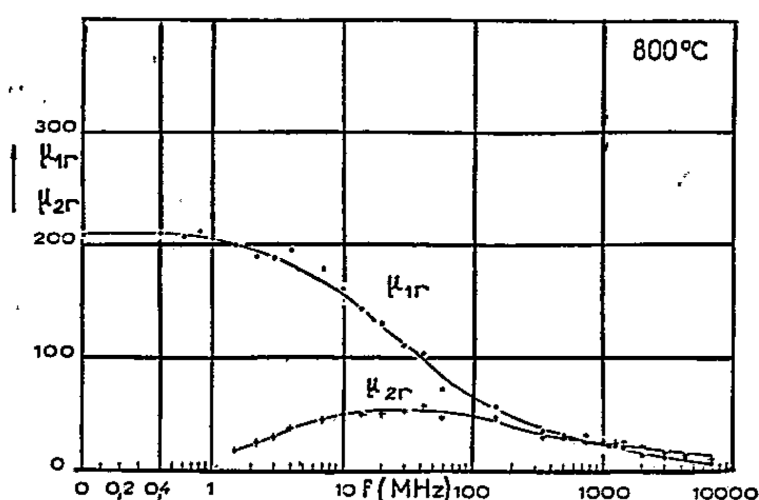


Fig. 1 *c*.

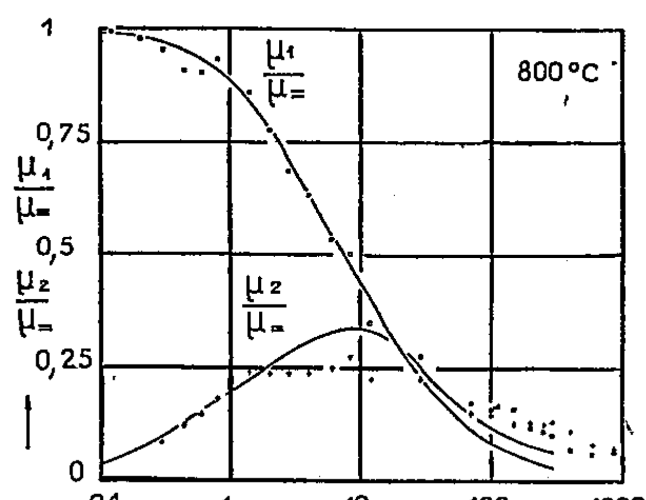


Fig. 2.

grand que la fréquence où $\mu_1/\mu_=$ est égal à 0,5 il est possible de déduire une valeur statistique de l'épaisseur d des domaines sachant que a vaut alors 7,2 ($\chi_=$ et ρ étant supposés mesurés). On trouve $d = 7,5\,\mu$ pour le fil recuit à 800°. En faisant ce calcul pour le fil écroui et le fil recuit à 500° on trouve respectivement 2,4 et 3,3 μ. Quoique ces deux valeurs soient moins sûres, pour les raisons indiquées plus haut, leur petitesse est bien conforme avec le fait que la dispersion de μ_1 a lieu aux fréquences élevées.

Une publication ultérieure donnera des détails concernant l'influence de la grosseur des domaines sur l'évolution de la perméabilité complexe du fer entre 0 et 7000 MHz.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Détection d'une onde hertzienne par une ferrite.* Note de MM. **Jean-Claude Simon** et **Georges Broussaud**, présentée par M. Camille Gutton.

Les propriétés non linéaires des ferrites permettent de détecter des ondes électromagnétiques même de courtes longueurs d'onde (3 à 10 cm). Le phénomène de détection est mis en évidence par l'intermédiaire des propriétés magnétostrictives de certaines de ces ferrites.

Les détecteurs habituellement employés pour déceler finalement les ondes électromagnétiques utilisent les propriétés non linéaires du contact métal et cristal de germanium ou de silicium.

Ces détecteurs, utilisés jusqu'à des longueurs d'onde de l'ordre du centimètre, présentent des inconvénients, fragilité tant électrique que mécanique, capacité limitant leur emploi aux fréquences très élevées.

Nous avons essayé d'utiliser les propriétés non linéaires du matériau habituellement appelé ferrite [1].

Pour mettre en évidence l'effet de détection dans un tel matériau, nous avons utilisé l'effet secondaire de magnétostriction.

Nous avons en effet soumis à un champ électromagnétique U. H. F. de courte longueur d'onde ($3\text{ cm} < \lambda < 10\text{ cm}$) un barreau de ferrite magnétostrictive de section carrée 8 mm et longueur 100 mm. Le champ électromagnétique U. H. F. était modulé à *l'émission* en tout ou rien par un signal carré de fréquence égal à $f_0 = 72$ kc. La fréquence f_0 n'est autre qu'une fréquence de résonance *mécanique* du barreau de ferrite (harmonique 3). Dans ces conditions une bobine accordée placée en un nœud de vibration du barreau permet de déceler un signal de fréquence f_0, lorsqu'une portion du barreau est soumise à un rayonnement électromagnétique modulé à f_0. Ce signal varie avec la puissance U. H. F. incidente.

Cette opération peut s'expliquer par un double mécanisme. D'une part l'énergie U. H. F. pénètre dans le barreau de ferrite, étant donné la haute constante diélectrique et la très faible conductivité du matériau.

Ce dernier ayant des propriétés non linéaires, une composante continue de champ magnétique résulte du champ magnétique alternatif de haute fréquence. Ce phénomène est bien connu aux fréquences basses. La perméabilité dépend du module du champ magnétique. Il est avantageux, pour augmenter le phénomène de détection, de se placer au point de variation maximum de la perméabilité. C'est ce qui est fait en « polarisant » le milieu à l'aide d'un champ continu de grandeur appropriée.

D'autre part, quel que soit le sens du champ magnétique continu résultant du champ électromagnétique incident, le matériau magnétostrictif subit une compression. Cette compression se produisant à la fréquence f_0 qui est précisément la fréquence de résonance mécanique du barreau, ce dernier entre en vibration. Il est aisé de déceler ces vibrations par la bobine placée en un nœud de vibration et branchée à l'entrée d'un amplificateur accordé sur f_0.

C'est donc par une double détection que nous mettons en évidence l'onde électromagnétique. En effet, l'énergie U. H. F. est détectée en

---

[1] Brevet français, n° 662490, 29 janvier 1954.

énergie mécanique, cette dernière est décelée grâce à la magnétostriction. Il est aisé de comprendre que cette double transformation ne favorise pas le rendement de l'opération. Pour fixer les idées, de 0,1 W U. H. F., on retire 10 μW à la fréquence f_0.

Il est à noter que l'amplitude du signal recueilli sur la bobine ne dépend pas de l'orientation du barreau dans le champ électromagnétique. Ceci peut s'expliquer par le fait que le barreau est un résonateur à surtension élevée, qui peut être facilement excité.

Il est nécessaire, comme nous l'avons vu, de polariser le barreau de ferrite par un champ magnétique continu, de façon à nous placer au point de variation maximum de la perméabilité. C'est en effet les conditions les plus favorables à la fois pour la détection et la magnétostriction. Le bruit de fond recueilli sur la bobine s'en trouve considérablement augmenté. En fait, la sensibilité aux faibles signaux est très inférieure à celle d'un montage à cristal de silicium de bonne qualité. Toutefois, lorsque la fréquence augmente, l'écart diminue, laissant espérer l'emploi de ce détecteur pour des fréquences extrêmement courtes.

Outre ses propriétés de détection d'une onde électromagnétique, un tel montage peut être utile pour étudier les propriétés des ferrites. Il est d'ailleurs assez étonnant de constater que les propriétés de perméabilité variable existent encore à des fréquences de l'ordre de 10^{10} Hz.

Ces premières expériences qualitatives montrent tout l'intérêt du phénomène qui mérite que des expériences quantitatives précises soient entreprises.

RAYONS X. — *Spectres* L *d'absorption et d'émission de l'erbium* (68) *et ses niveaux d'énergie*. Note de M. **Paul Sakellaridis**, présentée par M. Jean Cabannes.

Poursuivant l'étude des spectres L des éléments des terres rares (1), je donne ici les résultats d'une analyse systématique des spectres d'absorption et d'émission L de l'erbium (68) et les niveaux d'énergie de cet élément.

Des mesures sur les spectres L d'absorption et d'émission de l'erbium ont été faites par Cork, Coster-Nishina-Werner, Eddy, Laforgue (absorption) et par Moseley, Siegbahn-Friman, Hjalmar, Coster (émission). Les structures d'absorption et plusieurs raies d'émission n'avaient pas été mesurées. D'autre part, les écarts entre les valeurs données par les différents auteurs montrent qu'une révision s'imposait. J'ai donc repris et complété ces mesures afin de calculer les niveaux d'énergie de l'erbium à partir de spectres d'absorption et d'émission pris avec le même échantillon par rapport aux mêmes références.

(1) P. Sakellaridis, *Comptes rendus*, 235, 1953, p. 1014, 1244, 1547 et 1767.

TABLEAU I.

Spectre d'absorption.

	λ (u. x.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)$.	Δ(eV) (*).
L_I Discontinuité...	1276,9$_7$	718,6$_8$	26,808		
Minimum.......	1266,3$_3$	719,6$_1$		0,9$_3$	12$_{,6}$
Maximum.......	1263$_{,0}$	721$_{,15}$		2,9	39$_{,3}$
Minimum.......	1259$_{,7}$	723$_{,4}$		4$_{,8}$	65$_{,1}$
L_{II} Discontinuité...	1335,8$_1$	682,1$_8$	26,118		
Raie blanche....	1334,9$_9$	682,6$_0$		0,4$_2$	5$_{,7}$
Maximum.......	1332$_{,2}$	684$_{,0}$		1$_{,9}$	25$_{,7}$
Minimum.......	1329$_{,0}$	685$_{,2}$		3$_{,1}$	42$_{,0}$
Maximum	1326$_{,2}$	687$_{,1}$		5$_{,0}$	67$_{,8}$
Minimum.......	1322$_{,7}$	688$_{,0}$		6$_{,8}$	92$_{,3}$
Maximum.......	1318$_{,0}$	691$_{,4}$		9$_{,3}$	126$_{,2}$
Minimum.......	1313$_{,8}$	693$_{,6}$		11$_{,5}$	156$_{,1}$
L_{III} Discontinuité...	1480,3$_9$	615,5$_6$	24,810		
Raie blanche....	1479,6$_0$	615,8$_7$		0,3$_1$	4$_{,2}$
Maximum.......	1476$_{,4}$	617$_{,2}$		1$_{,7}$	23$_{,0}$
Minimum.......	1473$_{,3}$	618$_{,5}$		3$_{,0}$	40$_{,7}$
Maximum.......	1469$_{,5}$	620$_{,1}$		4$_{,6}$	62$_{,4}$
Minimum.......	1465$_{,5}$	621$_{,8}$		6$_{,3}$	85$_{,5}$
Maximum.......	1459$_{,1}$	624$_{,5}$		9$_{,0}$	122$_{,1}$
Minimum.......	1454$_{,0}$	626$_{,7}$		11$_{,2}$	152$_{,0}$

TABLEAU II.

Spectre d'émission

Transition.	Raie.	λ (u. x.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.
L_I M_{II}......	β_4	1597,5$_4$	570,4$_2$	23,883
M_{III}......	β_3	1558,6$_4$	584,6$_5$	24,180
M_{IV}......	β_{10}	1490,3$_7$	611,4$_3$	24,727
N_{II}......	γ_2	1318,2$_0$	691,2$_9$	26,292
N_{III}......	γ_3	1311,8$_0$	694,6$_2$	26,356
$O_{II,III}$....	$\gamma_4\gamma'_4$	1272,4$_5$	716,1$_5$	26,761
L_{II} M_I......	η	1753,1$_7$	519,7$_8$	22,799
M_{IV}......	β_1	1584,0$_1$	575,2$_9$	23,986
N_I......	γ_5	1403,8$_5$	649,1$_2$	25,478
N_{IV}......	γ_1	1632,0$_2$	669,0$_2$	25,866
O_{IV}...... / $N_{VI,VII}$...	γ_6 / γ'_8	1336,9$_3$	681,6$_1$	26,108
L_{III} M_I......	l	2010,7$_4$	453,2$_0$	21,289
M_{IV}......	α_2	1791,3$_3$	508,7$_1$	22,555
M_V......	α_1	1780,2$_4$	511,8$_8$	22,625
N_I......	β_6	1564,4$_8$	582,4$_7$	24,134
N_V......	β_2	1510,7$_2$	603,2$_0$	24,560
$O_{IV,V}$.... / $N_{VI,VII}$...	β_5 / β'_7	1481,7$_1$	615,0$_1$	24,799

TABLEAU III.

Niveaux d'énergie.

Niveau.	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	(eV).
K........	4 232$_{,15}$	65,058	5 745$_6$
L_I........	718,4$_2$	26,803	9 752$_{,5}$
L_{II}........	682,1$_6$	26,118	9 260$_{,3}$
L_{III}........	615,5$_6$	24,810	8 356$_{,2}$
M_I........	162,3$_7$	12,742	2 204$_{,1}$
M_{II}........	148,0$_0$	12,166	2 009$_{,1}$
M_{III}........	123,7$_7$	11,125	1 680$_{,1}$
M_{IV}........	106,9$_0$	10,339	1 451$_{,1}$
M_V........	103,6$_8$	10,182	1 407$_{,4}$
N_I........	33,0$_6$	5,749	448$_{,7}$
N_{II}........	27,1$_3$	5,208	368$_{,2}$
N_{III}........	23,8$_0$	4,878	323$_{,0}$
N_{IV}........	13,1$_4$	3,624	178$_{,3}$
N_V........	12,3$_6$	3,515	167$_{,7}$
O_I........	3,5$_7$	1,889	48$_{,4}$
$O_{II,III}$....	2,2$_7$	1,506	30$_{,8}$
$N_{VI,VII}$... / $O_{IV,V}$.....	0,5$_5$	0,742	7$_{,4}$

(*) Facteur de conversion : Pour $1\left(\frac{\nu}{R}\right) = 13,575$ eV.

Comme dans le cas des autres terres rares étudiées, j'ai utilisé le trioxyde Er_2O_3, et je me suis servi d'un spectrographe à focalisation dont le cristal est une lame de mica courbée sous 40 cm de rayon. Les spectres d'absorption ont été pris en utilisant comme système réflecteurs les plans (100) et ($\bar{2}01$) en premier ordre. Les résultats obtenus figurent dans le tableau I. Les longueurs d'onde des discontinuités et des raies blanches sont à $\pm$ 0,02 uX près. Celles des structures d'absorption à $\pm$ 0,3 uX près.

Les mesures du spectre d'émission ont été faites sur des clichés dus aux réflexions ($\bar{2}01$) et ($\bar{4}02$). J'ai pu voir en deuxième ordre une structure fine des émissions $\gamma_4 \gamma'_4$, γ_1, γ_2, β_2. Dans le tableau II ne figurent que les raies de dipôles et de quadripôles intenses de l'erbium. Les longueurs d'onde sont données à $\pm$ 0,02 — 0,03 uX près. Le manque de place oblige à réserver les autres résultats pour des publications ultérieures.

Les résultats obtenus m'ont permis de calculer tous les niveaux excepté le niveau K pour lequel j'ai utilisé les valeurs données par Leide ([2]) pour les raies $K\alpha_1$, $K\alpha_2$. Pour calculer les niveaux, j'ai utilisé dans tous les cas la fréquence de la discontinuité L_{III} comme absorption de référence et j'ai déduit ensuite les valeurs des autres niveaux à l'aide des fréquences d'émission et d'absorption L. Le calcul ainsi fait montre que la cohérence des mesures et peut-être la précision doit être dans tous les cas meilleure que 0,1 V/R. Les résultats obtenus figurent dans le tableau III.

Les résultats obtenus, ainsi que d'autres concernant le spectre M, montrent une coïncidence des émissions γ_6, γ'_8 et β_5, β'_7. En conséquence, je n'ai pas différencié les niveaux $O_{IV,V}$ et $N_{VI,VII}$.

LUMINESCENCE. — *Sur un nouvel effet de sensibilisation à l'action des rayons* X, *par les champs électriques, de certaines substances luminescentes.* Note (*) de M. **Michel Destriau**, présentée par M. Jean Cabannes.

A l'opposé de l'effet extincteur signalé par G. Destriau, certains mélanges de ZnS CdS ont, sous l'action des rayons X, une luminescence qui se trouve accrue par l'action d'un champ électrique. Excités par les rayons ultraviolets les mêmes échantillons présentent l'effet extincteur habituel.

Parmi les diverses actions des champs électriques sur les composés photoluminescents, G. Destriau avait signalé en 1943 ([1]) une extinction partielle de la luminescence excitée par les rayons ultraviolets ou par les rayons X. Cette

---

([2]) Y. Cauchois et H. Hulubei, *Constantes sélectionnées. Longueurs d'onde des émissions X et des discontinuités d'absorption X*, Paris, 1947.

(*) Séance du 9 juin 1954.

([1]) *J. Phys. Rad.*, 4, 1943, p. 32.

action a déjà fait l'objet de diverses publications [G. Destriau, J. Mattler, F. Matossi, Sol. Nudelman et T. Miller (²)].

Plus récemment, G. Destriau ayant remarqué un effet inverse sur certains composés mixtes de ZnS CdS, j'ai repris, sur ses indications, l'étude de ce nouveau phénomène.

Certains composés à base de ZnS et de CdS activés notamment par du manganèse présentent une sensibilisation parfois remarquable à l'action des rayons X tandis que par excitation à l'ultraviolet ils présentent l'effet extincteur normal. On peut schématiser les phénomènes par les graphiques des figures 1 et 2. En ordonnées sont portées les luminances de l'écran, en unités arbitraires, et en abscisses les durées d'irradiation. En dehors de tout champ la luminance évolue suivant la courbe OAB à mesure que persiste l'irradiation.

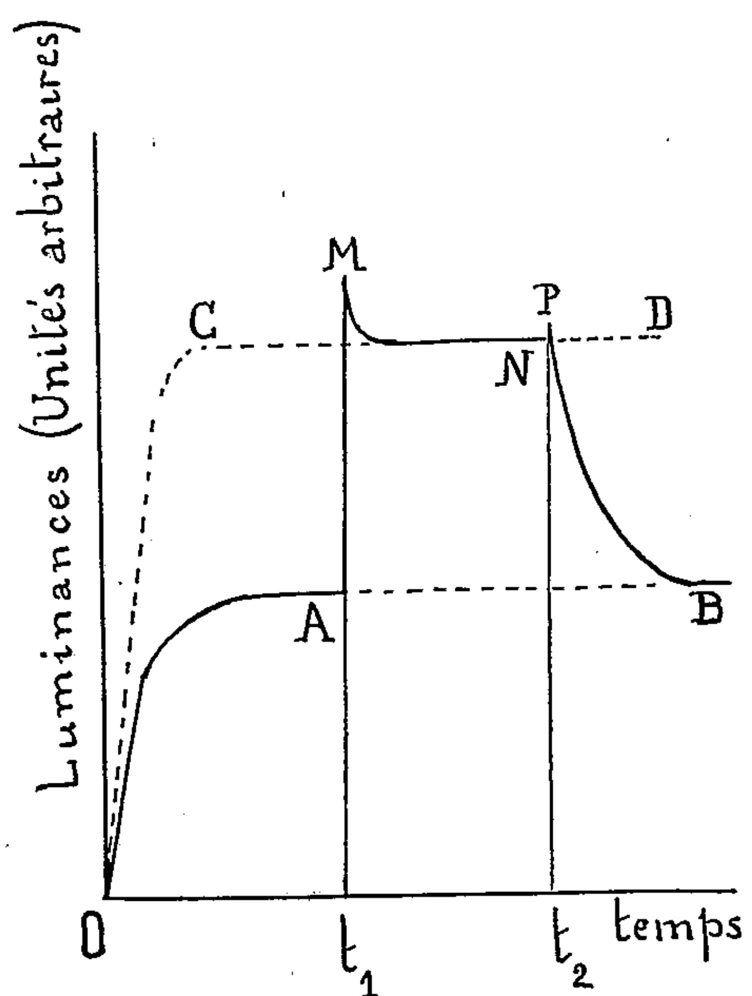


Fig. 1.

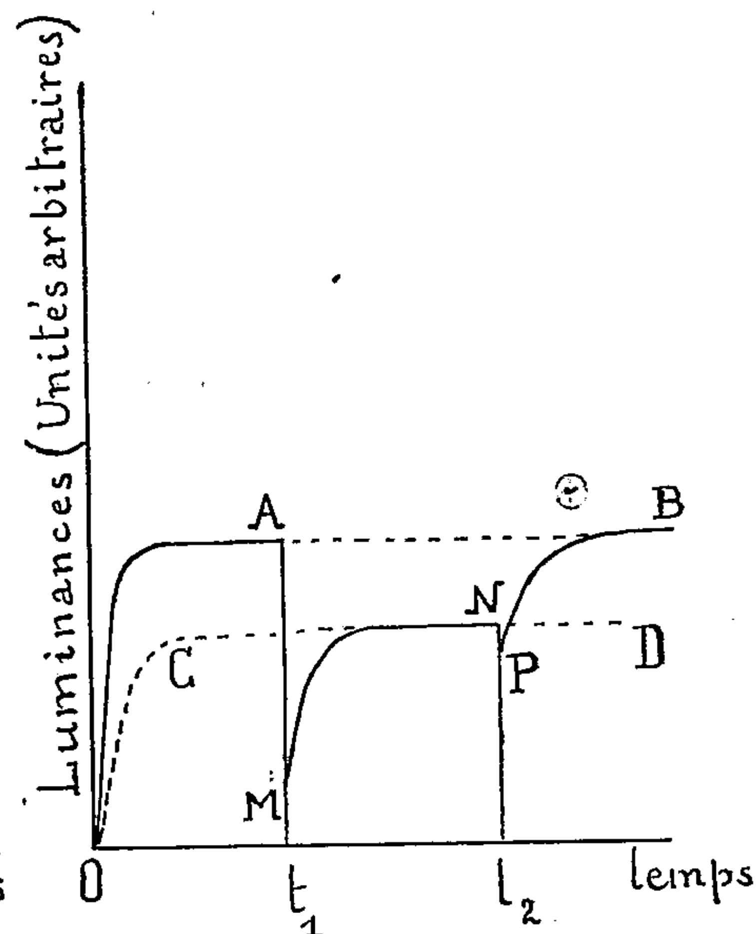


Fig. 2.

Si l'écran est soumis à l'action d'un champ électrique alternatif permanent la luminance évolue suivant la courbe OCD qui se trouve : soit au-dessus de OAB (*fig.* 1) si l'irradiation est faite par des rayons X (nouvel effet sensibilisateur), soit au-dessous de OAB (*fig.* 2) si l'irradiation est faite par les rayons ultraviolets (effet extincteur normal).

Si maintenant les rayons X, ou les rayons ultraviolets, agissent seuls : la luminance évoluant suivant la courbe OA (*fig.* 1 et 2) on applique au temps t_1

(²) G. Destriau et J. Mattler, *J. Phys. Rad.*, 9, 1948, p. 258 et 11, 1950, p. 529; T. Miller, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 1289; Frank Matossi, *Naturwissenschaften*, 1953; Frank Matossi et Sol. Nudelman, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 660.

le champ, on observe une chute subite AM dans l'effet extincteur si l'irradiation est faite avec les rayons ultraviolets (*fig.* 2) mais au contraire un accroissement instantané AM (*fig.* 1) si l'irradiation est faite avec les rayons X. Si le champ est annulé au temps t_2 la luminance accuse un ressaut brusque NP dans les deux cas puis évolue progressivement suivant la courbe PB (*fig.* 1 et 2) de manière à atteindre progressivement le plateau AB de luminance en l'absence de champ.

En désignant par L_0 la luminance permanente normale observée en dehors de tout champ (palier AB), par L_1 la luminance permanente sous l'action simultanée du champ et des rayons X (palier CD de la figure 1) et par L_2 la luminance permanente sous l'action du champ dans l'excitation par les rayons ultraviolets (palier CD de la figure 2) on a

$$\rho_1 = \frac{L_1}{L_0} \quad \text{[rapport de sensibilisation (rayons X)],}$$

$$\rho_2 = \frac{L_2}{L_0} \quad \text{[rapport d'extinction (rayons ultraviolets)].}$$

A titre indicatif, pour l'un des échantillons, avec un champ de 20 kV/cm, on trouve

$$\rho_1 = 2,5, \qquad \rho_2 = 0,90.$$

Les valeurs de ρ_1, pour certains échantillons et des champs convenables, peuvent dépasser 3. Ce phénomène *permanent* de sensibilisation est complètement différent de l'effet d'illumination *fugace* de Gudden et Pohl.

Autre fait remarquable, tandis que l'extinction exige des champs électriques de très grande intensité, le nouvel effet de sensibilisation est déjà important pour des champs très faibles, on obtient un effet nettement visible avec des champs de l'ordre de 100 à 200 V/cm.

Contrairement à ce que l'on observe dans l'effet extincteur (3) les ondes de luminance (courbes donnant dans le temps l'évolution de la luminance durant un cycle de variation du champ) sont peu déformées par l'action du champ, le maximum s'élève notablement mais l'onde paraît peu déformée.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Anisotropie dans l'effet des déformations élastiques sur la supraconductibilité de l'étain.* Note de M. **Claude Grenier**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les tractions et compressions élastiques sur un cristal d'étain modifient son état de supraconductibilité. Pour un champ magnétique donné il y a variation de la température de transition. Cette variation dépend de l'orientation du cristal. Les cisaillements relatifs aux constantes élastiques C_{66} et C_{44} ne produisent que des effets secondaires. L'effet global peut être ramené à un effet de pression hydrostatique plus un effet lié à la déformation dans le sens de l'axe quaternaire.

(3) G. Destriau, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 67.

Des résultats préliminaires ([1]) avaient montré que la variation ΔT de la température de transition, en fonction de la traction ou compression, était à première vue indépendante de la température et que cet effet était environ le tiers de la valeur obtenue par compression hydrostatique. M. D. Fiske (Conference on low Temperature Physics, Houston, décembre 1953) concluait que si l'on pouvait considérer les variations du volume comme indépendantes des directions de tractions, l'effet apparaissait lié à la compressibilité, tandis qu'il ne fallait s'attendre qu'à un faible effet du cisaillement.

Dernièrement nous avons mis en évidence un effet d'anisotropie tel, qu'il n'est plus possible de considérer l'effet de cisaillement comme secondaire.

En se limitant à une seule température de 2,10°K correspondant à un champ critique de 200 gauss, nous avons étudié l'effet en fonction de l'orientation du cristal, de forme cylindrique, par rapport à la direction des efforts mécaniques. Le champ magnétique ainsi que les efforts mécaniques sont appliqués dans la direction de l'axe du cylindre. Les résultats sur ΔT rapportés à un effort de 1 kg/cm² sont donnés dans le tableau et sur la courbe en fonction de l'angle α que fait l'axe quaternaire avec l'axe du cylindre. L'angle β que fait le plan cristallographique (100) avec le plan formé par l'axe du cylindre et l'axe quaternaire est donné dans le tableau pour chaque cristal. L'orientation a été déterminée au moyen des rayons X (M. Rérat).

Cristal.	$\alpha°$.	$\beta°$.	$\Delta T.10^6$ (degré kg/cm²).	Cristal.	$\alpha°$.	$\beta°$.	$\Delta T.10^6$ (degré kg/cm²).
(0)....	10 et 50	–	−15	(6)...	28	40	−28
(1)....	70	38	+ 1	(7)...	88	30	0
(2)....	30 et 50	–	−14	(8)...	60	25	−10
(4)....	81	25	+ 6	(9)...	73	32	0
(5)....	10	28	−39	(10)...	82	0	− 3

L'effet obtenu dépend de l'orientation du cristal; il est maximum pour $\alpha = 0°$ (effort suivant la direction de l'axe quaternaire), et cette valeur du maximum est voisine des valeurs obtenues pour une pression hydrostatique de 1 kg/cm² [Chester et Jones, −45 ([2]); M. D. Fiske, -50 ± 5 ([3]); Kan, Sudovstow et Lazarev −60 ([4]) en 10^6 degré K/kg/cm²]. L'effet est sensiblement nul pour $\alpha = 90°$, effort perpendiculaire à l'axe.

Les résultats de Kammerlingh Onnes et Sizoo ([5]) pour une traction sur fil d'étain conduisant à la valeur $\Delta T = -29.10^{-6}$ degré K/kg/cm² peuvent alors s'expliquer, un tel résultat pouvant être obtenu pour un monocristal dont

([1]) C. GRENIER, R. SPÖNDLIN et C. S. SQUIRE, *Physica*, 19, 1953, p. 833-840.

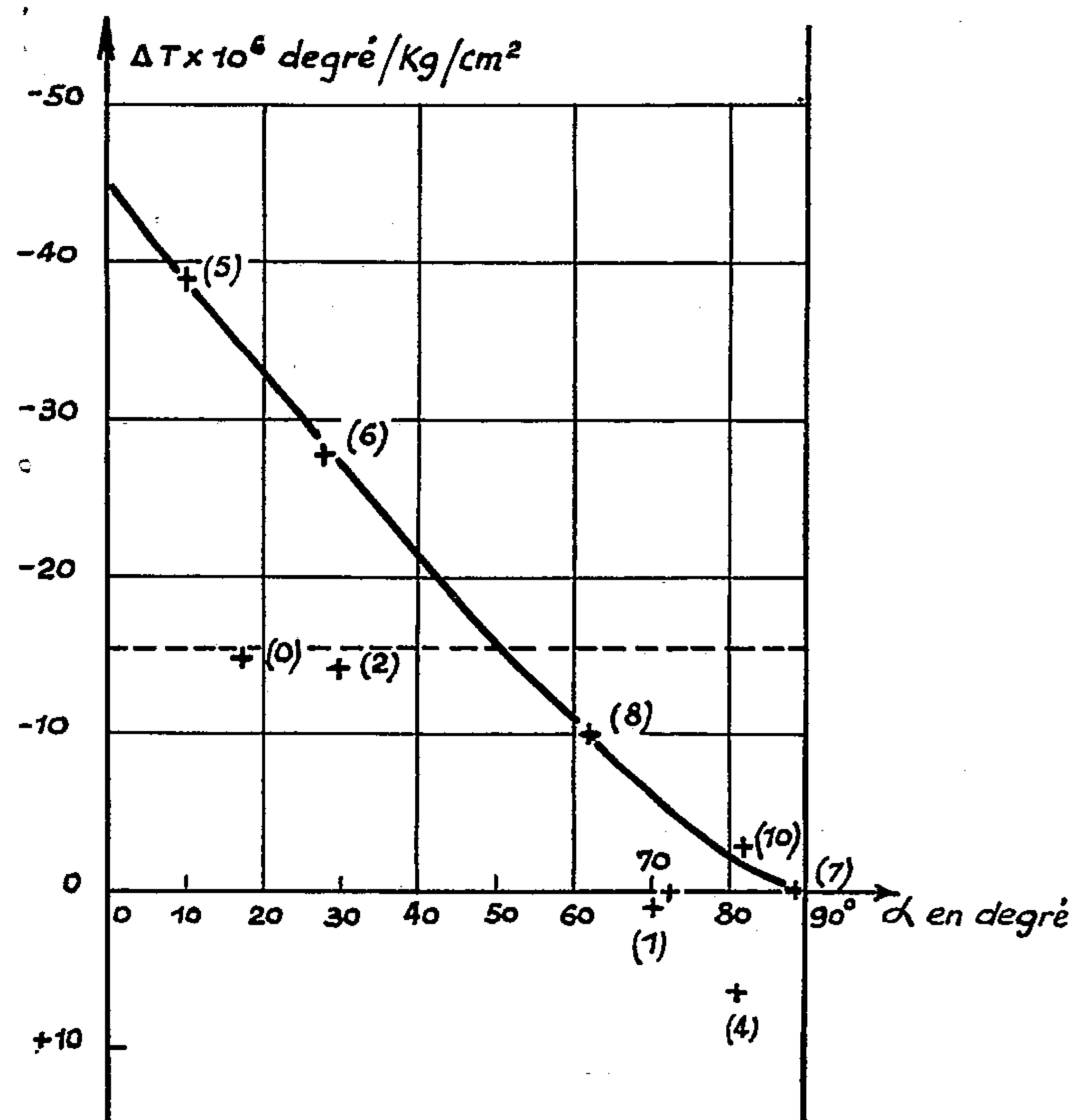
([2]) P. F. CHESTER et G. O. JONES, *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 1281.

([3]) Conference on low temperature Physics, Houston (décembre 1953).

([4]) L. S. KAN, B. G. LAZAREV et A. I. SUDOVSTOV, *Dokl Akad Nant*, S. S. S. R., 69, 1947, p. 173-174.

([5]) KAMMERLINGH ONNES et SIZOO, *Com. Leiden*, 16, n° 180 *b*, p. 14-26.

l'axe quaternaire fait 30° avec l'axe du fil ou ce qui est plus probable (l'effort utilisé étant supérieur à la limite d'élasticité d'un monocristal) pour un polycristal formé de cristaux ayant une moyenne d'angle α de 30°.



Les résultats relatifs aux cristaux (5), (6), (7) et (8) doivent être considérés comme les meilleurs, les conditions expérimentales étant identiques dans chaque cas. Les valeurs faibles obtenues pour les cristaux (1), (2) et (4) correspondent à des expériences faites avec moins de précision et doivent être considérées comme incertaines, d'autre part les cristaux (0) et (2) étaient très imparfaits.

L'ensemble des résultats montre que l'effet est très anisotrope, et dépend surtout de la grandeur de l'effort dans la direction de l'axe quaternaire.

Le cisaillement en C_{66} ne semble pas jouer un grand rôle ainsi que le montrent les résultats sur les cristaux (7) et (10), qui ont des angles β très différents. Il en est de même pour le cisaillement en C_{44} : l'expérience avec torsion sur le cristal (5) a été négative.

Il est encore prématuré de trouver une relation entre l'anisotropie de l'effet et l'anisotropie cristalline. Cependant des calculs préliminaires montrent que la constante élastique qui joue le plus grand rôle dans l'effet avec la compressibilité est la constante de cisaillement $(C_{33} - C_{31})$ constante qui est lié à la déformation ε dans le sens de l'axe quaternaire.

Effet de l'écrouissage : l'augmentation de l'écrouissage et la désorganisation des grains conduisent à un effet moyen entre les différentes orientations. A la limite on obtient un effet environ égal au tiers de l'effet de compression hydrostatique ainsi que l'ont montré les résultats préliminaires (¹) obtenus avec un cristal complètement écroui aux cours des expériences.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Fréquences des oscillations atomiques qui se propagent suivant l'axe ternaire dans la sylvine*. Note (*) de M. **Pierre Mériel**, transmise par M. Charles Mauguin.

De la mesure de l'intensité des rayons X diffusés par la sylvine dans des directions appropriées, on déduit la fréquence des oscillations atomiques qui se propagent suivant l'axe ternaire. Les fréquences trouvées diffèrent de celles prévues par Kellermann en supposant que les attractions et les répulsions entre les ions s'exercent à grande distance.

On sait que l'agitation thermique des atomes provoque la diffusion des rayons X, et qu'il est possible de déduire du pouvoir diffusant les fréquences des oscillations atomiques (¹). Dans un cristal du type ClK, tout vecteur d'onde $\vec{S}$ pilote six oscillations : trois, de genre acoustique, ont des fréquences qui tendent vers zéro avec $|\vec{S}|$, les trois autres conservent une fréquence élevée (dite principale) quand $|\vec{S}|$ tombe à zéro. Si le pôle de diffusion (¹) est à l'intérieur d'une première zone de Brillouin d'indices pairs la quasi-totalité de la diffusion est due aux oscillations acoustiques. S'il se trouve dans une zone d'indices impairs, la majeure part de la diffusion est due aux oscillations de haute fréquence, et cette part est d'autant plus grande que le pôle de diffusion est plus près du centre de la zone, et que les facteurs de structure des deux atomes (réduits par le facteur de Debye-Waller) diffèrent moins. Les deux ions Cl^- et K^+ ont des facteurs de structure sensiblement égaux. Aussi, pour avoir des renseignements sur les oscillations de haute fréquence, j'ai mesuré le pouvoir diffusant de la sylvine, le pôle de diffusion se déplaçant sur deux axes ternaires passant par le nœud 333 :

1° du nœud 222 au nœud 444, ce qui permet d'atteindre la fréquence des oscillations longitudinales;

2° du nœud 224 au nœud 442, ce qui permet, connaissant les fréquences des oscillations longitudinales, d'obtenir celles des oscillations transversales.

Le rayonnement incident est constitué par la radiation K_α du molybdène. La photométrie des faisceaux diffusés est faite à la chambre d'ionisation ou au

(*) Séance du 9 juin 1954.

(¹) J. Laval, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 64, 1941, p. 1.

compteur de Geiger. Les figures 1 et 2 représentent la variation du pouvoir diffusant en fonction de la position du pôle de diffusion sur les deux axes. On en déduit les courbes de dispersion des fréquences en fonction du nombre d'ondes $|\vec{S}|$ (*fig.* 3 et 4).

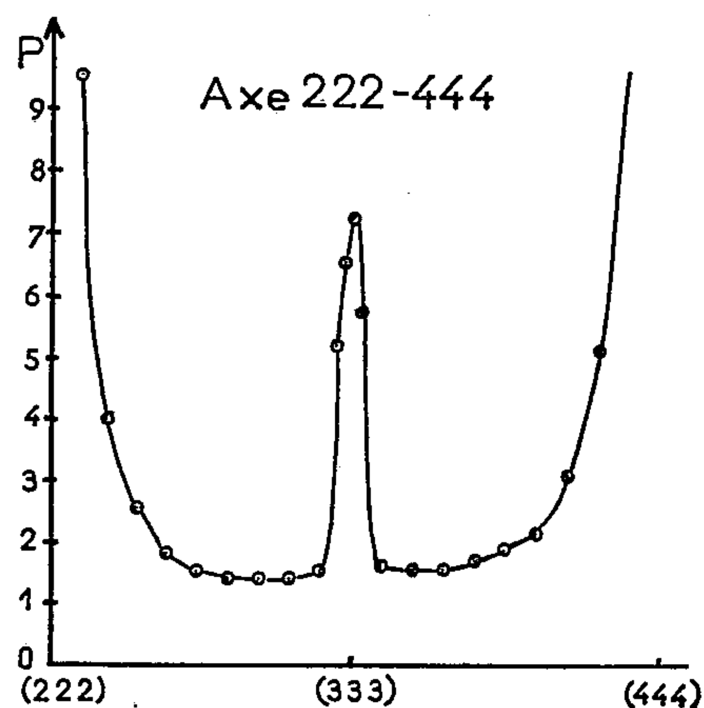


Fig. 1.

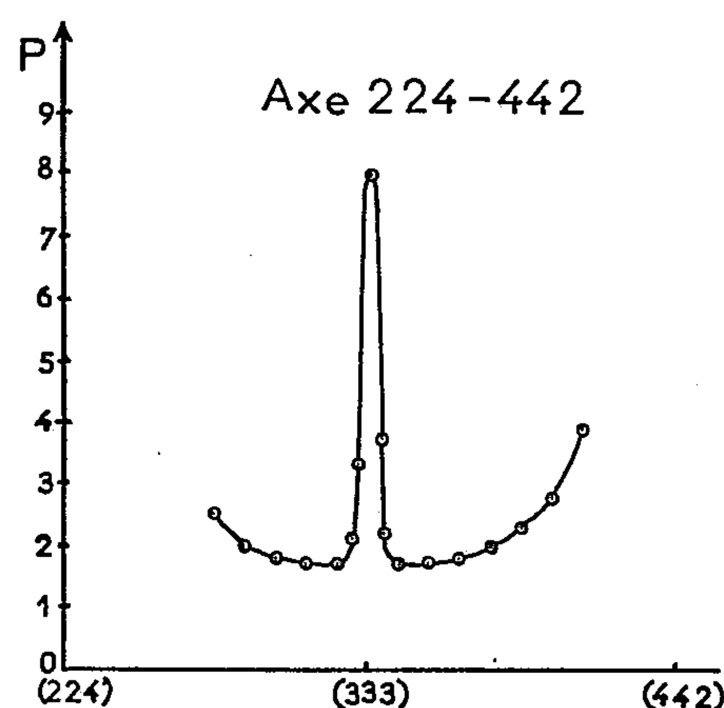


Fig. 2.

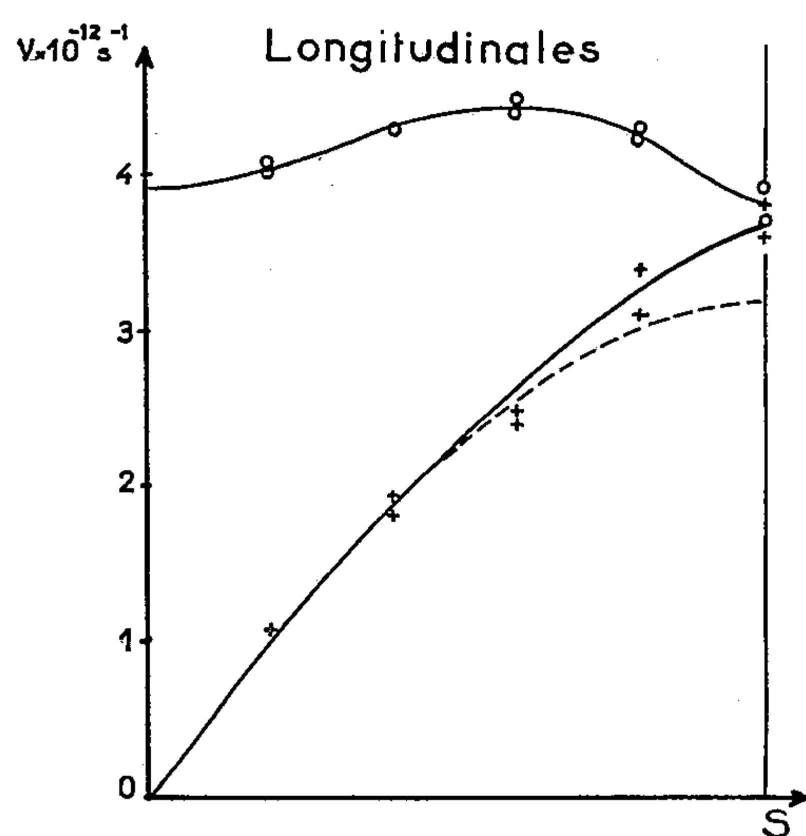


Fig. 3.

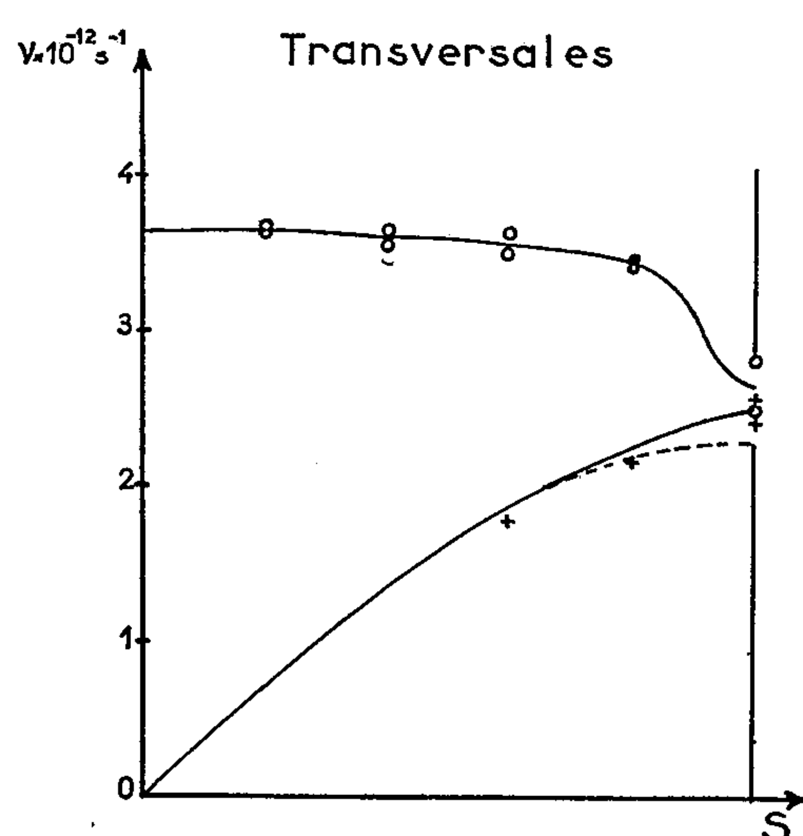


Fig. 4.

On observe :

a. que les fréquences des oscillations acoustiques ne varient pas exactement selon la dispersion sinusoïdale (représentée par les courbes en tirets). Cela signifie que la force de rappel appliquée sur un atome n'est pas exercée seulement par ses voisins immédiats;

b. que les oscillations rapides, longitudinale et transversale, prennent à la limite, quand $|\vec{S}|$ s'annule, deux fréquences très peu différentes (3,9 et

$3,7.10^{12}s^{-1}$) voisines de celle qui est déterminée par la réflexion sélective des rayons restants ($4,0.10^{12}s^{-1}$). Le faible écart trouvé entre les deux fréquences peut à la rigueur être imputé aux erreurs expérimentales, la précision de nos photométries tombant à 10 % dans les cas les plus défavorables.

Kellermann a fait une étude théorique des oscillations atomiques qui ont lieu dans le chlorure de sodium. Il suppose que les forces de rappel entre les atomes se réduisent;

1° aux forces répulsives de pénétration entre les voisins immédiats;

2° aux forces de Coulomb entre les ions Cl^- et Na^+, supposés ponctuels, ces forces s'exerçant à *grande distance*, donc entre tous les atomes du cristal. Il trouve ainsi deux fréquences principales pour les oscillations rapides qui se propagent suivant un axe ternaire : 9,58 et $4,55.10^{12}s^{-1}$ pour les oscillations longitudinale et transversale. Le même calcul, appliqué à la sylvine donne 7,27 et $3,82.10^{12}s^{-1}$, si l'on prend pour coefficient de compressibilité $5,63.10^{-13}$ par barye.

On peut au contraire supposer, comme Cauchy, que la force de rappel appliquée sur chaque atome est exercée à peu près intégralement par ses proches voisins, contenus dans une sphère de rayon *borné* dont il occupe le centre. On obtient ainsi une seule fréquence principale au lieu de deux. Le résultat trouvé par la diffusion des rayons X semble confirmer cette seconde hypothèse. Il est en désaccord avec l'hypothèse de Kellermann d'action coulombienne à grande distance.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur les vibrations fondamentales de la stibine.*

Note (*) de M. **Itaru Gamo**, présentée par M. Jean Cabannes.

Calcul des vibrations normales de SbH_3 à l'aide des fonctions potentielles de Urey-Bradley, compte tenu de l'anharmonicité.

Les fréquences normales adoptées dans le calcul pour SbH_3, et SbD_3 sont celles estimées par Haynie et Nielsen (1). Le tableau suivant donne leurs nombres d'onde en cm^{-1} et le type de vibration dans la notation de Placzek :

	$\nu_1(A_1)$.	$\nu_2(A_1)$.	$\nu_3(E)$.	$\nu_4(E)$.
SbH_3	1988,9	795,9	1974,5	844,5
SbD_3	1409,4	568,5	1403,5	599,5

Les constantes de force ont été calculées à partir de la fonction potentielle

(*) Séance du 9 juin 1954.

(1) *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1839.

suivante, du type Urey-Bradley :

$$\begin{aligned}V = & \sum_{i=1}^{3}[K' r\,\Delta r_i + \tfrac{1}{2}K(\Delta r_i)^2]\\ & + \sum_{i<j}[H' r\,\Delta\alpha_{ij} + \tfrac{1}{2}H(r\,\Delta\alpha_{ij})^2]\\ & + \sum_{i<j}[F' q\,\Delta q_{ij} + \tfrac{1}{2}F(\Delta q_{ij})^2],\end{aligned}$$

où r est la distance interatomique de Sb—H, α l'angle $H-\widehat{Sb}-H$, q la distance H...H, considérée dans la position d'équilibre; Δr, $\Delta\alpha$ et Δq sont les variations des grandeurs précédentes, mesurées à partir de la position d'équilibre; i, j représentent 1, 2, 3. K′, K, H′, H, F′, F sont les constantes de force cherchées. On a les relations

$$K' + 2(1-\cos\alpha)F' = 0 \qquad \text{et} \qquad H' + F'\sin\alpha = 0.$$

On a admis que les angles $H-\widehat{Sb}-H$ ont pour valeur 90°, au lieu de 91°30 mesuré par Nielsen ([1]).

Les carrés Ω des pulsations des vibrations normales sont les solutions de l'équation séculaire de Wilson ([2]) :

$$|\mathbf{GF} - \mathbf{E}\Omega| = 0.$$

Dans le système des forces de valence, les matrices **G** et **F** ont les expressions suivantes pour les vibrations A_1 :

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} \mu+\mu_0 & -2\mu_0 \\ -2\mu_0 & 2\mu+4\mu_0 \end{bmatrix}, \qquad \mathbf{F} = \begin{bmatrix} K+2F & F'+F \\ F'+F & H-\frac{1}{2}F'+\frac{1}{2}F \end{bmatrix}$$

et pour les vibrations E;

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} \mu+\mu_0 & \mu_0 \\ \mu_0 & 2\mu+\mu_0 \end{bmatrix}, \qquad \mathbf{F} = \begin{bmatrix} K+\frac{3}{2}F'+\frac{1}{2}F & -\frac{1}{2}(F'+F) \\ -\frac{1}{2}(F'+F) & H-\frac{1}{2}F'+\frac{1}{2}F \end{bmatrix}$$

μ et μ_0 désignent les inverses des masses des atomes H et Sb.

On a calculé les valeurs suivantes des constantes de force (en dynes par centimètre. 10^5).

K	H	F′	F
2,016	0,224	0,135	0,126

Ces valeurs satisfont en même temps les équations pour SbD_3.

([2]) *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 76.

En comparant les valeurs de F′ et F obtenues à celles pour l'arsine ($F' = 0,177$, $F = 0,118$) ([3]), on conclut que les attractions entre H...H sont du même ordre de grandeur dans les deux molécules. Or, les angles de valence de ces molécules sont tout proches de 90°. On peut prévoir que dans chaque molécule où un caractère quasi p est donné à l'orbitale de l'atome intervenant dans la liaison covalente avec l'hydrogène (comme As ou Sb) il existe une attraction entre H...H comparable à celles qui s'exercent dans l'arsine et la stibine. On sait, au contraire, qu'il existe une force répulsive entre H...H dans les molécules, comme H_2O ou NH_3, où l'orbitale atomique jouant le même rôle a un caractère quasi sp^3.

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Mesure des temps de relaxation* T_1 *et* T_2 *du radical libre diphényl-picryl-hydrazil.* Note (*) de MM. **Robert Gabillard** et **Jacques-André Martin**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les temps de relaxation spin-spin T_2 et spin-réseau T_1 du radical libre diphényl-picryl-hydrazil ont été déterminés dans un champ magnétique faible. Un nouveau type de pont utilisant la résonance série est décrit.

1. *Méthode de mesure.* — Nous avons mesuré les temps de relaxation T_2(spin-spin) et T_1(spin-réseau) de la résonance électronique du radical libre diphényl-picryl-hydrazil en comparant directement avec le même appareillage sa raie de résonance électronique avec la raie de résonance nucléaire d'une solution normale de nitrate ferrique dont les temps de relaxation T_1 et T_2 sont bien connus.

2. *Dispositif expérimental.* — Les mesures ont été effectuées à la fréquence de 28,73 Mc/s dans le champ magnétique d'un système de deux bobines à air en position de Helmholtz.

L'appareillage représenté sur la figure 1 consiste en un pont équilibré alimenté par un oscillateur à quartz. Les bobines à air sont parcourues par le courant du secteur 50 c/s et produisent un champ alternatif d'une amplitude maxima de 15 Oe environ. A chaque passage de ce champ alternatif par la valeur $\pm 10,23$ gauss correspondant à la résonance électronique, le pont est déséquilibré par l'absorption d'énergie de l'échantillon et le signal qui en résulte est amplifié et détecté par un récepteur puis appliqué aux plaques de déviation verticales d'un oscilloscope dont le balayage est effectué en synchronisme avec le champ magnétique alternatif. On obtient ainsi sur l'écran quatre raies de résonance.

([3]) I. Gamo, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 465.

(*) Séance du 9 juin 1954.

Cet appareillage est susceptible *sans aucune modification de ses organes radio-électriques* de détecter la résonance nucléaire du proton en remplaçant le champ des bobines à air par le champ de 6 747 Oe d'un électroaimant.

L'originalité du pont que nous avons construit pour cet appareillage réside dans l'utilisation de la résonance série à la place de la résonance parallèle

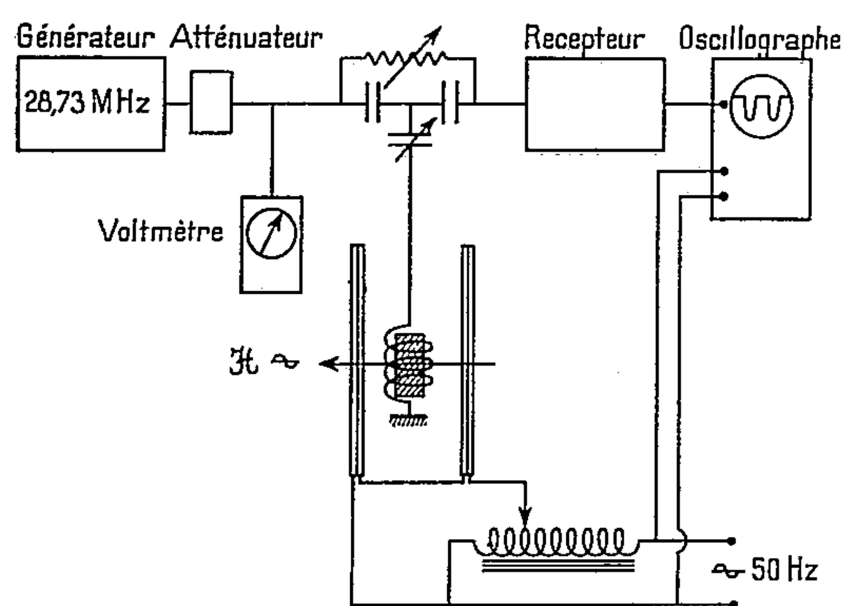


Fig. 1.

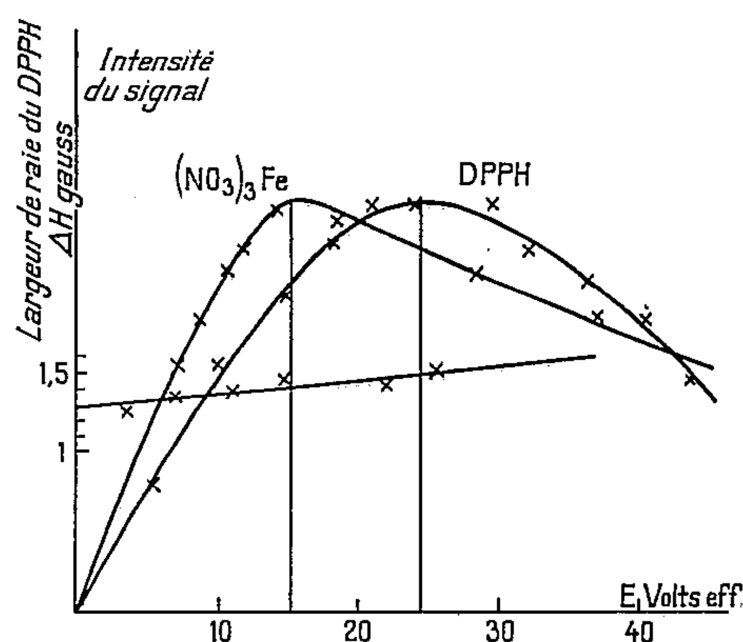


Fig. 2.

habituellement employée. Les avantages de cette technique ont déjà été exposés ([1]) ; elle permet de travailler continuellement à basse impédance ce qui minimise les effets des capacités parasites et permet d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit. Les conditions d'équilibre de ce pont sont

$$R = \frac{1}{\omega^2 c^2 r}, \qquad \omega L - \frac{1}{\omega c} = 2\omega c r^2. \tag{1}$$

3. *Mesure de* T_2. — Le temps de relaxation T_2 a été obtenu à partir de la mesure des largeurs de raie au moyen de la relation de définition $T_2 = 1/\gamma_e\,\delta H$. Dans cette relation valable également en résonance nucléaire : δH, demi-largeur de raie à 1/2 de l'amplitude maxima; γ_e, rapport gyromagnétique électronique $= 17{,}630 \cdot 10^8$. Nous avons observé une variation de la largeur de raie avec l'intensité du champ haute fréquence d'excitation, ce dernier produisant un élargissement sensiblement proportionnel à son intensité (*fig.* 2). Ce phénomène a déjà été décrit et expliqué en résonance nucléaire ([2]), ([3]). Nous avons utilisé pour la mesure de T_2, le δH_0 obtenu en extrapolant à l'origine la courbe $\delta H = f(e)$ où e, tension de sortie du générateur HF. On obtient ainsi :

$$\delta H_0 = 1{,}3 \text{ gauss}, \qquad T_2 = 4{,}4 \cdot 10^{-8} \text{ s}.$$

([1]) R. Gabillard, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 705.

([2]) Bloembergen, *Thèse*, Leiden, 1948, p. 72.

([3]) R. Gabillard, *Rev. Sc.*, 90, septembre-octobre 1952, p. 315.

4. *Mesure de* T_1. — Si nous appliquons la théorie phénoménologique de Bloch ([4]) à la résonance électronique, nous trouvons que l'intensité des raies doit dépendre du champ haute fréquence d'excitation comme

$$I = K \frac{k\gamma e T_2}{1 + (k\gamma e)^2 T_1 T_2}, \tag{2}$$

γ, rapport gyromagnétique; K, coefficient dépendant de la nature de l'échantillon; k, coefficient dépendant de l'appareillage haute fréquence; e, tension de sortie du générateur HF.

Cette relation montre que l'amplitude du signal doit passer par un maximum pour une valeur e_0 de e, telle que $k\gamma e_0\sqrt{T_1 T_2} = 1$. Nous avons constaté expérimentalement qu'il en est bien ainsi (*fig.* 2).

La formule (2) est également applicable en résonance nucléaire. Nous avons, sans modifier aucun réglage de l'appareil, tracé les courbes $I = f(e)$ pour la résonance électronique du diphényl-picryl-hydrazil et pour la résonance nucléaire d'une solution normale de nitrate ferrique nous avons donc les indices e et n se rapportant respectivement à ces deux résonances

$$(T_1 T_2)_e = (T_1 T_2)_N \frac{\gamma_N^2 (e_0)_N^2}{\gamma_e^2 (e_0)_e^2},$$

le produit $T_1 T_2$ de la solution de nitrate ferrique étant connu, on en déduit $(T_1 T_2)_e$ d'où $(T_1)_e$, $(T_2)_e$ ayant été mesuré. Nous avons trouvé en opérant de cette manière :

$$T_1 = 6,3 . 10^{-8}\ \text{s}.$$

RÉSONANCE QUADRIPOLAIRE. — *Résonance quadripolaire de* Cl_{35} *dans* p $C_6H_4Cl_2$ *à basse température.* Note de MM. **Daniel Dautreppe**, **Bernard Dreyfus** et **Michel Soutif**, transmise par M. Louis Néel.

La résonance quadripolaire de Cl_{35} dans p-$C_6H_4Cl_2$ a déjà été étudiée par différents expérimentateurs ([1]), ([2]), ([3]). Toutefois, les mesures n'ont pas été poussées aux températures de H_2 et He liquide. Dans cette gamme de température, nous avons mesuré la fréquence de résonance ν_Q et le temps de relaxation T.

1. *Variation de la fréquence avec la température.* — Sur la figure 1 sont tracées la courbe expérimentale et la courbe théorique déduite de la théorie de

([4]) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460.

([1]) Buyle Bodin et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1101.
([2]) Wang et Townes, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 809.
([3]) C. Dean et R. V. Pound, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 195.

Bayer ([4]), compte-tenu des quatre fréquences d'oscillation de la molécule données par Rousset et Lochet ([5]). La courbe théorique a été ajustée sur le point expérimental à 0°C. On constate que la théorie de Bayer rend bien compte du phénomène pour des températures supérieures à —20°C; en effet, dans cette région les pentes des deux courbes conduisent à des valeurs voisines pour $(1/\nu_Q)(d\nu_Q/dt)$, soit -10^{-4} °K^{-1}.

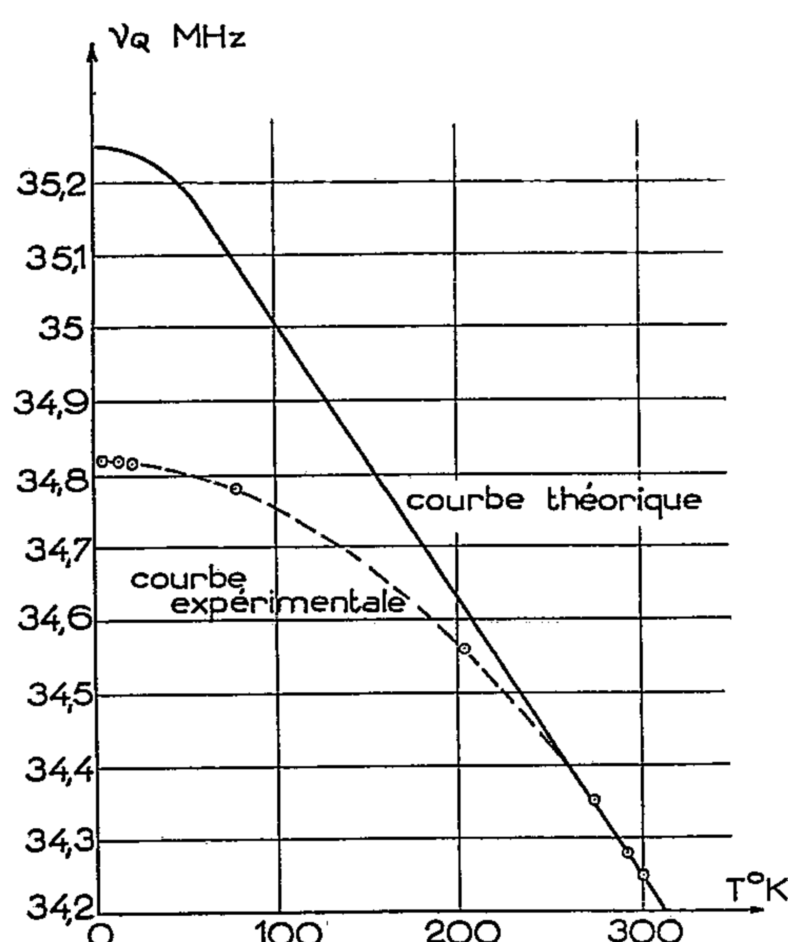


FIG: 1

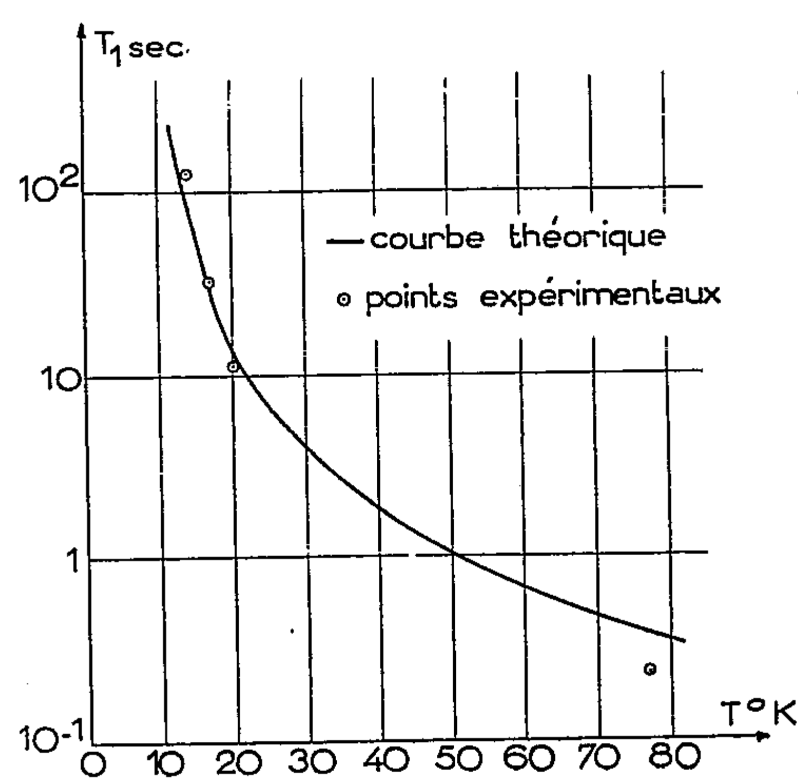


FIG: 2

L'écart entre la théorie et l'expérience augmente quand la température décroît et les valeurs de $|eQq/h|$ extrapolées à 0°K diffèrent de 1,5 %. Il est possible d'expliquer le désaccord par la variation des interactions intermoléculaires avec la température, interactions négligées par Bayer. Il faut alors admettre que la composante du gradient de champ suivant l'axe de la liaison C—Cl rapporté à des axes liés à la molécule varie de 1,5 % entre 273°K et 0°K. Cette légère variation pourrait provenir d'une faible hybridation de la liaison C—Cl au profit des chlores proches voisins, comme Townes et Dailey l'ont proposé pour I_2([6]). Toutefois, le cas est plus défavorable ici, les plus proches voisins étant à 3,85 Å([7]) et les distances de covalence et de Van der Waals de Cl étant respectivement de 1,98 et 3,6 Å ([8]). L'étude de la variation du paramètre d'asymétrie en fonction de la température doit donner

([4]) Bayer, *Z. Phys.*, 130, 1951, p. 227.
([5]) Rousset et Lochet, *J. Phys. Rad.*, 3, 1942, p. 146.
([6]) Townes et Dailey, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 35.
([7]) Croetto, Bezzi et Bua, *Acta Crystall.*, 5, 1952, p. 825.
([8]) Pauling, *La liaison chimique*, Presse universitaire de France, 1949.

des renseignements utiles, mais les mesures à l'aide de l'effet Zeeman semblent assez délicates.

2° *Mesure du temps de relaxation spin-réseau* T_1. — Le temps de relaxation T_1, peut s'exprimer en fonction des densités spectrales $J_1(\omega)$ et $J_2(\omega)$ des fluctuations de la coordonnée angulaire de la liaison C — Cl et des fluctuations de son carré θ^2 autour de la valeur moyenne $\overline{\theta^2}$. Y. Ayant a montré (9) que le terme prépondérant est $J_2(0)$ et qu'il était possible de calculer $J_2(0)$ à partir de $J_1(\omega)$ à la condition d'admettre que θ est l'analogue quantique d'une fonction aléatoire gaussienne, comme il est vraisemblable. Le calcul de $J_1(\omega)$ peut alors être simplement fait en supposant que tous les oscillateurs C — Cl sont couplés entre eux par des termes dépendant seulement des coordonnées : $J_1(\omega)$ n'est notable que dans une bande assez étroite autour de la fréquence de l'oscillateur, ce qui conduit Y. Ayant (9) à admettre :

$$J_2(0) \sim \mathrm{sh}^{-2}\frac{h\nu_0}{2kT} \sim \frac{1}{T_1}.$$

Comme il y a dans la molécule deux degrés de liberté d'oscillation, le temps de relaxation global est une combinaison de deux temps calculés comme précédemment, et affecté de coefficients non connus. Cependant, les oscillations de pivotement autour d'un axe normal au plan de la molécule contribuant le plus à la relaxation, nous nous limiterons à la valeur moyenne de la bande de fréquence correspondante (5). La courbe théorique correspondante est tracée sur la figure 2, elle a été ajustée sur le point expérimental à 17° K.

Les résultats expérimentaux sont figurés par des points qui concordent bien avec la théorie approximative précédente sauf à 4° K. Le temps de relaxation à cette dernière température a été estimé par la moyenne de plusieurs observations mais est certainement peu précis étant donné sa valeur particulièrement grande (environ 2 h 30 mn). Il est en outre probable qu'à cette température la contribution de $J_1(\omega)$ ne peut plus être négligée.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Détermination de la masse des particules s'arrêtant dans les émulsions nucléaires par mesure de la diffusion multiple.* Note (*) de Mlle **Agnès Orkin-Lecourtois**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Sur la trace d'une particule de masse M et de charge unité s'arrêtant dans l'émulsion, on utilise la méthode de la « flèche constante » (1) qui compense la variation en fin de parcours de la flèche moyenne de diffusion multiple par une

(9) *Thèse*, Paris (sous presse).

(*) Séance du 9 juin 1954.

(1) C. Dilworth et al., *Congrès de Bagnères*, juillet 1953.

variation correspondante de la cellule de mesure, et l'on détermine la valeur arithmétique moyenne $\bar{\delta}$ de cette flèche, qui est alors liée à la masse par

$$\bar{\delta} = \text{const.}\, \bar{K}_{CO}(M_0) M^{a-1} \text{ (2)}.$$

La formule est d'autant plus valable que la masse mesurée est plus exactement prévue dans le calcul du schéma de cellules : on en calcule trois, pour lesquels const. $\sim M_0^{1-a}$, avec $M_0 = 1836$, 1000 et 273 m_e respectivement; $\bar{K}_{CO}(M_0)$ est la moyenne de $K_{CO}(M_0)$ (4) le long du parcours, calculée à l'aide des schémas. On exige d'autre part que $\bar{\delta}$ soit comparable à la flèche de diffusion parasite pour éliminer celle-ci entre la cellule de mesure et la cellule double. Dans ces conditions lorsque $M = M_0$, $\rho_0 = \bar{\delta}/\bar{K}_{CO}(M_0) = 4,24 10^{-2}$ avec les schémas et l'optique choisis. Pour $M \neq M_0$, M sera donné par

$$(1) \qquad \frac{M}{M_0} = [\rho_0 \rho^{-1}(M)]^{\frac{1}{1-a}}$$

Étalonnage. — On a déterminé expérimentalement la moyenne et la dispersion de ρ_0 sur 50 particules connues s'arrêtant dans des émulsions sans support : 27 protons (provenant de l'accélérateur de Harwell) mesurés jusqu'à 10 ou 20 mm dans la même plaque, et 23 π du vol de Sardaigne mesurés jusqu'à 4 ou 8 mm, dont 12 d'inclinaison réelle supérieure à 50 %.

Les valeurs trouvées de $\rho_0 . 10^2$ sont respectivement, pour les protons, π plats et π inclinés

$$4,17 \pm 0,09; \qquad 4,24 \pm 0,13; \qquad 4,12 \pm 0,14.$$

Les erreurs données proviennent de la distribution observée. La constante d'étalonnage adoptée est

$$\rho_0 = (4,18 \pm 0,05)\, 10^{-2}$$

pour un total de 14 300 mesures (*fig.* 1). On obtient un rapport $M_P/M_\pi = 6,76$.

Causes d'erreurs. Contrôles. — *a*. Erreur statistique : l'élimination adoptée fournit l'erreur relative sur $\bar{\delta}$, soit $1,80/\sqrt{n}$, *n* nombre de mesures. La distribution de ρ_0 conduit à adopter $1,86/\sqrt{n}$.

b. Correction d'inclinaison :

$$\frac{\Delta\bar{\delta}}{\bar{\delta}} = 1,50 \frac{\Delta S}{S} - 0,57 \frac{\Delta R}{R},$$

ΔS et ΔR sont calculés séparément.

c. Correction d'une déformation régulière de l'émulsion incurvant latéralement les traces du fond à la surface (5). L'étude de telles distorsions dans

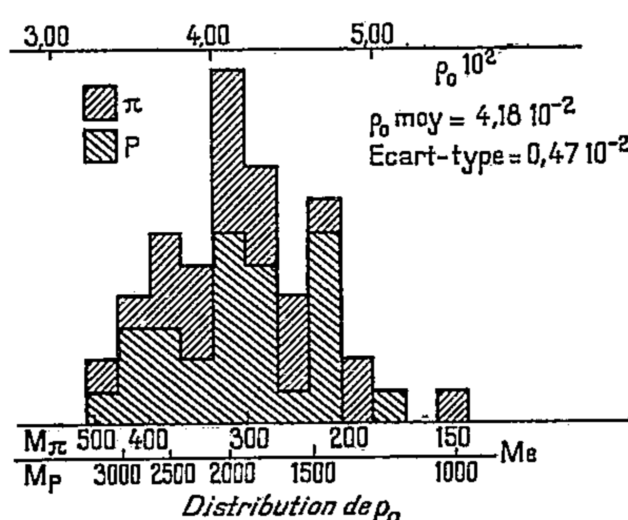
(2) $a = 0,568$ valeur déduite des calculs de Vigneron (3).

(3) L. VIGNERON, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 145.

(4) PICKUP et VOYVODIC, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 91.

(5) COSYNS et VANDERHEAGHE, *Bull. Centre Phys. Nuc. U. L. B.*, 15, 1951.

différentes plaques du bloc de Sardaigne indique une valeur moyenne du vecteur de distorsion $\vec{k}$ de 10 à 50 μ, responsable sur une trace, par cellule, d'une flèche moyenne δ_φ au plus égale à $|\vec{k}|/n^2$, où n est le nombre de mesures effectuées du fond à la surface. En général, δ_φ est négligeable devant $\bar{\delta}$. Pour contrôler la cohérence interne des calculs effectués, on a déterminé $\bar{\delta}_{2,1}$ et $\bar{\delta}_{3,1}$ à l'aide des cellules double et triple de la cellule de mesure sur 14 mésons K : ces valeurs présentent la corrélation attendue à une exception près. δ_φ calculé est en bon accord avec les valeurs directement mesurées et peut-être éliminé.



Distribution de ρ_0

On n'a pas tenu compte de l'erreur due à l'allongement ou à la rétraction des traces parallèles à $\vec{k}$, qui est du type erreur d'inclinaison, mais non systématique; elle l'emporterait cependant sur l'erreur de courbure.

En outre, déterminant ρ_0 successivement à l'aide de 150, 300 et 600 mesures (correspondant à $R = 2,5$, 6,5 et 18,5 mm pour le proton) on observe un accroissement de ρ_0 de (10 ± 3) %, dû peut-être à l'emploi de cellules petites à la fin du parcours. La dispersion ne varie pas significativement avec R.

Mesure d'une masse M. — $\rho(M)$ étant déterminé sur un schéma M_0 voisin de M, la masse est donnée par (¹). On donne l'erreur relative sur M provenant : 1° de la fluctuation individuelle de la trace mesurée, soit $1,86 \times 2,32/\sqrt{n}$; 2° de l'incertitude sur la constante d'étalonnage. On additionne les variances.

La valeur moyenne trouvée pour la masse de 3 mésons τ est 1010 ± 135 m_e.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur les niveaux nucléaires du molybdène* 93. Note (*) de Mmes **Christiane Levi** et **Lily Papineau**, présentée par M. Francis Perrin.

Les activités des périodes 2,7 h et 45 mn du technétium 93 sont étudiées par séparation isotopique (contrôle du nombre de masse), spectrométrie γ par scintillation, spectrométrie β et coïncidences β-γ et γ-γ.

Le spectre β positif de période 2,7 h est composé de deux spectres permis. Divers renseignements sont apportés sur les états excités du molybdène 93.

(*) Séance du 9 juin 1454.

Une transition isomérique de période 6,7 h dans le molybdène, attribuée à la masse 93 ([1]), ([2]) a conduit à l'hypothèse d'états d'excitation collective dans ce noyau à 42 protons et 50 + 1 neutrons ([3]). Des états excités de ^{93}Mo peuvent être obtenus à partir de ^{93}Tc de période 2,7 h qui se désintègre par émission de β^+ en compétition avec une capture K, suivis d'un rayonnement γ de 1,35 MeV qui conduit à l'état fondamental. Des γ énergiques ont également été signalés dans ^{93}Tc ([4]).

En outre, une activité du technétium, de période 47 mn, récemment attribuée de façon définitive à la masse 93 ([5]), comprend une transition de 390 KeV dont la conversion interne ([6]) correspond à une transition de type M4. Certains auteurs ont également attribué à cette période un rayonnement γ de 1,5 MeV et des γ énergiques ([4]).

Les incertitudes subsistant sur ces deux activités de Tc nous ont conduites à les étudier à nouveau afin d'obtenir des renseignements plus précis sur les états excités de ^{93}Mo.

Les sources étaient obtenues par irradiation de molybdène en deutons au cyclotron du Collège de France. Une séparation chimique effectuée par Mlle J. Beydon nous permettait d'avoir des sources de technétium sans molybdène.

Les rayonnements γ étaient détectés avec des compteurs à scintillations.

Nous avons fait des mesures de coïncidences avec sélection d'énergie sur les deux voies :

1° Coïncidences $\gamma - \gamma$ à l'aide d'un sélecteur à dix canaux commandé par les impulsions d'un sélecteur à une bande.

2° Coïncidences $\beta - \gamma$ à l'aide d'un spectromètre β ([7]) qui a servi également à étudier le spectre β de ^{93}Tc (2,7 h).

Aucune mesure de coïncidence n'a été faite avec des γ d'énergie inférieure à 300 keV.

Des séparations isotopiques de technétium après irradiation ont pu être faites d'après la méthode mise au point par R. Bernas ([5]) et nous ont donné la garantie que les rayonnements γ étudiés étaient bien émis par un noyau de masse 93.

Dans la période de 47 mn, nous avons observé, en plus du rayonnement de 390 keV, un γ de 2,7 MeV. Il n'a été trouvé en coïncidence avec aucun

---

([1]) R. Bernas et J. Beydon, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 194.

([2]) D. E. Alburger et S. Thulin, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1146.

([3]) M. Goldhaber, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1146.

([4]) J. M. Hollander, I. Perlman et G. T. Seaborg, *Rev. mod. Phys.*, 25, 1953, p. 469.

([5]) R. Bernas, J. Beydon et L. Papineau, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 791.

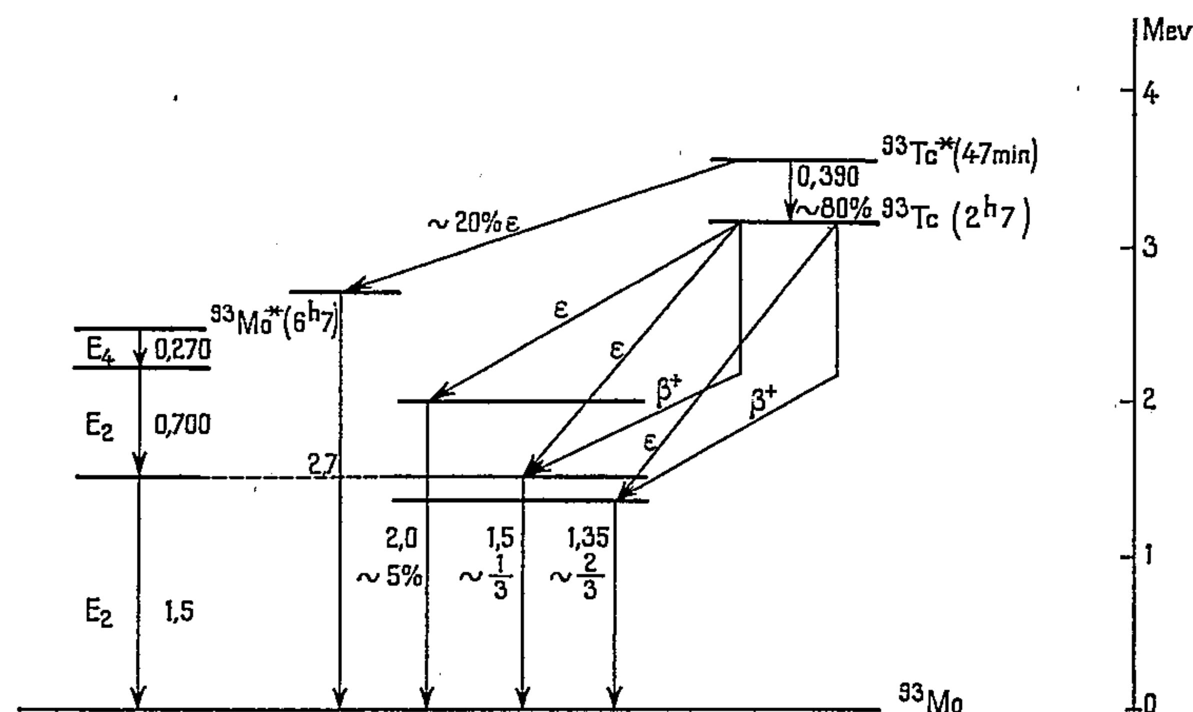
([6]) H. T. Easterday et H. A. Medicus, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 752.

([7]) J. Moreau, *J. Physique* (lettre) à paraître.

autre rayonnement; il serait donc consécutif à une capture K. Son rapport d'embranchement peut être évalué grossièrement à 20 %.

Le γ de 390 keV n'a, lui non plus, été trouvé en coïncidence avec aucun autre.

Nous avons ensuite vérifié que le γ signalé à 1,5 MeV dans ^{93}Mo(7 h) et celui signalé à 1,35 MeV dans ^{93}Tc (2,7 h) étaient distincts et correspondaient à des niveaux différents de ^{93}Mo (^{93}Mo était obtenu par irradiation de Nb (d, $2n$) et purification chimique). Mais nous avons mis en évidence dans ^{93}Tc un γ de 1,5 MeV de période 2,7 h, d'intensité deux fois moindre que celui de 1,35 MeV. Ce rayonnement a été trouvé, comme celui de 1,35 MeV, en coïncidence avec des β^+. L'étude du spectre β a montré que celui-ci se décomposait en deux spectres de formes permises d'énergies maximales 820 ± 10 keV et 640 ± 20 keV, le plus énergique étant environ deux fois plus intense que l'autre. Ces faits montrent que ^{93}Tc (2,7 h) donne naissance par β^+ à des états de ^{93}Mo à 1,35 et 1,5 MeV. Des mesures de coïncidences entre ces γ et les photons d'annihilation, ainsi que des comparaisons d'intensités des γ et des spectres β ont montré que les rapports β^+/K de ces deux transitions sont voisins et de l'ordre de 15 ± 5 %, en accord avec les prévisions théoriques pour les transitions permises ([8]).



En outre, un γ de 2 MeV environ a été mis en évidence dans la période 2,7 h de ^{93}Tc. La présence du γ de 2,7 MeV (47 mn) a rendu difficile l'évaluation précise de son énergie et de son intensité. Il n'a pas été trouvé en coïncidence avec des γ d'énergie supérieure à 300 keV. Si l'on admet qu'il est consécutif à une capture électronique de ^{93}Tc (2,7 h), le rapport d'embranchement correspondant est grossièrement de l'ordre de 5 %.

En admettant que la transition de 390 keV est bien une transition isomérique M4 dans ^{93}Tc*, nos résultats sont représentés dans la figure ci-jointe.

([8]) E. FEENBERG et G. TRIGG, *Rev. mod. Phys.*, 22, 1950, p. 399.

Toutes les transitions de ^{93}Tc et $^{93}Tc^*$ à ^{93}Mo étudiées ont des ft de transitions permises. La transformation radioactive de ^{93}Mo fondamental par capture électronique, conduit à le considérer comme un état $d^{5/2}$. Si l'état excité de 1,5 MeV obtenu à partir de ^{93}Tc est bien le même que celui qui provient de $^{93}Mo^*$ (ce qui est probable mais insuffisamment établi), ^{93}Tc (2,7 h) est un état $g^{9/2}$ et $^{93}Tc^*$ (47 mn) un état $p^{1/2}$.

Ainsi sur les niveaux excités actuellement mis en évidence dans ^{93}Mo un seul peut s'interpréter à l'aide d'un modèle à nucléon « célibataire ».

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'absorption dans l'ultraviolet moyen de certains esters β-cétoniques et de certains de leurs dérivés azotés.* Note de M. **Peter G. Dayton**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La substitution des hydrogènes en γ par des groupements méthyles dans l'acétylacétate d'éthyle et sa semi-carbazone produit un changement d'absorption rare dans la série aliphatique.

Les effets stériques sont fréquents dans les séries homocycliques et hétérocycliques, mais rares dans la série aliphatique. Mme Ramart-Lucas ([1]) et Demeilliers ([2]) ont déjà étudié certaines cétones et esters cétoniques aliphatiques et leurs dérivés, en recherchant des effets stériques. En continuant ces travaux, j'ai pu trouver des anomalies considérables dans l'absorption de certains corps de ces séries.

Sur la figure 1 sont tracées les courbes d'absorption des esters β-cétoniques suivants ([3]) : acétylacétate d'éthyle (alcool, courbe 1) (cyclohexane, courbe 2); trimélhylacétylacétate d'éthyle (alcool, courbe 3) (cyclohexane, courbe 4). La courbe d'absorption du triméthylacétylacétamide est superposable à la courbe 1.

Sur la figure 2 sont tracées les courbes d'absorption des corps suivants : O-pivalyl acétylacétate d'éthyle $C_{11}H_{18}O_4$ $É_{12}$ 102-104° ([4]), ([5]) (courbe 1) : C-pivalyl acétylacétate d'éthyle $C_{11}H_{18}O_4$ $É_{15}$ 119° (courbe 2) di-pivalyl acétylacétate d'éthyle $C_{16}H_{26}O_5$ $É_{15}$ 156°, $É_4$ 150° (bain) (courbe 3); diacétylacétate d'éthyle (courbe 4).

Sur la figure 3 sont tracées les courbes d'absorption des semi-carbazones des corps suivants : triméthylacétylacétate d'éthyle (courbe 1), acétylacétate d'éthyle (courbe 2) ([2]); éthyl-acétylacétate d'éthyle (courbe 3) ([2]); cyclopentanone-2

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1943, p. 20.

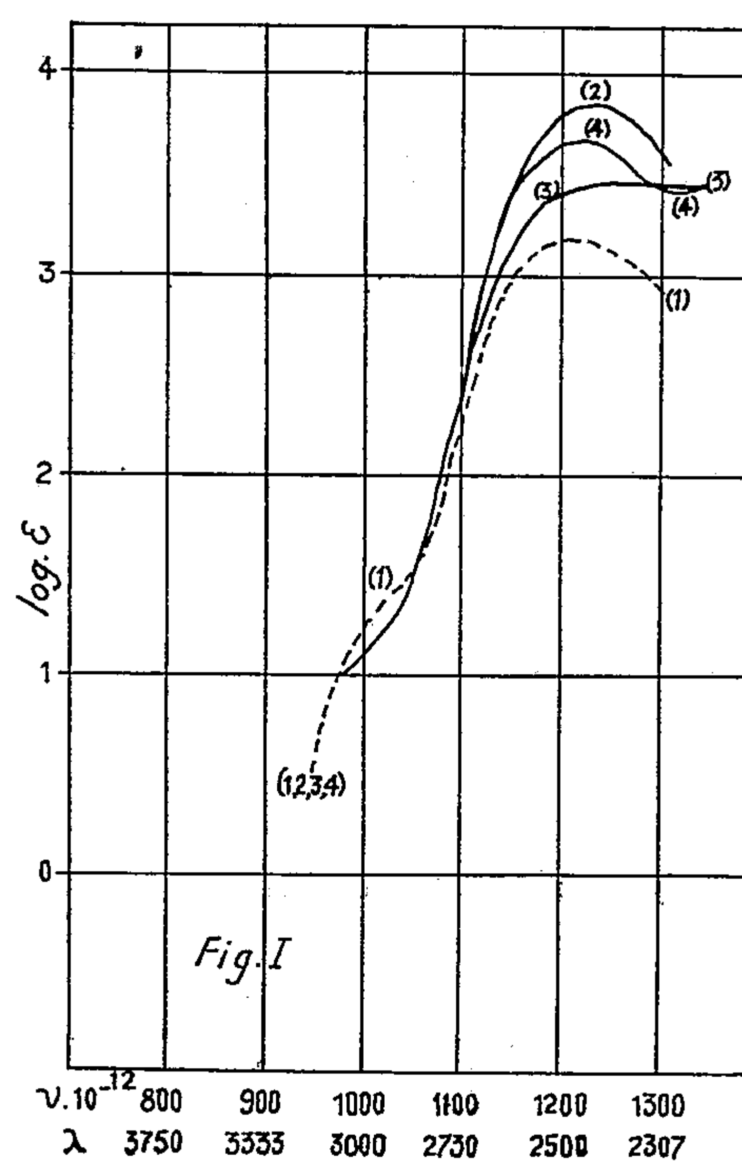
([2]) *Thèse de Doctorat*, Paris, 1939.

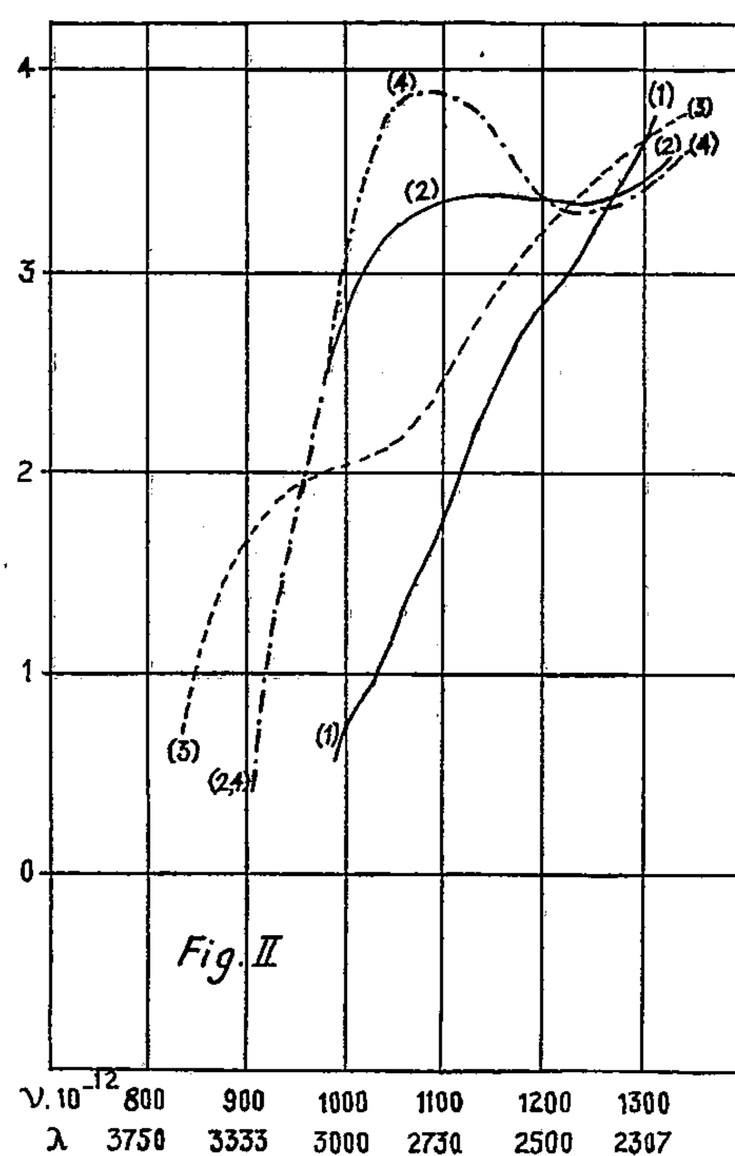
([3]) Grossman, *Z. Phys. Chem.*, 109, 1924, p. 303.

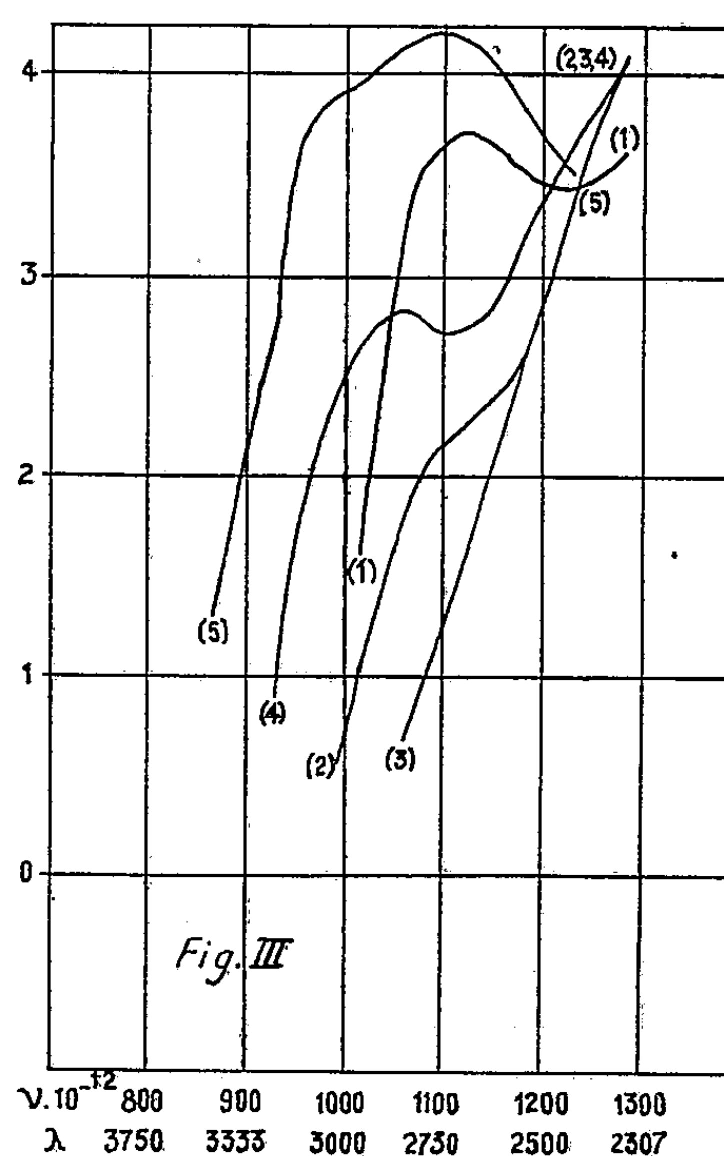
([4]) Bouveault et Bongert, *Bull.*, (3), 27, 1902, p. 1044.

([5]) Dans le benzène à chaud. Rendement C-isomère 20-25 %, O-isomère 20-22 %, produit disubstitué 10-15 %. Le C-isomère peut être préparé pur seulement en utilisant un excès de chlorure de pivalyle.

carboxylate d'éthyle (courbe 4). La courbe 5 représente l'absorption du phénylhydrazide (ou phénylhydrazone) du cyclopentanone-2 carboxylate d'éthyle.







Demeilliers ([2]) a observé que les semicarbones de l'acétylacétate d'éthyle substitués en α par des groupements butyle, diéthyle ou dibutyle ont la même absorption que celle de l'éthyl-acétylacétate d'éthyle.

Les changements dans l'absorption des esters que j'ai observés quand on passe de l'homologue simple à un corps ramifié sont dus soit à des changements d'énolisation ([6]) soit à des facteurs stériques ou électroniques. Mes résultats semblent en accord avec les études de réactivité et l'absorption des complexes de *b*-céto-esters ([7]).

Les effets importants bathochromes observés pour les semicarbazones me semblent dus à la forme hydrazide suggéré par Mme Ramart-Lucas ([8]) et Raikowa ([9]). Une tautomérie similaire est connue dans le cas de la phénylhydrazone du cyclopentanone carboxylate d'éthyle ([10]). Il est à noter que les pyrazolones correspondantes ne montrent pas d'effet parallèle, mais au contraire, qu'il y a un effet hypsochrome ([11]).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Carbures se formant dans la transformation bainitique des aciers.* Note de M. **Jacques Pomey**, présentée par M. Albert Portevin.

La décomposition isotherme de l'austénite en bainite, si elle est suffisamment ralentie, donne le carbure ε hexagonal de Hofer qui peut ensuite se décomposer en en carbure ζ orthorhombique de Hägg; dans le cas contraire, on obtient du premier coup le carbure de Hägg.

Ayant précédemment ([1]) étudié la décomposition de la martensite par revenu, nous nous sommes ensuite attachés à la nature et à l'évolution des carbures issus de la décomposition isotherme de l'austénite en bainite; nous avons ainsi trouvé une certaine analogie.

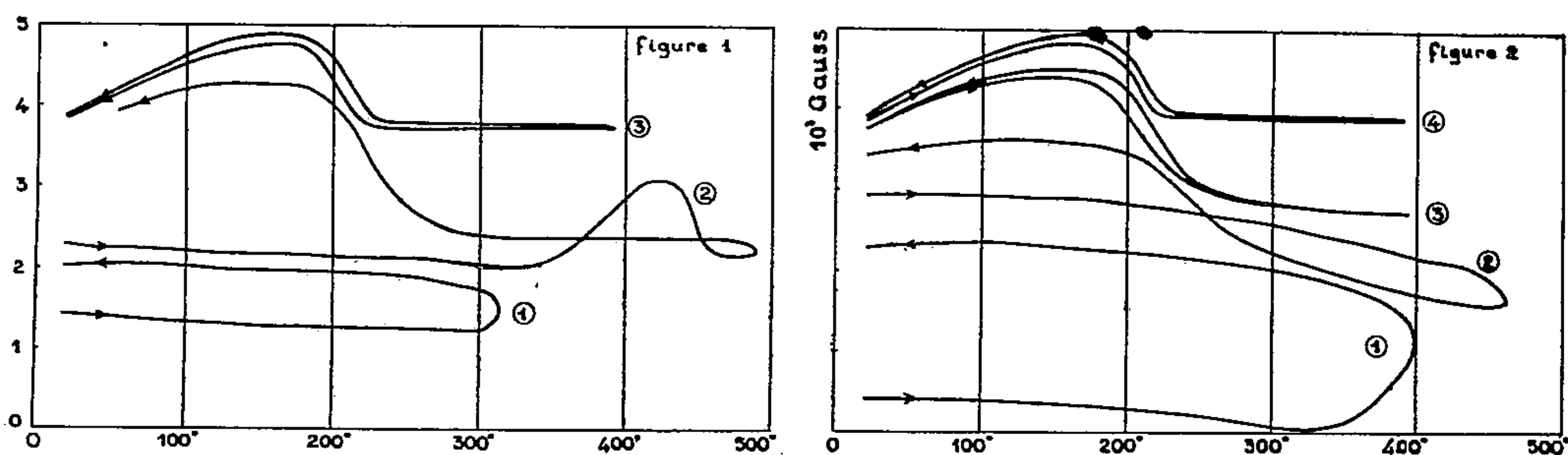
Avec les aciers eutectoïdes au carbone, soit purs, soit contenant 1,4 % Si, soit contenant 2 % Ni, la décomposition isotherme de l'austénite en bainite vers 300° donne le carbure ζ orthorhombique de Hägg reconnaissable dans une analyse thermique à la balance électromagnétique différentielle par son point de Curie vers 260°; de plus, l'étalement de la transformation magnétique caractérise l'hétérogénéité de ce carbure. Si la décomposition de l'austénite est obtenue à plus haute température, le point de Curie est d'autant plus bas que le carbure a été formé à température plus élevée et il est nécessaire que la

([6]) Henecka, *Ber.*, 81, 1948, p. 180-200.
([7]) Wahlberg, *Ber.*, 44, 1911, p. 2072.
([8]) Mme Ramart-Lucas et M. Grumez, *Bull.*, 53, 1933, p. 753.
([9]) *Ber.*, 62, 1929, p. 1626.
([10]) Dieckmann, *Ann.*, 317, 1901, p. 51.
([11]) Dayton, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 185.

([1]) J. Pomey et R. Coudray, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 62.

décomposition de l'austénite soit poursuivie à plus de 600° pour obtenir le point de Curie de la cémentite.

Si, au contraire, l'acier eutectoïde contient à la fois du silicium et du nickel, après austénisation la trempe bainitique isotherme donne le percarbure ε hexagonal de Hofer reconnaissable par analyse thermomagétique différentielle. Une étude préalable de cet acier (C = 0,7; Ni = 1,97; Si = 1,43; Mn = 0,10) nous a montré que le début de transformation martensitique est compris entre 200 et 225°. Cet acier est austénisé à 850°, trempé au sel à 230°, maintenu 10 h à cet température pour conduire à un taux de décomposition de l'austénite de 0,97, refroidi à l'air calme, puis plongé dans l'azote liquide. Cet échantillon est ensuite étudié à la balance thermomagnétique différentielle et donne les courbes de la figure 1.



Le premier cycle (1) à 315° ne montre à l'échauffement aucune variation magnétique en dessous de 300°, preuve qu'il n'y a ni cémentite ni carbure de Hägg; la légère augmentation de magnétisme au delà de 300° caractérise la décomposition de l'austénite résiduelle que le traitement au froid avait été incapable de faire disparaître. Au refroidissement rien de nouveau. Le cycle suivant (2) montre entre 320 et 420° une augmentation de magnétisme due à la poursuite de la décomposition de l'austénite résiduelle, puis de 430 à 470° une diminution du magnétisme qui est attribuable à la décomposition irréversible du percarbure de Hofer en percarbure de Hägg paramagnétique à ces températures. Au refroidissement le ferromagnétisme du carbure réapparaît progressivement avec un point de Curie assez flou vers 270°, caractéristique du percarbure de Hägg. Après revenu de 1 h à 600° le cycle (3) montre uniquement le point de Curie de la cémentite.

Si la transformation bainitique a été obtenue à 300° en 2 h, l'analyse thermomagnétique donne le même résultat, mais si (*fig.* 2) le cycle (1) a été poussé jusqu'à 395° pour achever la décomposition de l'austénite, le cycle (2) suivant ne montre plus d'accroissement de magnétisme à l'échauffement, mais seulement la légère baisse due à la décomposition progressive du carbure de Hofer entre 420 et 460° et au refroidissement l'accroissement dû au retour du carbure de Hägg à l'état ferromagnétique. Après un revenu de 1 h à 500° le point de

Curie est légèrement abaissé et ensuite le cycle (3) à 390° quasi-réversible montre la stabilité relative du carbure de Hägg dans ce domaine de températures. Enfin, après un revenu de 1 h à 600°, le cycle (4) donne uniquement le point de Curie de la cémentite vers 220°.

En conclusion on voit que la décomposition isotherme de l'austénite en bainite, si elle est suffisamment retardée par des éléments spéciaux tels que Si et Ni, fait apparaître le carbure ε de Hofer qui peut ensuite se transformer thermiquement en carbure ζ de Hägg. En l'absence d'éléments retardateurs le carbure de Hägg apparaît seul. Quant à la cémentite, elle ne se forme qu'à température notablement plus élevée que les carbures précédentes.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le microdosage de l'arsenic dans les composés organiques. Application de l'argentométrie potentiométrique par potentiels repérés.* Note de M. **Roger Lévy**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Après mise en solution de l'arsenic sous forme d'ions AsO_4^{III-}, on précipite l'orthoarséniate triargentique, d'après une technique déjà décrite pour le microdosage du phosphore (1). Les solutions titrantes sont du nitrate d'argent et du chlorure de potassium 0,015 N. Le volume de nitrate d'argent consommé doit subir une correction donnée par une formule empirique.

La présente Note a pour objet l'extension au cas de l'arsenic de la méthode de microdosage du phosphore que nous avons antérieurement décrite (1).

Principe. — Cette méthode comporte une minéralisation dans l'acide sulfurique concentré qui permet l'obtention finale d'une solution d'ions PO_4^{III-} ou AsO_4^{III-}. Cette solution est neutralisée puis tamponnée au borax et les ions PO_4^{III-} ou AsO_4^{III-} y sont précipités par un volume connu, en excès, d'une solution titrée de nitrate d'argent. Les précipités de Ag_3PO_4 ou Ag_3AsO_4 sont filtrés et l'excès de nitrate d'argent est dosé en retour, dans le filtrat, par une solution titrée de chlorure de potassium. Les techniques de minéralisation, de préparation des solutions, de précipitation, de filtration et de titrage par le chlorure de potassium sont identiques pour les microdosages du phosphore et de l'arsenic.

Ces deux microdosages se différencient cependant par la dilution des solutions titrantes de nitrate d'argent et de chlorure de potassium, l'ordre de grandeur de l'excès nécessaire de la solution de nitrate d'argent et la valeur de la correction ε que l'on doit retrancher du volume de réactif apparemment consommé par la précipitation de Ag_3PO_4 ou de Ag_3AsO_4.

Dilution des solutions titrantes. — Les solutions titrantes ($AgNO_3$ et KCl) sont 0,03 N dans le cas du phosphore et 0,015 N dans celui de l'arsenic. Ces

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1781.

dilutions correspondent à la limite de reproductibilité des valeurs expérimentales des corrections ε à $\pm$ 0,02 ml près de réactif titrant ($\pm$ une goutte de burette de microanalyse). Elles permettent, en outre, d'assurer pour le phosphore et pour l'arsenic la même précision absolue de dosage malgré la valeur défavorable du coefficient de calcul analytique dans le cas de l'arsenic $[(As)/(P) \sim 2,42]$.

Excès de nitrate d'argent. — L'expérience montre qu'un excès global de 3 ml de nitrate d'argent 0,015 N suffit pour précipiter Ag_3AsO_4 complètement et rapidement à l'échelle microanalytique dans nos conditions opératoires. Dans la pratique on détermine, une fois pour toutes, le potentiel E_{As} que prend une électrode d'argent plongeant dans une solution type lorsque le volume de nitrate d'argent 0,015 N introduit excède de $(\delta V_0)_{As} = 3$ ml le volume équivalent à Ag_3AsO_4. Lors d'un dosage proprement dit on introduit dans la solution à titrer un volume total de nitrate d'argent suffisant pour que l'électrode d'argent y soit portée au potentiel E_{As}; l'excès de nitrate d'argent est alors de l'ordre de grandeur de 3 ml.

Dans le cas du phosphore, on ajoute un excès complémentaire δV_1 de nitrate d'argent dans la solution mère, après ajustement de son volume final, par dilution aqueuse. L'équilibre s'établit ainsi plus rapidement entre cette solution et le précipité de Ag_3PO_4. Cet équilibre étant obtenu de façon quasi instantanée, dans le cas de Ag_3AsO_4, on supprime lors du microdosage de l'arsenic toute addition complémentaire δV_1 de nitrate d'argent après dilution aqueuse de la solution mère à un volume constant avant filtration.

Correction ε_{As}. — Si ΔV_1 est l'excès de nitrate d'argent dosé en retour par le chlorure de potassium 0,015 N et V_1 le volume total de la solution de nitrate d'argent 0,015 N introduit dans la solution à titrer, la différence $V' = V_1 - \Delta V_1$ est le volume du nitrate d'argent apparemment consommé par la précipitation de Ag_3AsO_4. Le volume réellement consommé V_0 a pour expression $V_0 = V' - \varepsilon_{As}$. Des séries de déterminations effectuées sur des solutions types ont permis d'établir la relation empirique

$$\varepsilon_{As} = f_{As}(V') = 0,223 \log_{10}(1 + V') + 0,058.$$

Cette formule est valable dans le domaine microanalytique défini par la double inégalité

$$0 < V_0 \leq 10 \text{ ml } (AgNO_3\ 0,015\ N)$$

pour un volume final de 80 ml de la solution mère avant filtration, une température voisine de 20°C et les autres conditions précisées dans la présente Note. La connaissance de V_0 permet de calculer la teneur en arsenic cherchée avec une précision absolue comparable à celle que l'on obtient pour le microdosage du phosphore ([1]).

CHIMIE MINÉRALE. — *Action des complexes de l'argent et du cuivre trivalents sur l'acide oxalique*. Note de MM. **Léon Malaprade** et **Jacques Coulombeau**, présentée par M. Paul Pascal.

Lors de l'oxydation totale de l'acide oxalique en anhydride carbonique par l'argent-III-diperiodate de potassium, complexe de l'argent trivalent et de l'acide periodique (1 Ag^{3+}, 2 IO_4^-), Ag^{3+} est réduit en Ag^+, et une fraction importante de l'acide periodique est réduite à l'état d'acide iodique (¹). Or, dans les mêmes conditions, à froid, et en milieu acide fort dilué, l'acide periodique seul n'a aucune action sur l'acide oxalique.

Ce résultat ne peut s'expliquer par une action directe de l'anion complexe dans son ensemble sur le réducteur, car un excès de periodate placé à côté du complexe réagit aussi, le rapport Ag^{3+} réduit/IO_4^- réduit, devient inférieur à 1/2 si l'excès de periodate est suffisant.

Il y a donc réduction induite de l'acide periodique par des ions ou des radicaux libérés au cours de la phase primaire d'attaque de l'acide oxalique par le complexe oxydant.

Les cupri-III-diperiodates (1 Cu^{3+}, 2 IO_4^-) agissent de même.

Cette réduction induite de l'acide periodique ne se retrouvant pas quand on remplace l'acide oxalique par d'autres réducteurs, entre autres le formol ou les nitrites, la forme active provient de l'acide oxalique. Nous retrouvons une propriété de cet acide, découverte par Dhar (²), et étudiée depuis par divers auteurs, en particulier Weiss (³), et dernièrement Abel (⁴), dans les conditions suivantes : l'oxydation à froid, par le permanganate, de l'acide oxalique, en présence de chlorure mercurique, conduit à une réduction induite de ce dernier en chlorure mercureux. Il y aurait initialement formation d'ions $(C_2O_4)^-$ qui réduiraient Hg^{2+}. Tous les auteurs admettent un mécanisme réactionnel en chaîne, où interviennent, outre $(C_2O_4)^-$, d'assez nombreux radicaux.

L'argent et le cuivre trivalents jouent le rôle du permanganate oxydant initial, et l'acide periodique celui du chlorure mercurique, accepteur réductible, ou réactif des radicaux intermédiaires, intéressant par suite, à la fois, de son pouvoir oxydant élevé et de son inertie curieuse vis-à-vis de l'acide oxalique. Il est difficile d'expliquer autrement que par un mécanisme en chaîne la forte proportion d'acide periodique réduit.

Lors de l'action du permanganate sur l'acide oxalique en excès, l'acide

(¹) L. Malaprade, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 488.
(²) *J. Chem. Soc.*, 111, 1917, p. 690.
(³) *Discussions of the Faraday Society* 1947, nº 2, p. 188.
(⁴) *Monatsch.*, 83, 1952, p. 695.

periodique joue le rôle d'accepteur et est même réduit jusqu'à l'iode. L'acide iodique est d'ailleurs réduit lui aussi.

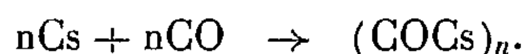
Toutes choses égales, la proportion d'acide periodique réduit croît avec la quantité d'oxydant initial, ou avec sa propre concentration initiale.

Kolthoff ([5]) a signalé la formation d'eau oxygénée lors de la réduction du permanganate par l'acide oxalique. Nous avons trouvé qu'il suffit de laisser séjourner à l'air une solution acide renfermant du sulfate manganeux et de l'acide oxalique pour qu'il s'y forme de l'eau oxygénée.

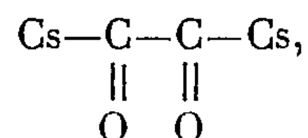
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du cæsium sur l'oxyde de carbone.* Note de M. **Ralph Setton**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'oxyde de carbone très pur, en réagissant avec le cæsium, donne O=C=C(OCs)Cs qui fournit l'acide glycollique par action acidulée. En présence de traces d'oxygène, il se forme $(-CCsO)_2$ dérivant du glyoxal, que l'on peut retrouver par action de l'acide sulfurique dilué.

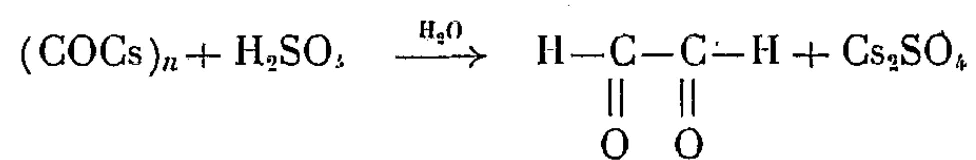
La réaction entre le cæsium et l'oxyde de carbone, découverte en 1938 par Hackspill et Van Alténa ([1]), a été reprise et a déjà fait l'objet d'une Note ([2]) donnant la chaleur mesurée de la réaction


$$\mathrm{nCs + nCO \rightarrow (COCs)}_n.$$

Les premiers auteurs avaient donné $n = 2$, correspondant à la structure



d'après la réaction



qu'ils avaient observée. Le composé obtenu était amorphe, jaune et stable au moins jusqu'à 250°.

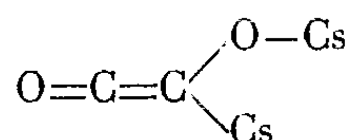
Cependant, durant les mesures de la chaleur de formation, il avait été remarqué qu'un autre produit pouvait se former lorsque le cæsium réagit sur l'oxyde de carbone. Ce second composé est bleu, amorphe, et se décompose brutalement vers 250° pour donner des résines. La formule est aussi $(\mathrm{CO\,Cs})_n$,

([5]) *Z. Anal. Chem.*, 64, 1924, p. 185.

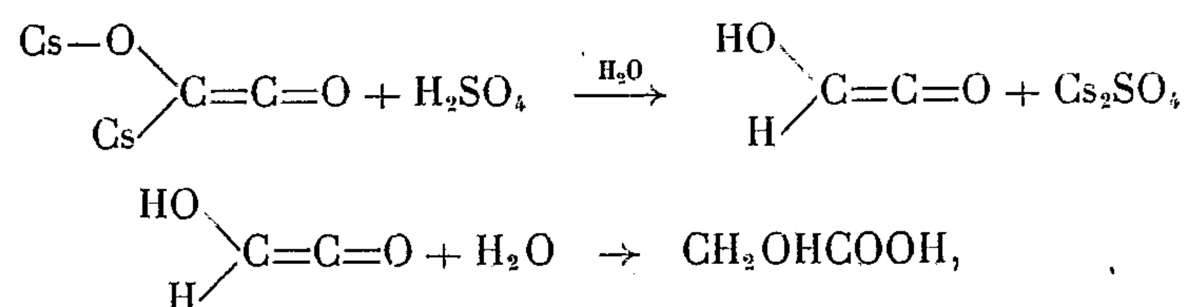
([1]) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1818.

([2]) R. Setton, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1959.

mais sa structure différente :

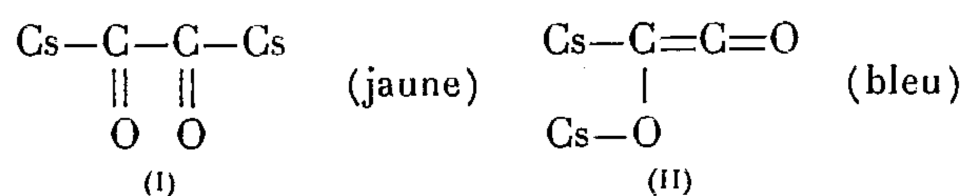


comme on peut le déduire du fait que l'eau acidulée réagit avec le composé bleu pour donner de l'acide glycolique, et non plus du glyoxal ; on peut postuler la suite de réactions suivantes :



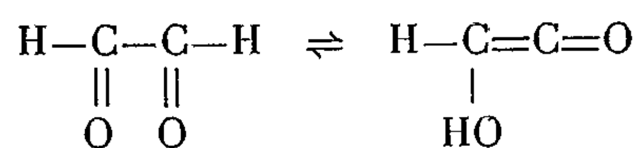
la dernière étant une réaction de fixation d'une molécule d'eau sur un cétène pour donner un acide.

Le cæsium réagit donc avec l'oxyde de carbone pour donner deux composés bien distincts : l'un, jaune, peut être considéré comme le dérivé dicæsique du glyoxal (I), alors que l'autre, bleu, serait le dérivé dicæsique de l'hydroxy-cétène (II).



Ces deux dérivés ne se forment pas en même temps. En effet, lorsque le CO est tout à fait pur, on obtient II exclusivement, alors que I est obtenu lorsque le CO contient des traces d'oxygène. De même il est possible de passer de la forme II à la forme I en la mettant en présence d'un peu d'oxygène tout à fait sec. Cette réaction est d'ailleurs irréversible, et la forme I est la forme stable.

Il est intéressant de rappeler ici le Mémoire de Williams, Symonds, Ekeley et Ronzio ([3]) dans lequel les auteurs montrent que le glyoxal anhydre contiendrait 28 % de son énol, l'hydroxycétène, avec lequel il serait en équilibre



On conçoit mieux ainsi la possibilité de formation des deux formes du composé $(COCs)_2$. Le spectre d'absorption dans l'infrarouge des deux composés a d'ailleurs fait l'objet d'une étude dont les résultats seront donnés ultérieurement.

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1157-1159.

GÉOLOGIE. — *Sur le passage du Lutétien inférieur au Lutétien supérieur dans une partie du Tell algérien méridional.* Note (*) de M. ANDRÉ CAIRE, présentée par M. Paul Fallot.

Dans la région de Mansourah, aucune preuve ne peut être relevée en faveur d'une transgression du Lutétien supérieur à *Ostrea multicostata*. Les surfaces de transgression précédemment signalées sont des surfaces de contact anormal.

Dans la partie du Tell méridional située au Nord de la chaîne du Djebel Mansourah, l'Éocène inférieur et moyen (Éonummulitique tellien) se présente sous plusieurs faciès bien distincts, localisés dans certaines lames de glissement ([1]), dont le matériel provient manifestement de zones paléogéographiques différentes.

Ainsi, les lames caractérisées par le faciès des calcaires à Globigérines, proviendraient de la zone II et de la sous-zone des Écailles intermédiaires de L. Glangeaud ([2]), ([3]). Dans les lames provenant du Tell méridional, l'Éonummulitique, d'un type tout différent, comprend deux termes bien distincts. Le terme inférieur, à dominante calcaire, représente l'ensemble Thanétien à Lutétien inférieur ([4]). Le terme supérieur, assimilé au Lutétien supérieur ([4]), est formé de marnes grises à gris bleu clair, altérées en jaune ou brun, intercalées de bancs de calcaires bleuâtres à patine jaune crème, de lumachelles à *Ostrea multicostata* et Thersitées, et de bancs conglomératiques.

Jusqu'à présent, on admettait que le Lutétien supérieur se trouvait en situation transgressive sur divers termes de la série stratigraphique. C'est ainsi que J. Savornin voyait [([5]), p. 298] les argiles du Lutétien « nettement transgressives » à l'Est de Mansourah, sur la feuille Bordj-Bou-Arréridj. Il indiquait même, à l'Ouest de Mansourah, une très nette discordance du Lutétien supérieur sur plusieurs termes de la série stratigraphique. Or, les limites, souvent approximatives, du Lutétien figuré par cet auteur sur les feuilles au 1/50 000e de Mansourah et Bordj-Bou-Arréridj, représentent souvent des contacts anormaux.

(*) Séance du 31 mai 1954.

([1]) A. CAIRE, *Bull. Soc. Géol. France*, (6), 1, 1951, p. 721; *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, *T. R. Collab.*, fasc. III, 1952, p. 17 et *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1260.

([2]) L. GLANGEAUD, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1732.

([3]) A. CAIRE, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 597. La sous-zone des Écailles intermédiaires doit être désignée par la lettre J et non par le symbole I employé dans cette Note, lignes 7, 12, 23, p. 597; 1, 12, p. 598; 1, 5, p. 599.

([4]) J. FLANDRIN, *Thèse Sc.*, Paris, 1948.

([5]) J. SAVORNIN, *Thèse Sc.*, Lyon, 1920.

J. Flandrin ([1]) note à son tour, dans la même région, l'indépendance du Lutétien supérieur par rapport aux termes antérieurs de la série. Une coupe prise sur la rive gauche de l'oued Messissi [([4]), *fig.* 32, p. 106] montrerait ainsi la superposition directe des marnes à *Ostrea multicostata* sur le Sénonien. Dans ce secteur on observe, en réalité, des esquilles calcaires éocènes dispersées au sein d'une lame de glissement formée de Sénonien et de Lutétien supérieur, et reposant sur le Miocène. Le Lutétien supérieur serait en outre [([4]), p. 116] nettement transgressif, au Nord de la Mechta Sedd Daoud, sur les marnes sénoniennes, et reposerait au voisinage, soit sur les calcaires à silex, soit sur le Lutétien inférieur. Or, l'Éocène de cette région, très disloqué, repose anormalement sur le Sénonien, et lorsque le Lutétien supérieur vient au contact direct du Sénonien, on observe souvent (Ouest du Rass Chenaguir) des copeaux de calcaires yprésiens coincés entre ces deux formations marneuses.

Ainsi, les superpositions qui, pour mes prédécesseurs, démontraient le caractère transgressif du Lutétien supérieur, doivent être interprétés comme des contacts anormaux. Par ailleurs, des levers au 1/20 000[e] m'ont permis d'observer, en dehors des secteurs qui viennent d'être étudiés, le passage du Lutétien inférieur au Lutétien supérieur (un point privilégié pour l'étude de ce passage, se situe sur la feuille Mansourah, entre 638,3/310,8 et 638,6/310,2). Mais je n'ai jamais observé de faciès transgressif ni de discordance angulaire ou cartographique, à la base du Lutétien supérieur. Les conglomérats que j'ai signalés plus haut ne s'observent qu'au sein du Lutétien supérieur et non à la base de cette formation. Leur présence suggère l'hypothèse de déformations, dont témoigne par ailleurs le caractère légèrement subsident du Lutétien supérieur. Ces déformations annoncent le début des plissements pyrénéens, qui ont provoqué l'émersion du Tell algérien méridional de la fin du Lutétien jusqu'au début du Miocène.

GÉOLOGIE. — *Généralisation de la méthode des faciès granulométriques* ([1]). *Évaluation de la dispersion aléatoire.* Note de M. **André Rivière**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La comparaison des courbes canoniques construites sans correction arbitraire de dispersion avec les courbes canoniques théoriques permet : 1° de caractériser par les indices habituels à la fois la répartition granulométrique générale et la répartition granulométrique au voisinage du maximum de fréquence; 2° de chiffrer, indépendamment de toute hypothèse théorique, l'importance de la dispersion.

Dérivée de l'étude des sédiments fins, la méthode des faciès granulométriques ([1]) a pu être utilisée sans difficultés majeures — dans des domaines

([1]) A. Rivière, *Comptes rendus*, 232, 1952, p. 1858.

granulométriques différents — à l'étude d'un certain nombre de problèmes de sédimentation fluviatile ([2]), de sédimentation marine ([3]) et même de ruissellement ([4]), conduisant chaque fois à une interprétation des faits aisée et cohérente.

Des difficultés apparaissent cependant avec ceux des sédiments présentant une dispersion aléatoire accentuée aux extrémités de leur domaine granulométrique, car, alors, les courbes canoniques obtenues s'écartent considérablement des courbes théoriques. J'ai d'abord recherché s'il était possible d'aboutir à une solution en admettant — arbitrairement d'ailleurs — le caractère gaussien de la dispersion aux extrémités, mais cette hypothèse ne suffit pas à lever l'indétermination du problème. En définitive, si l'expérience des chercheurs qui avaient appliqué la méthode à un grand nombre de cas concrets avait montré que la correction empirique de la dispersion ne donnait lieu qu'à des erreurs de peu d'importance sur les indices tant que cette dispersion restait faible, le procédé semblait rester inapplicable aux sédiments dont la granulométrie présentait une dispersion de caractère aléatoire accentué.

Les recherches de J. Blanc ([3]) sur l'évolution granulométrique d'éboulis soumis aux actions marines ont montré l'intérêt pratique de courbes canoniques construites sans aucune correction de dispersion. Le parallélisme approximatif de la partie centrale des courbes correspondant à l'ensemble des échantillons étudiés lui a permis de caractériser le degré d'évolution de chacun d'entre eux par l'ordonnée de l'intersection de l'axe des y avec la prolongation de cette partie centrale, d'ailleurs à peu près rectiligne.

La méthode est pleinement satisfaisante dans le cas étudié par cet auteur, mais la considération de sédiments d'origines variées m'a conduit à une conception plus générale du problème.

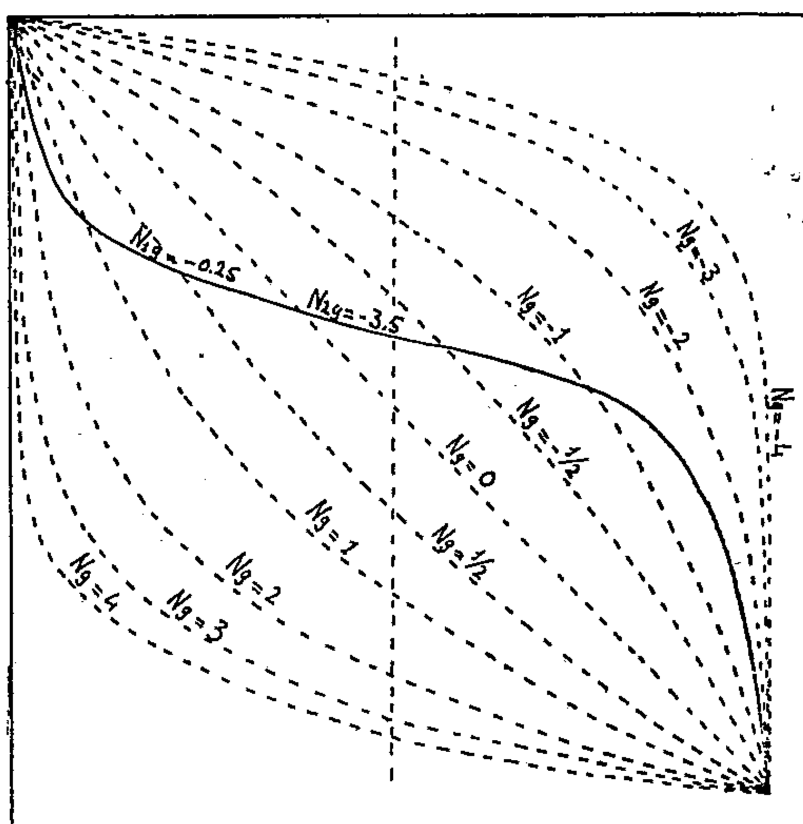
Comme précédemment la courbe granulométrique correspondant à un sédiment déterminé est mise sous forme canonique sans aucune correction et reportée sur un graphique transparent que l'on superpose au graphique des courbes théoriques. On détermine d'abord celle d'entre celles-ci qui, pour un même g aurait la même médiane (elle coupe au même point la parallèle à l'axe des x d'ordonnée 50 %) et l'on obtient ainsi une première valeur de l'indice de faciès $N_1 g$ et par suite de l'indice d'évolution $n_1 = N_1 - 1$. Par translation on détermine ensuite celle des courbes théoriques qui se superpose le mieux à la partie centrale de la courbe réelle (répartition granulométrique analogue dans la partie centrale du domaine granulométrique). On a ainsi une seconde valeur $N_2 g$ de l'indice de faciès et, par suite, une seconde valeur de l'indice

([2]) L. R. LAFOND, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 3, 1953, p. 175.

([3]) J.-J. BLANC, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1436.

([4]) Y. GUILLIEN, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2250.

d'évolution n_2. La valeur absolue de la différence $D = n_2 - n_1$ est d'autant plus grande que la granulométrie présente un caractère d'évolution aléatoire plus marqué.



En *plein*, granulométrie d'un sable de plage (Saint-Aygulf, 1[er] creux). On a $N_1 g = -0{,}25$, $N_2 g = -3{,}5$ et comme $g = 0{,}80$, $N_1 = -312$, $N_2 = -4{,}375$, d'où $n_2 - n_1 = N_2 - N_1 = -4{,}06 = D$ (indice de dispersion). La valeur absolue élevée de D montre que le classement granulométrique du sédiment est essentiellement le fait de l'évolution aléatoire.

L'existence de deux indices d'évolution différents pose le problème d'un choix entre eux. Il était *a priori* assez tentant d'attacher plus d'importance à n_2 qui caractérise mieux la répartition granulométrique dans les régions centrales de la courbe, mais la considération du cas particulier (réel bien qu'assez peu fréquent) d'une granulométrie gaussienne logarithmique conduit à rejeter ce point de vue. Dans ce cas, en effet, la valeur de N_1 reste voisine de zéro et celle de n_1 voisine de -1, ce qui marque bien le caractère logarithmique de la granulométrie, tandis que N_2 et n_2 ne dépendent que du degré de classement au voisinage du mode (acuité de la courbe de fréquence). Remarquons d'ailleurs que dans le cas d'une granulométrie strictement gaussienne logarithmique, on pourrait hésiter entre deux valeurs de N_2 opposées en signe. On retiendra donc les indices granulométriques suivants : $N_1 \times g$ ou indice de faciès; g ou indice de classement; n_1 ou indice d'évolution; $D = n_2 - n_1$ ou indice de dispersion; des valeurs élevées en valeur absolue de D caractérisent les sédiments dont l'évolution granulométrique dépend essentiellement de phénomènes aléatoires.

L'introduction d'un indice de dispersion facile à évaluer permet donc de généraliser la méthode des faciès granulométriques en évitant toute appréciation empirique de la dispersion aléatoire, parfois assez importante pour en interdire l'emploi sous sa forme primitive.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur les formes cristallines observées dans les voiles calcaires formés par cultures bactériennes à partir des vases noires de Villefranche-sur-mer (Alpes-maritimes).* Note de Mlle **Claude Lalou**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une précédente Note ([1]), j'ai pu mettre en évidence la formation par les bactéries du cycle du soufre, dans des cultures en aquarium, d'un voile de carbonate de calcium (caractérisé comme calcite par un diagramme de rayons X). Dans ces aquariums se trouvaient de la vase noire de la baie de Villefranche-sur-mer et de l'eau de mer glucosée à 0,5 %.

Poursuivant cette étude, j'ai procédé à des examens systématiques de ces voiles au microscope, au fur et à mesure de leur formation. Pour cela, chaque fois que le voile était suffisamment cohérent pour être récupéré, j'ai « écumé » la surface de l'aquarium, séché le dépôt ainsi obtenu et monté les plaquettes cristallines en frottis au baume du Canada.

Les observations suivantes ont pu être faites :

1° Le premier voile, formé au bout de 13 jours de culture, était essentiellement constitué par des oxydes de fer. On pouvait y voir, en outre, quelques éléments de la vase, tels que grains de quartz, spicules d'éponge, etc. remontés en surface par les bulles au cours du dégagement gazeux qui précède la formation du voile.

2° Le deuxième voile, recueilli après 22 jours de culture, soit 10 jours après le premier, est essentiellement formé d'éléments cristallins comprenant, d'une part, des plages de petits cristaux de calcite entre lesquels on trouve encore des traces du voile de fer, d'autre part, en grand nombre, des sphérolithes fibreux, le plus souvent coalescents. Ceux-ci montrent, en lumière naturelle, de très nettes zones d'accroissement concentriques et, en lumière polarisée, une très belle croix noire. Le noyau central est souvent opaque. En général, les zones d'accroissement deviennent de plus en plus limpides au fur et à mesure qu'on s'éloigne du centre.

Ces figures sont identiques à celles obtenues par Stolkowski ([2]) par cristallisation chimique (mélange de solutions de CO_3K et de $CaCl_2$) et qu'il a déterminées comme étant des sphérolithes de vatérite.

3° Le troisième voile, recueilli après 24 jours de culture, soit 2 jours après le précédent, est uniquement formé de très beaux sphérolithes coalescents au point de donner à certaines plages une structure polygonale, les sphérolithes s'y gênant les uns les autres et ne pouvant prendre leur forme sphérique : leur surface libre est alors courbe; il y a d'autre

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 603.

([2]) *Ann. Inst. Océanographique*, 26, n° 1, 1951, p. 1-113.

part des sphérolithes libres et très bien formés. Leur dimension approximative varie alors de 0,08 à 0,15 mm.

Dans toutes les expériences en cours, quelles que soient les conditions de culture, nous avons retrouvé ces sphérolithes dans le deuxième ou le troisième voile.

Il est nécessaire de faire des diagrammes de rayons X pour déterminer si ces sphérolithes sont bien de la vatérite, des sphérolithes d'autres formes du calcaire pouvant avoir le même aspect.

Connue dans les formations artificielles, et peut-être dans les régénérations de coquilles, il semble que la présence de ces sphérolithes n'avait pas encore été constatée dans des cultures bactériennes.

OCÉANOGRAPHIE. — *Observations sur l'eau lactescente du lagon de l'île Anaa (Tuamotu).* Note de M. **Gilbert Ranson**, présentée par M. Louis Fage.

Le lagon de l'île Anaa, n'a qu'une vingtaine de mètres de profondeur; son sol est constitué par un sable très blanc, d'origine détritique. Au premier examen, les eaux de ce lagon présentent un caractère très particulier. Elles sont fortement troubles et très blanches comme du lait dilué, même par temps calme. Dans la plupart des autres lagons les eaux côtières, par mer agitée, sont moins blanches et le trouble disparaît rapidement, dès que le vent cesse.

En cristallisoir la précipitation de la matière en suspension dans l'eau du lagon d'Anaa est extrêmement lente. Elle est totale après plusieurs jours seulement. Si l'on ajoute à l'eau, de l'alcool à 90° ou du formol à 10 %, la suspension persiste plusieurs jours comme à l'origine. Il n'y a pas floculation. Ce n'est donc pas de la matière organique, comme je le pensais dès l'abord.

En lavant à l'eau de mer, à l'eau douce, à l'alcool, à l'eau formolée le sable prélevé sur le fond, on obtient toujours la même suspension lactescente qui persiste pendant plusieurs jours.

Mais ce sable est peuplé d'une quantité extraordinaire de *Cardium fragum* (Linné). Les individus vivent côte à côte, très légèrement enfoncés et renferment, entre leurs valves, un très grand nombre de grains de sable blanc. La quantité de mucus sécrété et enrobant tous ces grains de sable apparaît anormale, de même que sa couleur blanchâtre.

Au microscope les « grumeaux » en suspension ne sont pas hyalins, mais présentent une structure particulière avec bâtonnets et grains réfringents. Cet aspect rappelle celui de la substance organique calcifiée des « chambres crayeuses » de la couche interne de la coquille de certaines

Huîtres. Elle présente également les mêmes réactions chimiques. En présence du bleu poirier acétique, des bulles de gaz se dégagent; les grains et bâtonnets se réduisent à de beaucoup plus petits granules très peu réfringents, demeurant à la même place, au sein d'une substance d'apparence « membraneuse », très mince, hyaline, qui se colore très légèrement en violet lie de vin, tandis que les granules ne prennent pas de colorant. La substance en suspension dans l'eau, donnant à celle-ci sa teinte blanche, est donc bien une matière organique calcifiée.

L'évaporation de cette eau, à l'air, donne un résidu blanc, légèrement spongieux, se réduisant facilement en poudre très fine constituée de grains et de bâtonnets. Il reste inchangé sous l'action de l'eau de Javel concentrée, même bouillante, de la soude caustique, de l'eau oxygénée à 100 vol, du permanganate de potasse. Au feu, à 100°, il augmente légèrement de volume. Au four, à 110° pendant 24 h, il devient gris, mais l'aspect au microscope demeure le même et l'action du bleu poirier acétique ne révèle qu'une différence : les deux phases, membraneuse et granuleuse, se colorent fortement en bleu.

Au plus fort grossissement du microscope on ne distingue absolument aucun élément cristallin au sein des deux phases de ces grumeaux. Le résidu d'évaporation, soumis aux rayons X, par M. Sabatier, donne l'image de l'aragonite, avec deux raies de la calcite. M. Sabatier évalue à 20 % la proportion de calcite. Il y a tout lieu de penser qu'il s'agit là d'éléments étrangers, accolés aux grumeaux. La coquille de *Cardium fragum* a donné, aux rayons X, un diagramme d'aragonite pure. Mon hypothèse selon laquelle *Cardium fragum* L. est le Mollusque producteur de cette substance blanche, en suspension dans l'eau du lagon d'Anaa, se trouve ainsi fortement étayée.

D'autres Mollusques lamellibranches vivent aussi dans le sable du lagon; c'est le cas d'*Asaphis tahitensis* Bernardi. Mais ce dernier s'y trouve en très faible quantité. Il n'est pas exclu toutefois qu'il puisse intervenir également dans le phénomène. La question se pose d'ailleurs maintenant de savoir si tous les Lamellibranches vivant enfouis dans le sable ou la vase des côtes, ne produisent pas, à des degrés divers, une excrétion du même ordre, masquée dans les eaux par d'autres sédiments.

Ainsi le manteau de *Cardium fragum*, au contact des grains de sable pénétrant entre les valves, sécrète un mucus à calcaire amorphe comme celui qu'il utilise normalement pour confectionner sa coquille. Ce mucus excrété se transforme, à l'extérieur, en grumeaux à calcaire microcristallin. Des quantités considérables sont rejetées, donnant à l'eau sa couleur lactescente.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la dihydrostreptomycine sur les chloroplastes de prothalles de Fougère cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Marcel Signol**, présentée par M. Roger Heim.

La DSM, aux concentrations égales ou supérieures à 10^{-3} détermine de profondes altérations des chloroplastes différenciés des prothalles de Fougère.

Nous avons récemment montré [1] que la dihydrostreptomycine (DSM) empêche la différenciation des chloroplastes de l'Orge, mais n'agit pas sur les chloroplastes différenciés. Il nous a semblé intéressant d'étudier l'action de la DSM sur les prothalles de Fougère dont les chloroplastes sont constamment différenciés, même dans les cellules en cours de multiplication.

Nous avons travaillé sur des prothalles de *Gymnogramme calomelanos* (Und.) cultivés *in vitro*, à la lumière, selon la technique mise au point par G. Hurel-Py [2] sur un milieu de base [3] additionné ou non de DSM à des concentrations diverses (10^{-4}, 10^{-3}, 5.10^{-3}).

Après 45 jours, on constate que les colonies prothalliennes cultivées en présence de 10^{-4} de DSM ont un aspect sensiblement identique à celui des témoins. A la concentration de 10^{-3} la toxicité de la DSM commence à se manifester : la croissance des prothalles est irrégulière et leur pigmentation plus faible. Enfin, à 5.10^{-3}, l'inhibition de la croissance est considérable : les rares prothalles qui se développent présentent des troubles importants de la chlorophyllogenèse. La base des colonies, au voisinage du milieu, est entièrement incolore, alors que leur sommet n'est que faiblement pigmenté.

Nous avons effectué des observations cytologiques sur des coupes à la paraffine (fixation au Regaud, coloration par l'hématoxyline de Regaud ou par la fuchsine d'Altmann).

L'examen de ces coupes montre que les prothalles témoins ou ceux cultivés en présence de DSM à la concentration de 10^{-4} renferment des chloroplastes ovoïdes contenant chacun plusieurs grains d'amidon. On peut observer des figures de division des plastes par allongement et étranglement. Les chondriosomes sont représentés par des mitochondries granuleuses (*fig.* A). A la concentration de 10^{-3}, l'action de la DSM se manifeste par une réduction de la taille des chloroplastes qui ne possèdent plus qu'un ou deux grains d'amidon rejetés latéralement, donnant souvent à la substance plastidiale l'aspect d'un

---

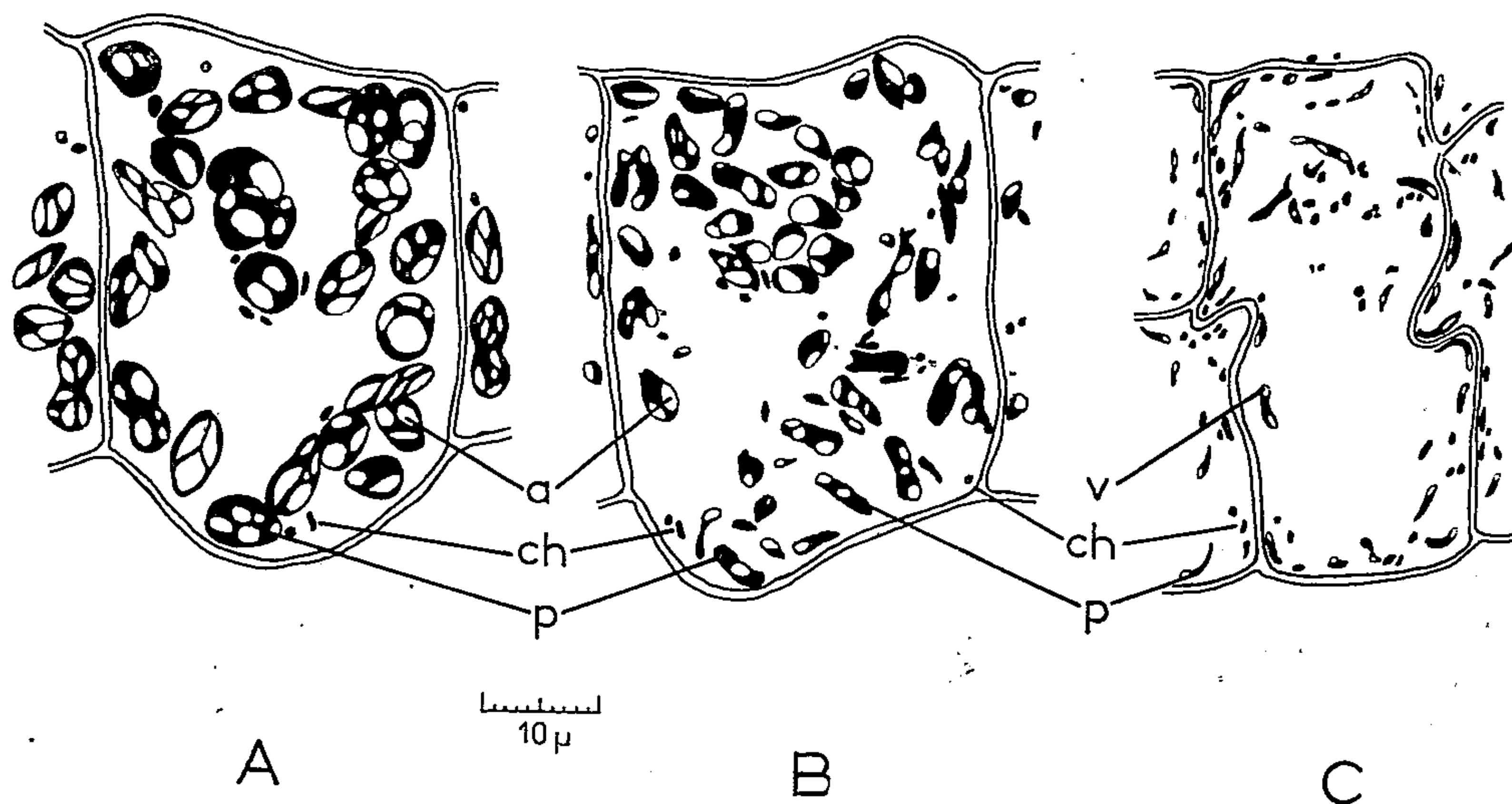
(*) Séance du 9 juin 1954.

(1) M. Signol, *C. R. Soc. Biol.*, 1954 (séance du 10 avril).

(2) G. Hurel-Py, *Rev. Gén. Bot.*, 57, 1950, p. 637.

(3) Composition du milieu de base : solution de Knop diluée de moitié, glucose 2 %, vitamine B_1 10^{-6}, acide indole-acétique 5.10^{-8}, gélose 1 %.

croissant. On observe fréquemment des plastes rubanés présentant des étranglements. Dans ce cas les grains d'amidon sont très réduits et difficilement colorables par l'iode. Les chondriosomes ne semblent pas altérés (*fig.* B).



Modifications des chloroplastes de prothalles de Gymnogramme *induites par la* DSM.

A, cellule d'un prothalle témoin cultivé sur milieu normal : on voit de volumineux chloroplastes renfermant de nombreux grains d'amidon. — B, cellule d'un prothalle cultivé sur milieu de base additionné de DSM à la concentration de 10^{-3} : les chloroplastes sont plus petits, leur forme est irrégulière et ils ne contiennent qu'un ou deux grains d'amidon. — C, cellule d'un prothalle cultivé sur milieu de base additionné de DSM à la concentration de 5.10^{-3} : les plastes ne sont plus chlorophylliens, leur taille est très réduite et ils ne présentent plus que quelques rares vésicules sans amidon. *a* : amidon; *ch* : chondriosomes; *p* : plastes; *v* : vésicules.

Enfin, à 5.10^{-3}, dans les parties incolores des prothalles, on observe une altération très importante des plastes qui se traduit par une diminution considérable de taille. Dans les rares vésicules, très petites, que certains contiennent, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence de l'amidon. La substance plastidiale prend l'aspect de chondriosomes, mais cette régression n'est toutefois pas accompagnée d'une perte de chromaticité comme dans le cas de l'Orge. Les chondriosomes ordinaires ne subissent pas de modification (*fig.* C). Les figures de dégénérescence induites par la DSM sont très différentes de celles que l'on observe chez les prothalles en mauvaises conditions physiologiques [4].

Ces observations permettent de conclure que la DSM, aux concentrations égales ou supérieures à 10^{-3}, détermine des altérations profondes des chloroplastes des prothalles de *Gymnogramme*. Le comportement de ces chloroplastes

(4) E. Gratzy-Wardengg, *Protoplasma*, 14, 1932, p. 52; I. Sossountzov, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 605; G. Hurel-Py, Communication personnelle.

Nous avons d'ailleurs vérifié les assertions de ces auteurs en observant de tels prothalles soit colorés vitalement, soit fixés et colorés selon les techniques indiquées ci-dessus.

à l'égard de la DSM est donc très différent de celui des chloroplastes de l'Orge. D'autre part, dans le cas des Fougères, la chlorophylle ne protège pas les plastes contre l'action de la DSM comme c'est le cas chez les Euglènes ([5]).

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la dissociation des tissus végétaux cultivés* in vitro. Note (*) de Mlle **Colette Paupardin** et M. **Roger Gautheret**, présentée par M. Roger Heim.

La dissociation des colonies tissulaires peut s'opérer spontanément mais la présence d'auxine dans le milieu de culture l'exalte considérablement. Les différents types de tissus d'une même espèce ne se comportent pas de la même manière. Enfin, l'auxine n'agit que discrètement sur la croissance des cellules.

On sait que des tissus de Carotte ou de Topinambour ([1]) cultivés en présence d'auxine produisent des cellules géantes se séparant les unes des autres. Ce phénomène aboutit à une dissociation des explantats qui semble apparentée à la transformation hyperhydrique si fréquente dans les phénomènes cicatriciels. Nous avons précisé ses caractères en réalisant des expériences sur diverses souches tissulaires : souches normale ou accoutumée de Vigne vierge (*Parthenocissus tricuspidata*), souches de Crown-gall ou accoutumée de Vigne.

Des colonies furent cultivées pendant une soixantaine de jours en présence de diverses doses d'acide naphtalène-acétique. On observait alors des cellules prélevées dans les régions dissociées et dans celles demeurées compactes; on mesurait dans chaque cas les dimensions de cinquante d'entre elles et l'on calculait les deux moyennes. Les résultats firent l'objet d'analyses statistiques afin de préciser la validité des moyennes.

Nous avons tout d'abord constaté que la dissociation des tissus peut s'obtenir sans auxine, même lorsque les colonies sont habituellement très compactes (tissus normaux de Vigne vierge), mais elle est exaltée par l'acide naphtalène-acétique. Dans le cas des colonies normales de Vigne vierge les tissus dissociés montrent deux types bien distincts de cellules. Certaines, très nombreuses (76 à 88 %) ont une forme ovoïde; d'autres moins fréquentes (12 à 24 %) ont une forme allongée. Les cellules courtes doivent provenir de la transformation des éléments parenchymateux des régions compactes tandis que les cellules allongées proviendraient des faisceaux conducteurs. L'auxine agit d'une manière significative sur la dimension des cellules parenchymateuses des régions compactes

([5]) H. Dusi, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1795.

(*) Séance du 9 juin 1954.

([1]) R. J. Gautheret, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 13-47.

(*voir* tableau) mais n'influence pas celle des éléments dissociés correspondants (cellules ovoïdes). Dans les colonies accoutumées de Vigne vierge qui sont toujours dissociées, même sans auxine nous n'avons pas trouvé de cellules très allongées ce qui s'explique par le fait que les tissus sur lesquels nous avons travaillé étaient uniquement parenchymateux. Les cellules des parties les plus dissociées des colonies accoutumées sont toujours bien plus petites que les éléments correspondants des colonies normales (*voir* tableau). Leur taille est augmentée par l'auxine.

Action de l'acide naphtalène-acétique sur les dimensions des cellules de tissus cultivés in vitro.

Les dimensions (en μ) correspondent à la moyenne de 50 mesures faites au bout d'environ deux mois de culture. Les valeurs en chiffres gras correspondent à une série de détermination ne comportant pas de différences significatives. Les autres correspondent à des séries de déterminations significatives dans l'ensemble au seuil de 0,01.

Nature du tissu.		Doses d'acide naphtalène-acétique. Témoin.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.	10^{-5}.	3.10^{-5}.
		Parthenocissus tricuspidata.					
Normal	tissu compact.	59 × 75	64 × 81	65 × 80	–	–	–
	tissu dissocié.	**160 × 200**	**133 × 165**	**165 × 205**	**150 × 193**	**150 × 183**	**135 × 206**
Accoutumé. Ce tissu est toujours plus ou moins dissocié quelle que soit la dose d'auxine		75 × 102	–	78 × 97	79 × 103	100 × 123	–
		Vitis vinifera.					
Crown-gall	tissu compact.	50 × 67	–	–	–	–	–
	tissu dissocié.	97 × 115	–	–	–	129 × 157	131 × 137
Accoutumé	tissu compact.	–	83 × 132	–	–	–	–
	tissu dissocié.	88 × 104	95 × 139	99 × 117	85 × 108	90 × 117	–

Les tissus tumoraux de Vigne nous ont fourni dans l'ensemble des résultats assez différents. Dans le cas des tissus accoutumés, la dissociation ne s'accompagne que d'un très léger accroissement de la dimension des cellules, même lorsque le milieu contient de l'auxine. S'il s'agit par contre de tissus de Crown-gall, on constate que les cellules dissociées sont plus volumineuses que les cellules des régions compactes; en outre leur taille augmente sous l'influence de l'auxine.

Trois conclusions essentielles se dégagent de ces résultats : 1° Pour une même espèce, la faculté de dissociation des cellules dépend de la nature du tissu; 2° Les cellules normales, les cellules de Crown-gall et les cellules accoutumées ne se comportent pas de la même manière à l'égard de l'acide naphtalène-acétique; 3° L'auxine agit surtout sur la dissociation des cellules et d'une manière plus discrète sur leur croissance. Cette conclusion

n'est pas en accord avec les résultats de Jablonski et Skoog (²) ce qui n'a rien de surprenant car ces auteurs ont travaillé sur un matériel très différent (moelle de Tabac) du nôtre.

Nos résultats expliquent enfin que les conséquences d'un traitement par une forte dose d'auxine diffèrent selon qu'il s'agit d'un tissu normal ou d'un tissu tumoral. Dans le premier cas la colonie se dissocie entièrement pour donner de véritables cellules géantes incapables de se multiplier et la culture cesse de se développer même si l'on supprime l'auxine. Par contre, la dissociation des cellules tumorales (tissus de Crown-gall ou accoutumés) s'accompagne d'une hypertrophie légère qui peut être compatible avec la prolifération. On voit en somme que seuls les tissus normaux manifestent une transformation hyperhydrique permanente. Dans le cas des tissus tumoraux, celle-ci est généralement discrète et réversible.

BOTANIQUE. — *Transmission des anomalies foliaires et florales chez* Plantago coronopus *L.* Note de M. **Robert Gorenflot**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude comparée de races diploïdes et tétraploïdes de *Plantago coronopus* L. grâce à des cultures parallèles faites sur les descendants d'échantillons normaux récoltés en 1951 dans différentes stations [1] nous a permis de constater l'apparition d'anomalies florales ou foliaires nombreuses et variées.

Voici une série d'expériences ayant conduit à l'isolement d'anomalies foliaires à partir d'un échantillon normal de *Plantago coronopus* L. ssp. *eucoronopus* Pilger var. *Columnæ* (Gouan) Willd. récolté en 1951 sur le littoral d'Alger. En 1952 les individus nés de graines prélevées sur cet échantillon sont normaux. L'autofécondation d'un épi de l'un de ces individus a permis d'obtenir en 1953 une descendance dans laquelle un pied (P.) donnera parmi de nombreux épis une inflorescence bifurquée qui est autofécondée ainsi qu'une inflorescence normale. (La même année des anomalies de ce type apparaissent sur les pieds nés en 1952 et qui jusqu'alors avaient été normaux.) En 1954 la descendance de l'épi normal autofécondé comporte 15 % de pieds avec anomalies foliaires tandis que l'épi bifurqué autofécondé donne 25 % d'anormaux. [En 1954 le pied (P) présente à son tour les mêmes anomalies foliaires accompagnées d'inflorescences bifurquées et d'épis anormaux d'un type encore inconnu dans cette descendance.]

Les rosettes foliaires anormales sont caractérisées par une soudure des limbes et des pétioles se manifestant en général de la cinquième à la huitième

(²) *Physiol. Plantarum*, 7, 1954, p. 16-24.

(¹) R. Gorenflot, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 505.

des feuilles apparues après les cotylédons. Cette soudure intéresse un nombre variable de feuilles (de deux à cinq) et peut être partielle (*p*) ou totale (*t*) (*fig.* 1). Le nouvel organe foliaire ainsi formé peut, s'il est important, entourer au cours de sa croissance les jeunes feuilles normales apparues après lui en formant un cornet plus ou moins évasé. L'enroulement qui en résulte se fait dans un plan horizontal (*fig.* 4), vertical (*fig.* 3) ou oblique (*fig.* 2) à des degrés variables d'un échantillon à l'autre. Le sens de cet enroulement est toujours celui des hélices foliaires de la rosette considérée (enroulement dextre : *fig.* 2; enroulement senestre : *fig.* 1, 3, 4).

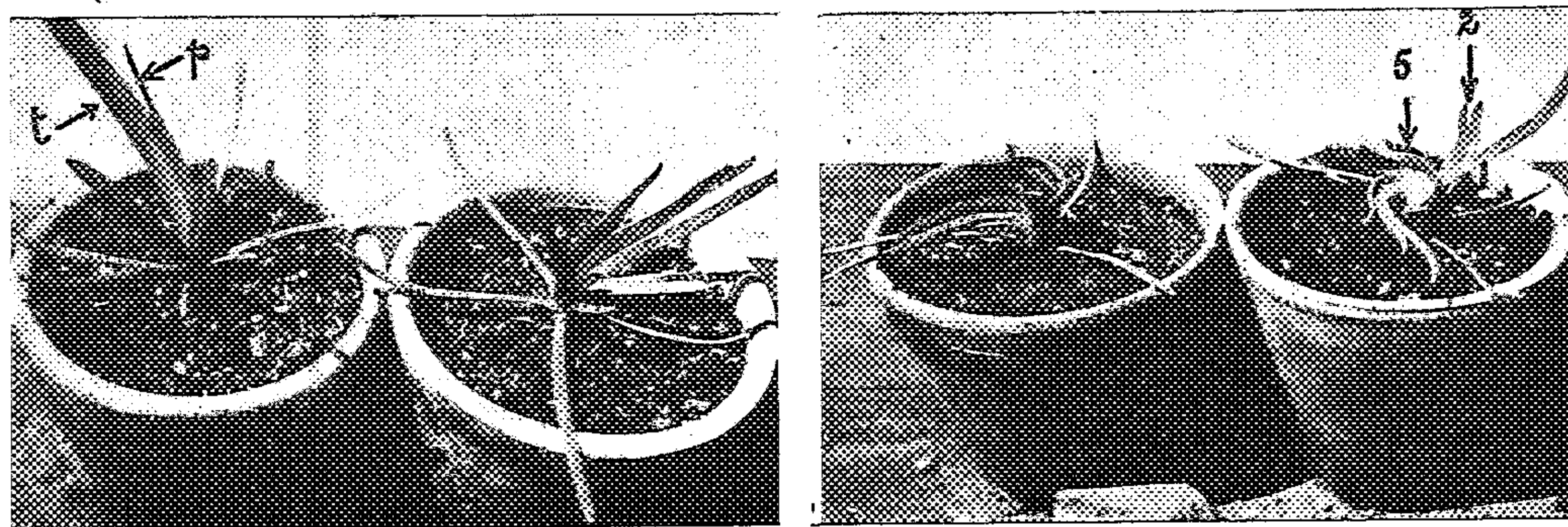


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Anomalies foliaires obtenues à la suite de l'autofécondation d'une inflorescence normale (fig. 1 et 2), d'une influorescence bifurquée (fig. 3 et 4) du pied (P).

Enfin une rosette peut comprendre plusieurs lames foliaires anormales. La figure 4 montre la soudure de deux feuilles (2) puis celle de cinq feuilles (5).

Les formations anormales subsistent aussi longtemps que les feuilles ordinaires quand elles ne sont pas trop importantes. Mais si elles forment un cornet celui-ci se détache sous la poussée des feuilles apparues après lui devenues trop nombreuses et trop importantes. La déchirure commence par le premier limbe de la lame foliaire et la fanaison se fait dans l'ordre d'apparition de ces limbes.

L'étude des anomalies foliaires et florales dans de nombreuses descendances montre qu'elles ont des supports génétiques. Pourtant, dans la nature, les phénotypes anormaux sont très rares. Le caractère épi bifurqué est réalisé dans la population naturelle où a été récolté l'individu qui est à l'origine des pieds dont il a été parlé plus haut mais dans des proportions minimes (un pour plusieurs milliers d'épis normaux). Il semble que la compétition joue là un rôle important alors qu'elle est nulle dans nos cultures ce qui permettrait à des gènes léthaux de se manifester avec parfois une très grande intensité. En effet lorsqu'un pied porte de nombreuses anomalies florales simples ou une anomalie très compliquée, les graines données par ce pied sont, en totalité ou

presque, stériles. La plupart sont blanches, minuscules, sans embryon ni albumen tandis que les très rares normalement constituées n'acquièrent presque jamais le pouvoir germinatif. Il existe ainsi une proportionnalité directe entre la complexité des anomalies florales d'une part et le rapport numérique graines anormales/graines normales d'autre part.

En dehors de toute compétition le milieu extérieur joue également un rôle important dans le degré de la manifestation phénotypique. Après les périodes de froid apparaissent des anomalies florales sur des pieds qui avaient été normaux auparavant et qui ensuite le redeviennent.

D'autres expériences sont en cours pour essayer de préciser le mécanisme génétique de la transmission de ces anomalies.

BOTANIQUE. — *Structure solénostélique de* Polystichum Filix-mas *Roth.*, *à certains niveaux bien définis du rhizome*. Note de M. **Georges Penon**, présentée par M. Roger Heim.

On rencontre chez *Polystichum Filix-mas* Roth. des solénostèles, réalisées toujours à la base des rhizomes qui se différencient sur les pétioles.

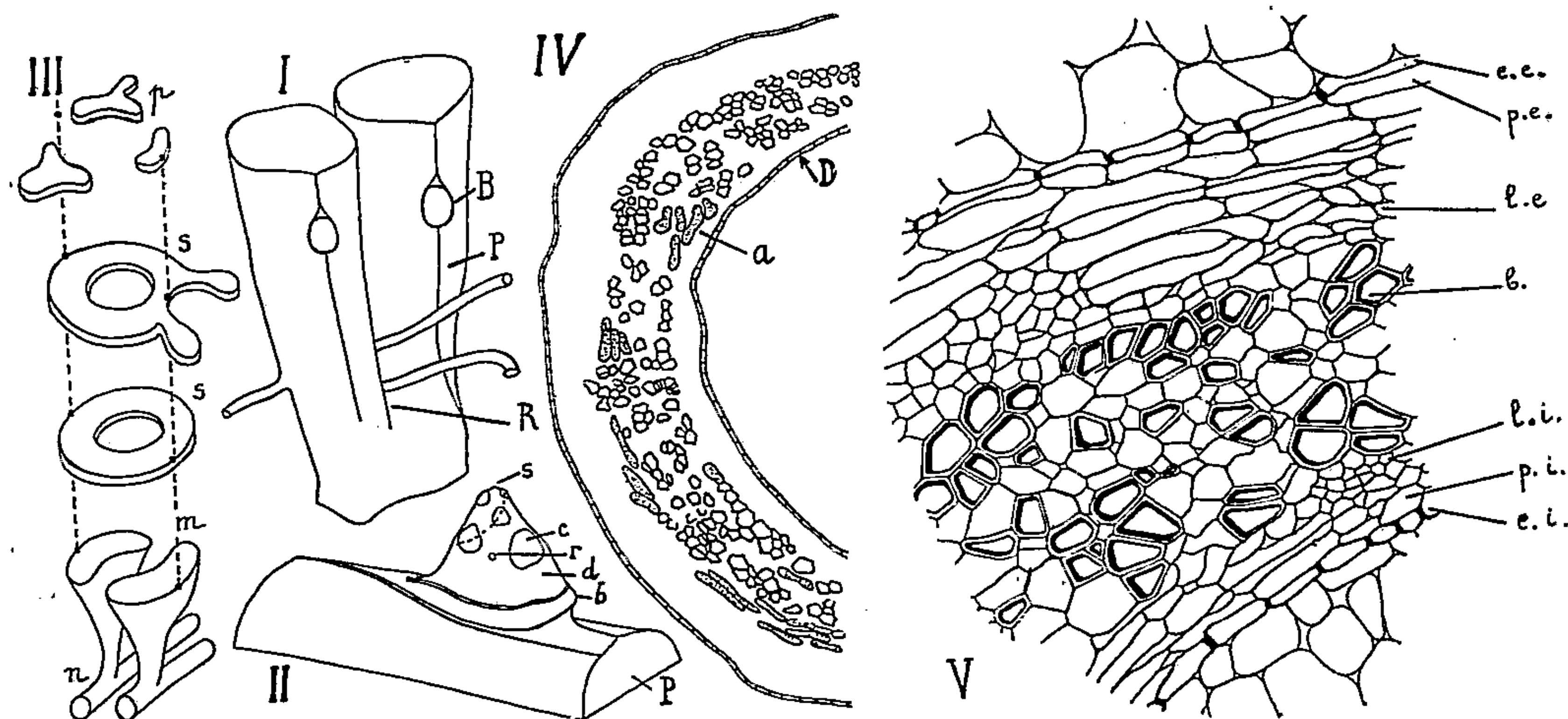
Les *solénostèles* de Gwynne-Vaughan ([1]), appelées *amphiphloic siphonosteles* par Shoute ([2]) et *gamostèles* par Van Tieghem ([3]), se rencontrent sporadiquement chez les Filicinées. Leclerc du Sablon les décrit chez *Pteris aquilina* ([4]) et Bower en signale dans les genres *Gleichenia*, *Metaxya*, *Lophosoria*, *Matonia*, *Dipteris* et *Loxsoma* ([5]). Mais aucune allusion n'est faite à *P. Filix-mas*.

Déjà, au cours d'une étude morphologique sur les parastiques foliaires des rhizomes de cette espèce ([6]), notre attention avait été attirée par la présence d'un anneau vasculaire à la base des bourgeons (développés fréquemment en rhizomes) naissant sur la face *dorsale* des pétioles des feuilles. Van Tieghem avait effectivement noté le cas, mais sans rien dire des particularités de leur vascularisation.

1 *Morphologie externe du rhizome latéral* (*fig.* 1). — Nous appelons *rhizome latéral* un rhizome fixé en (B) sur la face dorsale du pétiole (P) et, le plus souvent, notablement au-dessus du niveau (R) d'insertion de ce dernier; l'échantillon étudié ici appartient à un pétiole géminé avec un autre pétiole (à sa gauche) portant un bourgeon semblable inséré au même niveau.

(1) P. Bertrand, *Les végétaux vasculaires*, Paris, 1947, p. 89.
(2) *Manual of Pteridology*, The Hague, 1938, p. 69.
(3) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 7e série, 3, 1886, p. 277.
(4) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 7e série, 11, 1890, p. 1.
(5) *The Ferns*, Cambridge, 1923, vol. 1; p. 141.
(6) *Rev. Gén. Bot.*, 58, 1951, p. 631.

La base du rhizome latéral (*fig.* 2) est toujours entourée d'un bourrelet saillant (*b*) au-dessus duquel une région dénudée plus ou moins large (*d*) précède les cicatrices foliaires (*c*). Celles-ci portent latéralement et en contre-bas les cicatrices (*r*) de leurs racines. Ces éléments foliaires contigus par juxtaposition sont généralement alignés jusqu'au sommet (S) sur trois parastiques, dextres ou sénestres.



Polystichum Filix-mas. — I : pétioles porteurs de bourgeons latéraux; II : vue grossie du pétiole de droite; III : reconstitution de la course des stèles; IV : schéma d'ensemble des endodermes et des trachées de la solénostèle; V : détails.

L'une des trois parastiques (dextres) de l'échantillon étudié est figurée en traits interrompus.

2. *Structure de la solénostèle.* — C'est au niveau du bourrelet saillant que des sections transversales font apercevoir une *solénostèle typique*. La figure 3 est une reconstitution de la course des stèles où l'on a figuré en perspective les niveaux les plus caractéristiques. Au-dessus de la solénostèle (*s*), après la différenciation de la vascularisation (*r*) des racines, on aboutit à la polystélie banale (*p*). Au-dessous, deux méristèmes (*m*) rejoignent deux des sept stèles (*n*) constituant généralement la vascularisation du pétiole d'insertion. Selon les échantillons, une partie plus ou moins importante des trachées (*a*, *fig.* 4) sont allongées dans le plan de la section. Ce fait n'est pas imputable à l'orientation de la coupe. Quand il y a une quantité notable de trachées ainsi disposées, celles-ci sont groupées en plages qui correspondent, au-dessus et au-dessous du bourrelet, au fractionnement de la solénostèle.

La figure 5 donne le détail d'une portion de solénostèle, localisée en (D) sur la figure 4. Les trachées (*b*) sont plus ou moins isolées et séparées les unes des autres par des éléments cellulaires non lignifiés. Les endodermes externe (e. e.) et interne (e. i.) et les péricycles externe (p. e.) et interne (p. i.) ainsi que les

libers externe (l. e.) et interne (l. i.) ont des éléments cellulaires dont la grande dimension est diversement orientée par rapport à la section, mais sans lien apparent avec l'orientation des trachées.

L'existence de solénostèles à la base des rhizomes de *P. Filix- mas* semble de nature à apporter une contribution pour éclairer leur phyllotaxie, en confirmant les données recueillies déjà dans la région polystélique et aux points végétatifs.

ALGOLOGIE. — *Action de l'acide indol acétique sur l'*Acetabularia mediterranea *Lamour. en culture.* Note de Mlle **Simone Dao**, présentée par M. Roger Heim.

L'acide indol acétique agit comme facteur auxinique sur l'*Acetabularia mediterranea.*

Nous avons précédemment décrit comment l'*Acetabularia mediterranea* Lamour., récolté pendant l'été, effectue son développement complet *en culture* au laboratoire ([1]) et ([2]); nous avons montré de plus que cette Algue était sensible à l'acide indol acétique (A. I. A.) ([1]).

Si l'on place des touffes d'Acétabulaires, aussi semblables que possible, dans de l'eau de mer contenant cet acide à des concentrations échelonnées, on constate une action de la substance, variable suivant les périodes de l'année.

La stabilité des solutions, de courte durée, est particulièrement faible pour les teneurs les plus fortes surtout si l'éclairement atteint ou dépasse 500 lux. Il faut remarquer encore que le pH de l'eau de mer (7,8) reste inchangé, sauf si la concentration est supérieure à 10 mg par litre; il descend alors vers 7,3 (pour 100 mg/l).

L'action de l'A. I. A., très nette, se manifeste de façon sensible après une semaine; les Algues peuvent cependant vivre plusieurs mois en présence de ce corps.

Nous résumons dans le tableau qui suit les conclusions des expériences effectuées à un *faible éclairement* (300 lux) pour la durée normale du jour.

Si nous éclairons plus fortement les plantes, leur croissance devient plus rapide et plus importante, jusqu'à 6-8 cm pour 1100 lux. L'A.I.A. active encore ce phénomène. Dans ce cas, la concentration optimale ne dépasse jamais 10 mg/l car les solutions plus concentrées sont alors très instables; les filaments qui s'y trouvent dégénèrent; mais, quelque temps après, se développent de jeunes pousses très vertes sans doute adaptées à ce milieu.

([1]) Comportement de l'*Acetabularia mediterranea* Lamour en culure, étude de sa croissance. *Diplôme d'Études Supérieures* (sous presse).

([2]) Comportement de l'*Acetabularia mediterranea* Lamour. en culture. Étude de sa croissance. *Rev. Gén. Bot.* (sous presse).

État des Algues.	Concentrations optimales.	Taille des Algues en début d'expérience (mm).	Accroissement maximum en 15 jours (mm) (*).	Nombre maximum de verticilles de poils apparus en 15 jours.	Solutions toxiques (**).
Repos hivernal (janvier)	0	10-15	T. 0 S. 0	T. 0 S. 0	1 cg/l 5 cg/l 1 dg/l
Réveil des plantes (début février)	10 à 100 γ/l	10-15	T. 0 à 0,5 S. 1 à 2	T. 0 S. 0	5 cg/l 1 dg/l
Pleine croissance (février)	1 mg/l	–	T. 0,5 à 1 S. 2 à 3	T. 0 ou 1 S. 2 ou 3	1 dg/l
Pleine croissance (mars)	1 dg/l	15-20	T. 1 à 1,5 S. 4 à 5	T. 1 S. 3 ou 4	Pas de solution toxique
Début de la reproduction (avril)	–	20-30	– –	– –	

(*) T : témoins; S : sujets traités.
(**) Certaines concentrations provoquent la dégénérescence des Algues.

D'après ces résultats, nous pouvons penser que d'une part l'acide indol acétique intervient comme facteur *auxinique* dans la croissance de l'*Acetabularia mediterranea* (concentrations faibles). Mais la réaction d'allongement est lente; joint à l'importance des concentrations nécessaires pour agir sur l'Algue en pleine croissance, ce fait suggère d'autre part un rôle *métabolique* de la substance utilisée.

MYCOLOGIE. — *Sur la croissance de* Podospora anserina *en milieu synthétique*. Note de M. Jean Tavlitzki, présentée par M. Roger Heim.

L'ascomycète *Podospora anserina* peut être cultivé dans un milieu synthétique. Il ne requiert pour sa croissance l'addition ni d'acides aminés ni de vitamines. Des modifications apportées à la constitution de ce milieu provoquent des variations de l'aspect morphologique des cultures.

Les recherches effectuées par Rizet et ses collaborateurs ont montré l'intérêt que présente *P. anserina* pour la Génétique physiologique. Si la génétique de cet organisme est bien connue, il n'en est pas de même de ses caractères biochimiques et il nous a paru intéressant d'en faire l'étude.

Nous avons tout d'abord cherché à définir un milieu de culture de composition connue. En effet *P. anserina* est couramment entretenu au laboratoire sur des milieux complexes (moût de maïs gélosé, crottin de cheval) qui lui permettent d'effectuer l'ensemble de son cycle, mais se prêtent mal à l'analyse de ses besoins nutritifs. L'obtention d'un milieu défini nous a fourni quelques indications quant à ceux-ci et nous a permis de mettre en évidence l'action de certains facteurs sur la morphologie du mycélium de cet ascomycète.

Le milieu auquel nous ont conduit nos expériences a la composition suivante : KH_2PO_4 : 1 g; $MgSO_4$, $7H_2O$: 0,5 g; NaCl : 0,1 g; $CaCl_2$ anh. : 0,1 g; $(NH_4)_2SO_4$: 13,3 g; $MnSO_4$, $4H_2O$: 0,002 g; glucose : 20 g; Bacto-agar Difco : 20 g; H_2O q. s. 1000 cm³. Ce milieu est tamponné à pH 6,0 par du phosphate M/20. Les souches de *P. anserina* [1] prolifèrent sur ce milieu sans qu'il soit nécessaire de l'additionner de vitamines ou d'acides aminés [2]. La croissance s'effectue aussi rapidement que sur maïs. Cependant, contrairement à ce que l'on observe sur ce milieu, le mycélium formé est incolore. De plus, la confrontation de deux souches de signes différents ne conduit pas à la formation de fructifications.

Le milieu défini ci-dessus ne constitue pas pour *P. anserina* un milieu minimum. En effet cet organisme peut proliférer sur des milieux plus simples, mais sa croissance est nettement moins bonne. D'autre part, certaines des simplifications apportées à la composition du milieu ci-dessus produisent des modifications de l'aspect morphologique des cultures obtenues.

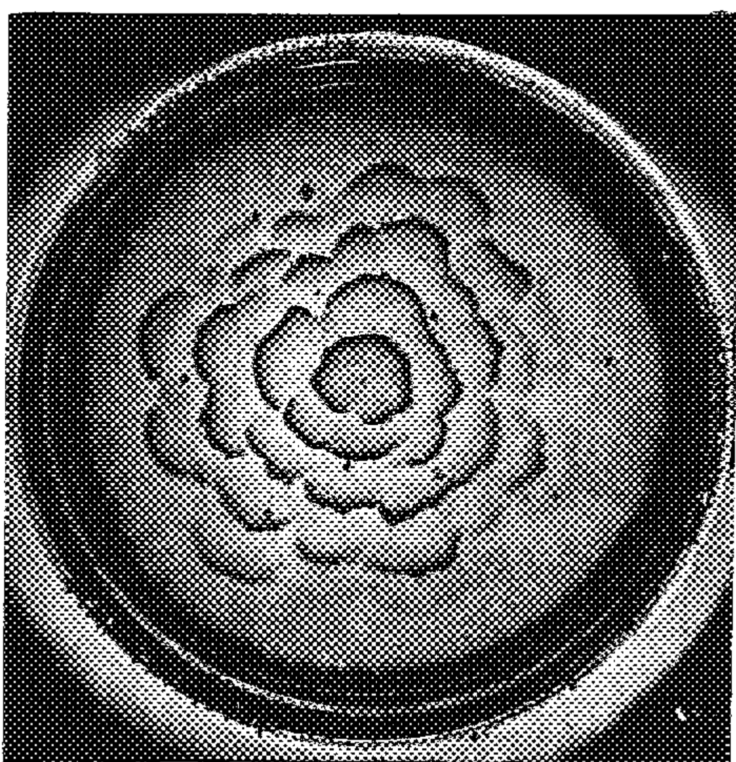


Fig. 1.

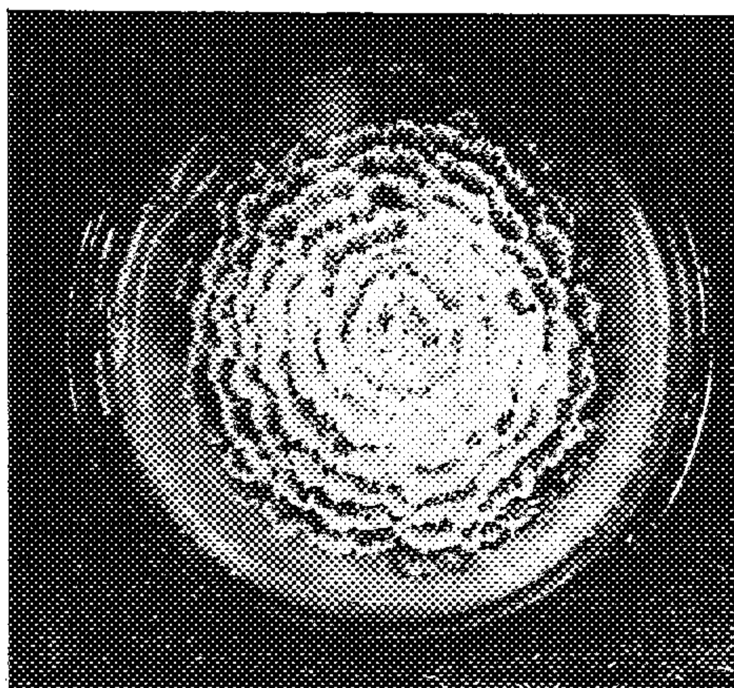


Fig. 2.

A. *Milieux dépourvus de manganèse.* — L'aspect des cultures est radicalement différent selon que le pH de ce milieu est ou non inférieur à 6.

1° Dans ce dernier cas, les cultures sont très petites et leurs filaments courts et très ramifiés semblent se diviser sans s'allonger. Il suffit d'ajouter une goutte d'une solution de manganèse ($MnSO_4$, $4H_2O$: 0,1 g/l) à une telle culture pour voir les extrémités des filaments donner très rapidement naissance à des filaments longs et peu ramifiés qui continuent à croître de cette façon, le reste de la culture gardant son aspect (ce phénomène peut être suivi facilement sous le

(1) Nous utilisons des souches monocaryotes, d'origine monosporique.

(2) Il en est de même en milieu liquide.

microscope). Le manganèse ne peut être remplacé dans cette action ni par le mélange des éléments suivants : bore, cuivre, iode, fer, molybdène et zinc, ni par ceux-ci pris isolément.

2° Lorsque le pH est égal ou supérieur à 6, les cultures présentent l'aspect de la figure 1, l'addition d'extrait de levure (Yeast extract Difco) leur donnant l'aspect de la figure 2 (cultures de 10 jours). Les différentes « vagues » dont ces cultures sont formées sont constituées par la confluence de houppes filamenteuses provenant de quelques filaments qui continuent à croître alors que les autres (la plus grande part) sont arrêtés. L'extrait de levure semble avoir pour effet d'augmenter le nombre de filaments capables de continuer à proliférer. Il a, de plus, une action manifeste sur la formation de pigment. La thiamine a la même action que l'extrait de levure. Elle ne peut être remplacée par aucune des substances suivantes : inositol, biotine, pyridoxine, pantothénate de Ca.

Ce phénomène de zonation peut être obtenu à partir de filaments prélevés sur maïs et ensemencés individuellement. Il se produit ausi bien à l'obscurité que dans des conditions d'éclairement continu.

B. *Milieux contenant du manganèse.* — Lorsque le pH de ces milieux est égal à 6, la croissance est continue et abondante. Pour des pH inférieurs à 6, on voit apparaître des cultures zonées qui ne diffèrent de celles que nous venons de décrire que par le fait que les zones sont plus larges et moins serrées.

C. *Milieux dépourvus de glucose.* — Sur de tels milieux, les filaments sont longs et peu ramifiés, et la vitesse de leur croissance est sensiblement la même que sur maïs. La culture est très pauvre et l'addition de Mn est sans effet. Lorsque les filaments sont repiqués sur milieu glucosé dépourvu de Mn, ils prennent l'aspect que nous avons décrit ci-dessus (A_1). Corrélativement, des filaments prélevés sur milieu glucosé, dépourvus de Mn et repiqués sur milieu sans glucose, reprennent l'aspect caractéristique des cultures sur ce milieu.

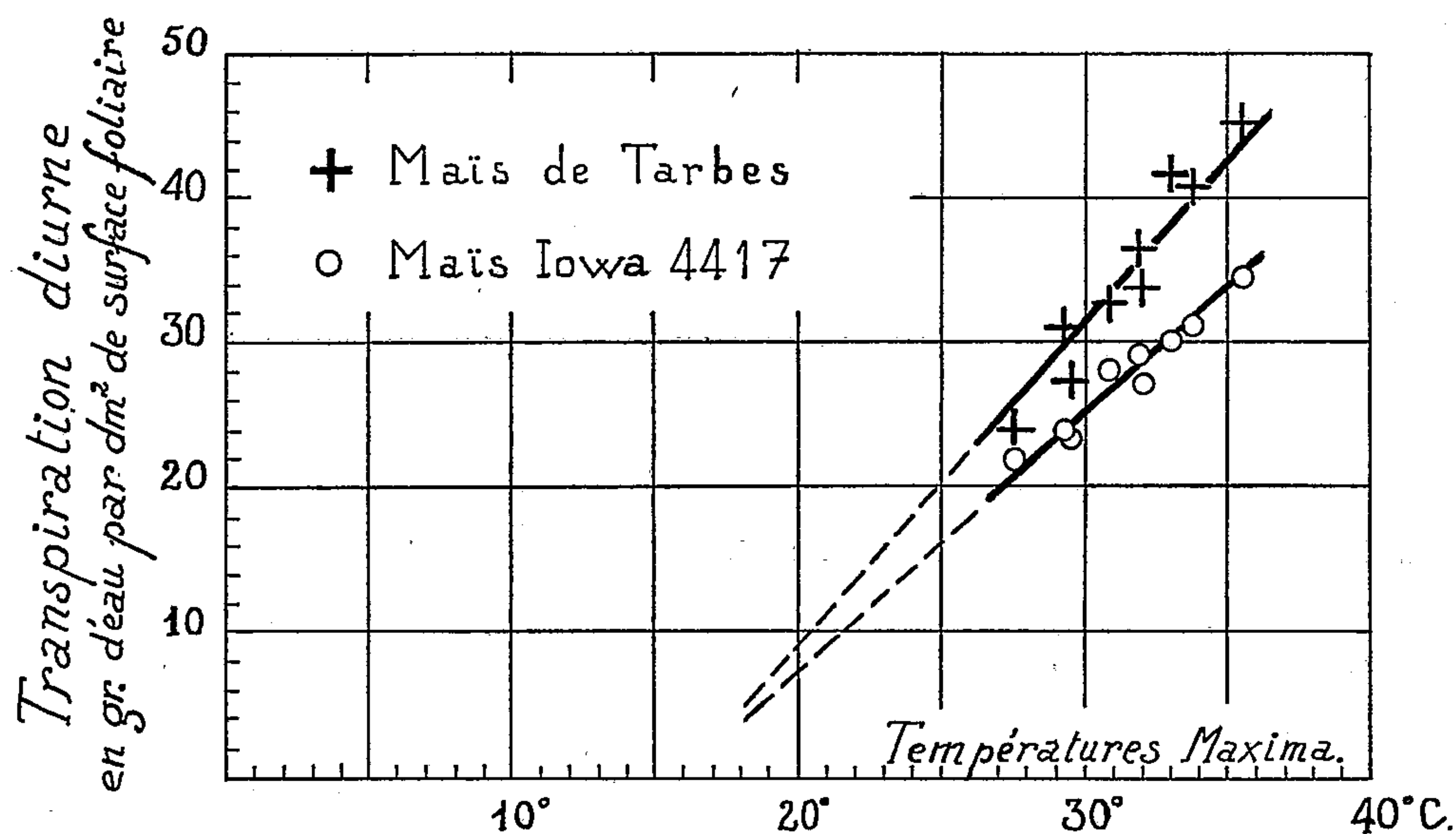
Il semble que le glucose possède une action inhibitrice sur la croissance de *P. anserina* et que cette action, levée par le Mn, soit en relation avec le pH du milieu.

BIOCLIMATOLOGIE AGRICOLE. — *Action de la température sur la transpiration du Maïs : influence variétale.* Note de M. **Marcelin Godard**, présentée par M. Albert Demolon.

L'action de la température sur la transpiration de différentes « variétés » de Maïs à l'époque de la floraison a été étudiée en 1953 (Station de Bioclimatologie agricole de Montpellier, Institut National de la Recherche agronomique) sur une population du Sud-Ouest, *Maïs de Tarbes* et sur un hybride, *Iowa* 4417, ce dernier tardif et à plus grand développement. Les plantes étaient cultivées

en vases de végétation à raison d'une plante par pot. Par pesée était déterminée la masse d'eau transpirée entre 6 et 17 h T. U. qui représente la majeure partie de l'eau émise pendant la journée. Des mesures de surface foliaire permettaient d'en déduire le poids d'eau perdu par unité de surface, c'est-à-dire, le taux de transpiration ou intensité transpiratoire diurne. Enfin, l'humidité des vases était maintenue constante par fréquentes adjonctions d'eau.

Le *rayonnement solaire*, la *température* et le *pouvoir évaporant* de l'air, ce dernier facteur tenant compte à la fois du déficit de saturation et de la turbulence atmosphérique, ont une part prépondérante dans les phénomènes transpiratoires. Pour étudier spécialement l'action propre de la température, on s'est limité aux journées où les deux autres facteurs ont présenté des valeurs identiques. En conséquence pour tenir compte tout d'abord de l'influence du rayonnement, on a retenu uniquement les journées claires à très peu nuageuses. En juin-juillet, le rayonnement global reçu entre 6 et 17 h pendant ces journées est resté peu variable et voisin de 640 cal-g. Parmi ces journées on a choisi ensuite celles durant lesquelles le pouvoir évaporant de l'air mesuré entre 6 et 17 h à l'évaporomètre de Piche placé sous l'abri météorologique classique était compris entre 4 et 6 mm. Pour de telles journées, les variations de l'intensité transpiratoire d'un jour à l'autre sont donc dues principalement à la seule action de la température. Comme test de la température moyenne diurne de l'air entre 6 et 17 h on a pris la température maximum relevée sous l'abri météorologique; par journée claire, il existe d'ailleurs une corrélation élevée entre ces deux données.



Le graphique montre comment varie l'intensité transpiratoire journalière en fonction de la température, à pouvoir évaporant et à intensité du rayonnement

constants. Dans les deux cas, la relation obtenue est linéaire. Les droites convergent vers un point d'abscisse voisine de 16° C, montrant ainsi que pendant les journées où le maximum thermique n'atteint pas cette valeur les phénomènes transpiratoires doivent être très fortement réduits (1).

En raison des différences de précocité, la comparaison des intensités transpiratoires des deux variétés pour une même journée ne correspond pas évidemment à des plantes à un stade phénologique identique. Pour la variété *Iowa* par exemple, l'étude porte sur une période débutant vingt jours avant la floraison mâle et se terminant un peu après l'époque de sortie des stigmates. Cependant l'alignement des points journaliers correspondants traduit une influence faible du stade phénologique, tout au moins à cette époque de la vie de la plante. Les faits sont analogues pour le *Maïs de Tarbes*. Le groupement des points sur deux droites distinctes doit donc être attribué à une influence variétale.

L'inégale inclinaison des droites caractérise les différences de comportement des deux variétés. Si la température est peu élevée, elles sont faibles mais elles s'accusent rapidement quand la température s'élève. C'est ainsi qu'une hausse du maximum thermique de 8° C a suffi à faire sensiblement doubler l'écart entre les intensités transpiratoires des deux variétés. L'influence variétale apparaît donc d'autant plus accusée que les conditions écologiques sont plus sévères.

La *masse totale d'eau* perdue par une plante est évidemment égale au produit de l'intensité transpiratoire par la surface foliaire. A cet égard, *Iowa* présente un plus grand développement foliaire que le *Maïs de Tarbes* mais en raison de son taux de transpiration plus réduit, le total de l'eau perdue par l'hybride n'augmente pas dans la même proportion. Ainsi, le 8 juillet ($t_{max} = 35°,4$) la perte en eau totale des deux variétés est restée sensiblement la même alors que la surface foliaire de l'hybride atteint déjà 135 % de celle du *Maïs de Tarbes*. De même le 15 juillet, au moment de son plein développement, le feuillage de la variété *Iowa* atteint 175 % de celui afférent au *Maïs de Tarbes* alors que la quantité d'eau perdue est seulement de 140 %.

Ainsi malgré son plus grand développement, l'hybride tend donc à ménager en partie les réserves d'eau du sol mais, en outre, celles-ci sont mieux utilisées. Pour la phase de développement étudiée, en effet, l'élaboration de la même quantité de matière sèche a correspondu à une économie d'eau de 15 % pour la variété *Iowa* par rapport à la variété tarbaise. Du point de vue agronomique, ces résultats pourraient expliquer pourquoi les hybrides doubles sont donnés généralement comme plus résistants à la sécheresse que les populations de même précocité utilisées depuis longtemps dans le Sud-Ouest de la France.

---

(1) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 850.

PÉDOLOGIE. — *De l'influence des conditions d'humidité des sols en place sur leurs propriétés magnétiques.* Note de M. **Eugène Le Borgne**, présentée par M. Charles Maurain.

La susceptibilité magnétique de l'horizon humifère supérieur est, en général, nettement plus faible dans les sols humides que dans les sols secs voisins. L'influence de l'humidité peut s'expliquer par le lessivage du fer après réduction dans l'horizon humifère.

La susceptibilité magnétique du sol est, en général, nettement supérieure à celle de la roche-mère sous-jacente; variable d'un sol à l'autre, la susceptibilité massique peut atteindre 2×10^{-3} u. e. m. dans certains sols alors qu'elle est seulement de l'ordre de 10^{-3} u. e. m. pour la roche-mère correspondante (1). Cette propriété se manifeste particulièrement dans l'horizon humifère supérieur et la susceptibilité maxima appartient à la fraction fine de cet horizon (2), à l'exception de quelques cas localisés où le sol s'est formé sur des sables contenant des minéraux magnétiques. Sous cette dernière réserve, le comportement du sol au point de vue magnétique semble assez indépendant de la nature minéralogique de la roche-mère, par contre les observations faites sur le terrain permettent de constater que la susceptibilité est souvent faible dans les sols humides.

Pour étudier l'influence de l'humidité dans le milieu naturel, des séries d'échantillons ont été prélevées en des points voisins, en tenant compte de la situation topographique et des indications fournies par la végétation. Les mesures, effectuées avec l'appareil à induction de E. Thellier (3) sur des masses de 200 g de terre, séchée à l'air et passée au tamis de 2 mm, montrent que la susceptibilité est généralement peu importante dans les zones humides et nettement plus faible que dans les zones sèches voisines. C'est ainsi que sur des terrains d'humidité variable, en pente douce, les susceptibilités massiques, X, évaluées en 10^{-6} u. e. m., se présentent le plus souvent de la manière ci-après (*voir* tableau).

Signalons que cette différence de susceptibilité entre les sols humides et les sols secs voisins ne correspond pas à une différence dans la composition granulométrique : soumis à l'analyse mécanique, les échantillons d'une même série présentent des compositions voisines. On doit noter également que, la fraction fine de la couche superficielle étant la plus magnétique, l'entraînement des particules fines par les eaux de ruissellement tendrait à diminuer la susceptibilité sur les pentes et à l'augmenter

(1) E. Le Borgne, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1042.
(2) S. Hénin et E. Le Borgne, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 736.
(3) E. Thellier, *Thèse*, *Fac. Sciences*, Paris, 1938.

dans les bas-fonds. L'analyse mécanique permet d'ailleurs de déceler des cas où l'influence de l'humidité est masquée par des effets d'érosion qui sont parfois appréciables sur les pentes labourées.

Château-Gaillard, Pontivy (Morbihan) :

Situation......	Bas-fond très humide.	Bas de pente humide.	Mi-pente.	Haut de pente.
X.............	12	26	116	112

Kerfourn (Morbihan) :

Situation......	Bas-fond très humide.	Bas de pente.	Dans la pente.	Dans la pente.	Haut de pente.
X.............	24	576	856	866	776

Gléné (Saône-et-Loire) :

Situation......	Bas de pente humide.	Dans la pente.	Dans la pente.	Dans la pente.	Haut de pente.
X.............	24	160	590	240	268

L'évolution du fer dans le sol est liée à des phénomènes d'oxydoréduction qui dépendent eux-mêmes des fermentations des matières organiques. En activant ces fermentations par l'addition d'une solution sucrée, suivant la méthode mise au point par S. Hénin et R. Bétrémieux pour étudier la réduction et la migration du fer ([4]), on peut modifier les propriétés magnétiques du sol dans des délais relativement courts. Lorsque l'addition de la solution sucrée n'est pas accompagnée d'un lessivage notable, elle permet d'augmenter la susceptibilité, ainsi que l'ont montré des essais sur un sol en place, peu magnétique, réalisés par le Laboratoire des Sols du Centre National de Recherches Agronomiques. Mais si le lessivage est intense, une fraction importante du fer est entraînée, après réduction au cours de la fermentation, et la susceptibilité, au lieu d'augmenter, tend à diminuer : la percolation quotidienne de 20 cm^3 d'une solution contenant 20 g de glucose, 1 g d'urée, 1 g de sulfate d'ammonium par litre sur un mélange de terre très magnétique et de sable siliceux (133 g de terre pour 266 g de sable) a provoqué une diminution de 20 % de la susceptibilité au bout de 10 semaines de traitement.

Les résultats de ces expériences confirment l'explication donnée précédemment sur la localisation des propriétés magnétiques du sol dans l'horizon humifère supérieur et permettent de comprendre pourquoi les sols très humides ont généralement des propriétés magnétiques peu marquées. Les conditions d'évolution du sol influant sur sa susceptibilité magnétique, la détermination de celle-ci peut apporter des renseignements utiles aux pédologues.

([4]) S. Hénin et R. Bétrémieux, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1393.

ANATOMIE COMPARÉE. — *La signification des mouvements de l'os maxillaire chez les Vipéridés lors de la morsure.* Note de M. **Jean Anthony**, présentée par M. Louis Fage.

Au moment de la morsure le palais des Vipéridés est soumis à un déplacement de grande amplitude, le portant d'arrière en avant, sous l'action des muscles sphéno-ptérygoïdiens et post-orbito-ptérygoïdiens. Dans ce déplacement l'os maxillaire, retenu vers l'avant par ses connexions, bascule sagittalement autour de l'articulation maxillo-préfrontale, entraînant avec lui le crochet venimeux; pratiquement horizontal à l'état de repos, celui-ci se redresse jusqu'à la verticalité et se trouve alors en position d'attaque.

De manière habituelle on interprète ce mouvement comme un perfectionnement dans le mécanisme de la morsure. En réalité, l'étude d'une série de 150 serpents appartenant aux familles des Boïdés, des Aglyphes, des Opisthoglyphes, des Protéroglyphes et des Vipéridés nous a conduit à une opinion plus nuancée. Deux grandes voies évolutives se partagent les Serpents dès qu'apparaissent les premiers signes de la spécialisation venimeuse. Par les modifications anatomiques enregistrées à leurs divers échelons, elles manifestent un parallélisme souvent remarquable, se traduisant aux stades les plus élevés par la possession en commun des propriétés suivantes : raccourcissement extrême du maxillaire et allongement corrélatif de l'os transverse; individualisation d'une glande venimeuse et d'un conduit excréteur unique; acquisition d'un crochet canaliculé assurant l'*injection* du venin; élimination des dents maxillaires non venimeuses; différenciation, à partir du muscle temporal antérieur, d'un dispositif comprimant la glande venimeuse lors de la morsure. Mais, toujours, les deux voies se distinguent foncièrement par le point d'implantation du crochet venimeux sur le maxillaire.

La localisation du crochet se fait en regard ou à proximité immédiate des deux piliers mécaniques par lesquels le maxillaire se raccorde au crâne de façon constante. L'un des piliers, antérieur, est représenté par l'os préfrontal; l'autre, postérieur, par l'os transverse. Le pilier antérieur se branche verticalement sur le maxillaire. Il oppose par conséquent une résistance maxima aux pressions qui peuvent s'exercer sur lui de bas en haut. Le pilier postérieur par contre, horizontalement appliqué sur l'extrémité postérieure du maxillaire, ou même articulé bout à bout avec elle dans certains cas (Protéroglyphes), n'offre qu'une résistance médiocre dans les mêmes conditions.

Dans l'une des deux voies évolutives, que nous appelons la voie *proté-*

rodonte, et dont les Serpents protéroglyphes occupent le premier rang hiérarchique, le crochet se développe sous le point d'appui antérieur. Le palais ne présente qu'une faible mobilité. Dans l'autre voie évolutive, que nous appelons la *voie opisthodonte*, c'est le point d'appui postérieur qui est mis à profit comme on le voit sur les Opisthoglyphes et les Vipéridés.

C'est aussi dans cette seconde éventualité que le maxillaire, lorsqu'il atteint son degré ultime de raccourcissement (Vipéridés), devient capable de rotation sagittale sous la poussée du reste du palais, qui lui est transmise par l'os transverse. Or si l'on observe avec attention les déplacements corrélatifs du crochet sur les représentants de la voie opisthodonte, on constate qu'après avoir effectué sa rotation, il vient se placer exactement sous l'articulation maxillo-préfrontale. Pour lui, *le passage de la position de repos à la position d'attaque se traduit mécaniquement par une substitution du point d'appui antérieur au point postérieur.*

Il est à remarquer d'autre part que d'une manière générale dans la voie opisthodonte, lorsque les crochets dépassent notablement la taille des dents non venimeuses, ils se rabattent vers l'arrière et tendent alors à prendre une orientation voisine de l'horizontalité (*Macrospisthodon*, *Liophis*, *Simotes*, *Heterodon*, *Xenodon*, *Tomodon*). Ce changement de direction, sans lequel la fermeture de la bouche ne saurait s'effectuer, a le grand inconvénient de rendre les crochets difficilement utilisables. Ils deviendraient même complètement inoffensifs sur les Vipéridés, chez lesquels ils se recourbent vers le haut dans leur position de repos, si à leur énorme croissance allométrique ne s'adjoignait un phénomène de compensation leur restituant leur rôle dans la fonction venimeuse. Telle est précisément, à notre avis, la signification de la mobilité du maxillaire autour de l'articulation maxillo-préfrontale.

En résumé : 1° les Vipéridés disposent, au moment de l'attaque, du même point d'appui que les Protéroglyphes pour leur crochet venimeux. On constate de la sorte une *tendance générale à l'utilisation du point maxillo-préfrontal, de loin le plus robuste*, que cette tendance se réalise d'emblée par simple ajustement du crochet à ce pilier mécanique (voie protérodonte) ou qu'elle emprunte le détour d'une longue évolution amenant la mobilisation du maxillaire; 2° le mouvement de rotation sagittale du maxillaire correspond à un progrès anatomique en ce sens qu'il substitue le point d'appui maxillo-préfrontal au point d'appui maxillo-transverse.

Mais il apparaît en même temps comme un phénomène compensateur de la croissance allométrique des crochets, phénomène indispensable à leur fonctionnement dans les formes les plus spécialisées de la voie opisthodonte.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Respiration de l'ovocyte au cours de sa croissance.* Note de M. **Pierre-H. Gonse**, présentée par M. Louis Fage.

La respiration des ovocytes de *Phascolosoma vulgare* a été étudiée par la technique du microludion. La respiration est variable, ces variations sont en rapport étroit avec des modifications de l'aspect cytologique et de la vitesse de croissance.

Dans une Note précédente (1) nous avons rendu compte de résultats concernant la vitesse de croissance et la variation du nombre de nucléoles dans l'ovocyte de *Phascolosoma vulgare*. L'étude cytophysiologique de cette ovogenèse s'est poursuivie et nous avons obtenu, entre autres, des données concernant l'évolution de la respiration au cours de la croissance. Cette étude a été effectuée sur les diverses tailles d'ovocytes cœlomiques (35 à 165 μ de diamètre), elle couvre pratiquement toute la croissance de ces cellules. Les ovocytes ovariens, en effet, ne diffèrent pas sensiblement des plus petits ovocytes que l'on rencontre en amas dans le cœlome.

La technique utilisée est celle du microludion (2). Le thermostat assure une régulation thermique à 0°,003 près. Les ludions sont du type décrit par Zeuthen [(3), *fig.* 1, à droite)]. Ceux que nous utilisons ont un volume d'air allant de 0,5 à 1,2 μl. Ces ludions testés à vide (eau de mer stérile) deviennent graduellement plus lourds, leur pression d'équilibration varie en conséquence dans le sens d'une respiration apparente. Cette évolution à vide (Background) est bien reproductible au delà de la première heure d'expérience et de l'ordre de 0,5 à 0,7 mm/h. Au cours des expériences avec des ovocytes, qui durent de 3 à 4 h, on ne tient pas compte, pour le calcul de la respiration, des résultats de la première heure. Pendant les heures qui suivent on soustrait l'évolution à vide du ludion considéré. On met en expérience un nombre d'ovocytes suffisant pour obtenir des variations de la pression d'équilibration de l'ordre de 20 à 30 mm/h.

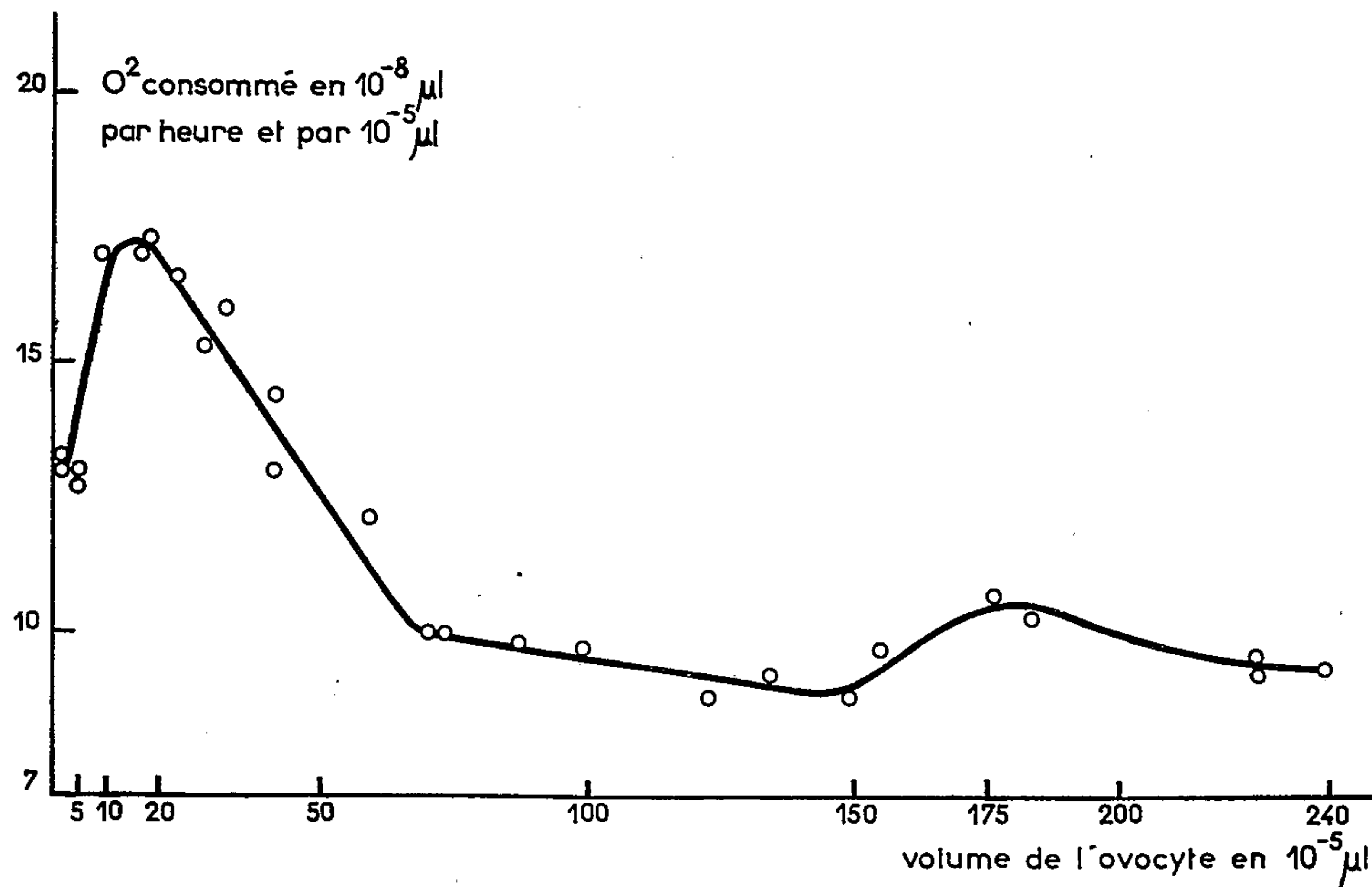
Dans le type de ludion adopté, les cellules reposent sur la bulle d'air. Les ovocytes jeunes sont assez souvent endommagés par le contact du ménisque mais dans certaines expériences avec des ludions très étroits on a pu éliminer cet effet presque entièrement. Lorsque les cellules reposent sur le fond du ludion la respiration est atténuée; ceci est particulièrement net pour les petits ovocytes dont ont doit mettre un nombre élevé en expérience. Toutes ces expériences sont faites dans le plasma de l'animal même dont proviennent les ovo-

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 528.

(2) H. Holter et K. Linderstrom-Lang, *C. R.*, *Lab. Carlsberg série chim.*, 24, 1943, p. 334.

(3) *Amer. Naturalist*, 83, 1949, p. 303.

cytes. Ce plasma a été testé; il n'a pas d'évolution propre. La température est de 18°. La solution d'équilibration (Flotation Medium) est 0,55 M (ClNa et Na OH 1/20 N), on y ajoute un détergent stable aux pH alcalins.



Les cellules sont préparées de la manière suivante :

On recueille le contenu cœlomique d'une femelle. Après une première décantation on centrifuge le surnageant (3 500 tours, 15 mn). Le plasma clair (0,5 à 1 ml par animal) est recueilli et on dispose des gouttes de celui-ci sur des lames creuses. On ajoute à l'une de celles-ci une goutte provenant du fond de décantation. Sous le microscope (gross. 70) on prélève avec une pipette freinante (Braking pipette) des ovocytes approchant de la taille désirée. Ils sont rassemblés dans une goutte de plasma pur puis transférés de lame en lame et retriés jusqu'à élimination des érythrocytes, amœbocytes, etc. et des ovocytes qui s'écartent du type voulu. Les ovocytes sont alors comptés, une partie est mesurée (gross. 300) puis ils sont transférés dans un ludion préalablement rempli de plasma. La bulle d'air est ensuite placée et ajustée au volume désiré. Après l'expérience les cellules sont sorties, recomptées et on vérifie leur état. Les points de la courbe ne concernent que les expériences après lesquelles les ovocytes ont été reconnus en bon état.

Les causes d'erreurs inhérentes à la technique du microludion ont été réduites dans la mesure du possible. Les erreurs sur la numération des ovocytes et leur mesure sont plus importantes. Chaque expérience a été faite avec un lot d'ovocytes dont les diamètres s'étalent sur une dizaine de microns en général. Pour définir chacun de ces lots on a pris la moyenne des diamètres. L'erreur globale peut être estimée de l'ordre de 5 %.

Le diagramme indique la valeur absolue de la respiration par unité de volume (10^{-5} µl) en fonction du volume total de la cellule. La phase ascendante

correspond au développement du chondriome et à une intense activité nucléolaire, des polysaccharides apparaissent à ce stade. On peut déceler des réserves lipidiques immédiatement après le maximum de respiration (volume 20). Elles s'accroissent par la suite graduellement. L'ovocyte possède une symétrie radiaire jusqu'au volume 175, c'est alors qu'apparaissent en grand nombre des plaquettes vitellines qui sont polarisées et groupées en croissant d'un côté du noyau; l'ovocyte acquiert une symétrie axiale. Les dernières valeurs données (volume 230) correspondent à des ovocytes cœlomiques n'ayant pas encore effectué leur maturation.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Métabolisme des phosphates chez le phasme* Dixipus Morosus *après ablation des* Corpora allata. Note de Mlle **Colette L'Hélias**, présentée par M. Paul Portier.

L'ablation des *Corpora allata* entraînait au point de vue chimique une augmentation très accentuée des sucres réducteurs (1). Le dosage du glycogène, isolé par fractionnement, ne donne pas de variations importantes. Ces modifications sont telles qu'elles suggèrent une perturbation dans le métabolisme du phosphore.

Les tissus et le sang sont déprotéinisés par l'acide trichloracétique à 5 %. Le filtrat contient les esters mono et diphosphoriques, le phosphore minéral. Dans le floculat protéinique, passent le phosphore lipidique, les phosphoprotéines, le phosphore des nucléotides. Sur le filtrat, on dose directement le phosphore minéral p_1 par la méthode de Berenblum et Chain d'une part, le phosphore total p_2 après minéralisation par l'acide nitrique d'autre part. La différence $p_2 - p_1$ donne le phosphore organique (esters phosphoriques d'hexoses notamment).

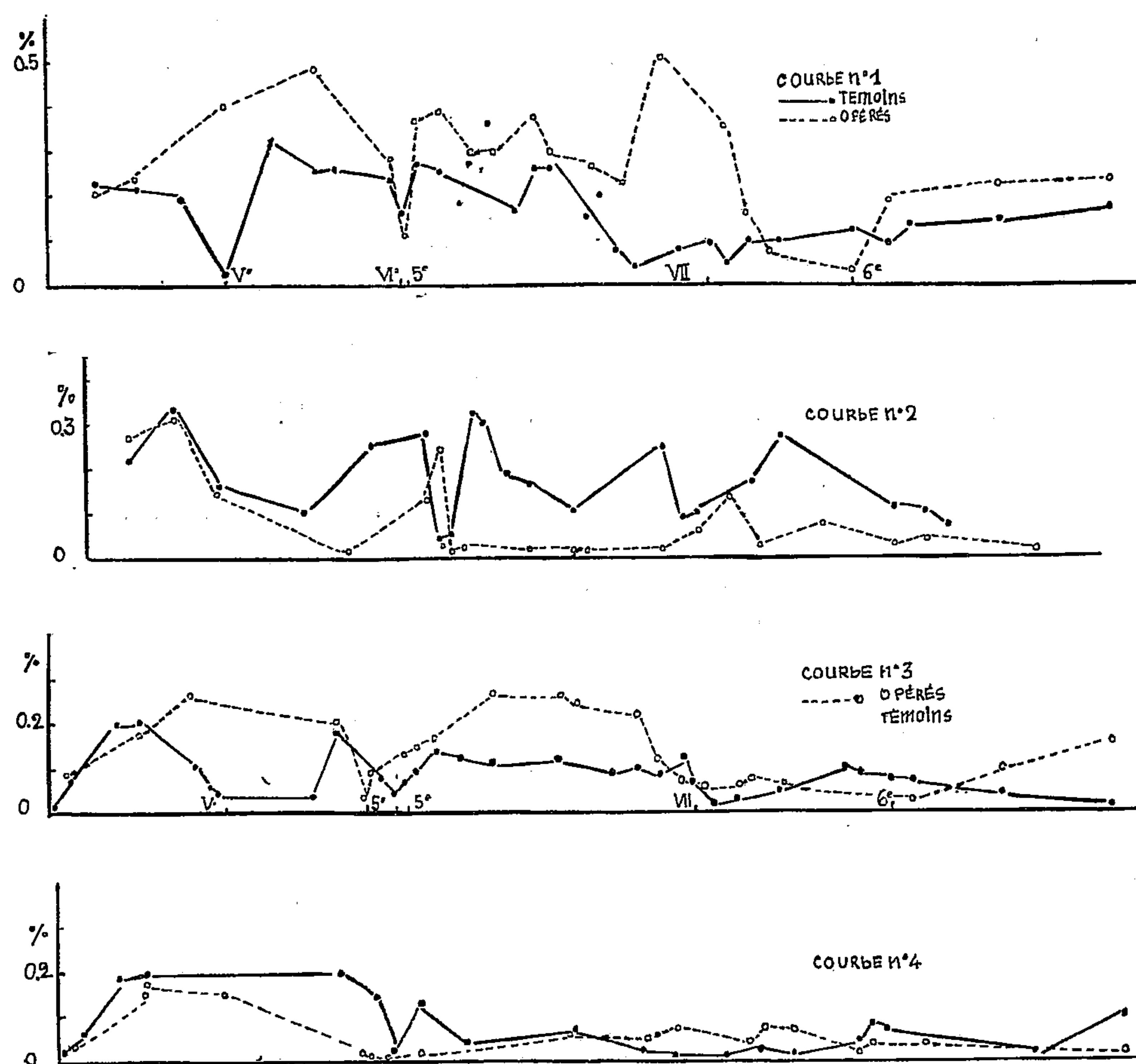
Dans les tissus, le phosphore minéral présente une augmentation constante par rapport à la normale, chez les opérés. Le taux de phosphore minéral se maintient chez le témoin entre 0,21 et 0,27 % pendant le 4e, le 5e et le 6e stades avec des chutes brutales au moment des mues. Il tombe au 7e stade, à l'état adulte, de 0,05 % au moment de la mue, il remonte à 0,15 % ou 0,17 % vers le 140e jour, décrivant un arc très allongé.

Chez l'animal opéré, le phosphore minéral passe de 0,20 à 0,40 % pendant le 5e stade, tombe à 0,10 % au moment de la mue et se maintient entre 0,30 et 0,40 % pendant le 5e stade avec un maximum à 0,52 % puis retombe au moment de la mue à 0,05 %. Après cette chute, la concentration remonte brusquement de 0,20 à 0,25 % dès le début du stade « adultoïde » (courbe n° 1).

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2164.

Cependant le palier atteint est moins fort qu'au stade précédent, comme s'il y avait une reprise partielle du métabolisme normal.



1 : phosphore minéral. — 2 : phosphore organique. — En *abscisse :* mues des opérés (chiffres arabes) des témoins (chiffres romains). — 3 : phosphore minéral du sang. — 4 : phosphore organique.

Au contraire, le phosphore organique des tissus d'animaux opérés présente un écroulement par rapport à la normale. Les phasmes qui ont subi l'ablation des *corpora allata* ont une concentration de phosphore qui tombe de 0,30 à 0,02 % au moment de la mue après être passée par un maximum de 0,25 % juste avant celle-ci, puis elle présente un plateau à 0,02 % avant de se redresser jusqu'à 0,15 %, maximum atteint quelques jours avant la 6e mue alors que les témoins montrent une courbe régulière oscillant de 0,30 % au milieu de l'intermue à 0,10 % au moment de la mue (courbe n° 2).

Dans le sang le phosphore minéral décroît régulièrement de 0,20 à 0,05 % pendant la croissance. Sa concentration présente des minima à 0,02 et 0,03 % au moment des mues. Chez le phasme allatectomisé, il se maintient à un taux

de 0,25 % jusqu'à l'état « adultoïde » où il tombe à 0,05 %, puis il remonte très lentement au cours du stade semi-adulte jusqu'à 0,10 % (courbe n° 3).

Le phosphore organique descend régulièrement de 0,20 à 0,10 % chez le témoin pendant le 5ᵉ stade, puis à 0,01 % pendant le 6ᵉ et remonte à 0,10 % à l'état adulte. Chez l'opéré, au contraire, le taux de phosphore qui se trouvait à 0,15 % au début du 4ᵉ stade tombant à 0,01 % à la 5ᵉ mue, se maintient pendant le 5ᵉ à 0,07 %, baisse à 0,02 % et ne se relève que très lentement durant la période « adultoïde » (courbe n° 4).

Chez l'opéré, l'augmentation du phosphore minéral dans les tissus et le sang, la diminution correspondante du phosphore organique dans les tissus semblent prouver l'existence d'un blocage ou d'un ralentissement au 5ᵉ stade. Le phosphore au lieu de former des esters mono ou diphosphoriques d'hexoses, bases des métabolismes respiratoire et musculaire, ne se combine pas aux sucres qui restent à l'état libre.

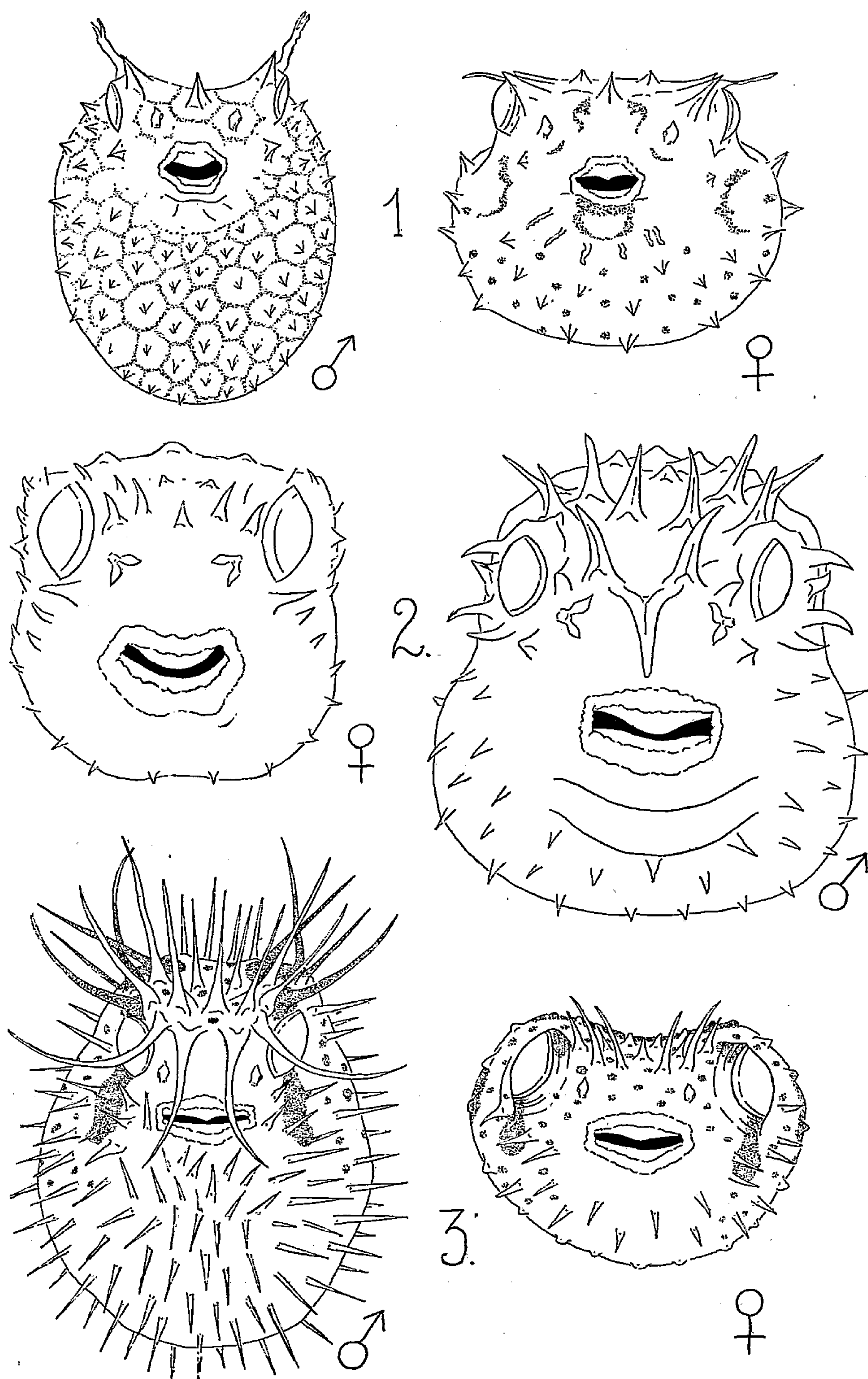
Est-ce par augmentation d'activité des phosphatases ou par inhibition des phosphorylases? Une étude de ces enzymes est en cours qui permettra peut-être de résoudre la question.

ZOOLOGIE. — *Sur le dimorphisme sexuel des poissons de la famille des Diodontides.* Note de Mlle **Yseult Le Danois**, présentée par M. Louis Fage.

En étudiant la famille des Diodontides, les auteurs, trompés par le polymorphisme de ces poissons, ont décrit comme espèces de très nombreuses formes qui correspondent en réalité à des variations relevant de la répartition géographique, de l'âge et du sexe. Les modifications locales ne se traduisent guère que par des différences de coloration. L'évolution du jeune vers l'adulte comporte des changements morphologiques appréciables dans la forme du corps, la disposition et la taille des piquants, la position et les proportions des nageoires et la forme des narines. En procédant à la révision des collections du Muséum National d'Histoire naturelle, nous avons pu de plus nous rendre compte que le dimorphisme sexuel est extrêmement accentué chez les Diodontes et que cependant il n'a jamais été signalé par les savants qui ont étudié cette famille. Dans presque toutes les espèces les auteurs ont donné des noms différents aux mâles et aux femelles et ont interprété comme des caractères spécifiques ces variations morphologiques secondaires.

D'une façon générale le dimorphisme sexuel se manifeste par les caractères suivants : 1° la forme du front est nettement concave chez les mâles alors qu'il est largement aplati chez les femelles; 2° l'arcade sourcillière des mâles est fortement accusée de telle sorte que l'œil paraît enfoncé, alors que le sourcil étant faible chez les femelles l'œil paraît proéminent; 3° sous des formes qui

varient suivant les genres et les espèces, le système épineux des mâles est plus développé que celui des femelles, soit par le nombre, soit par la longueur, soit



1 : *Atinga atinga* sbsp. *atinga*. — 2 : *Diodon diversispinis*. — 3 : *Diodon holacanthus*.

par la force des piquants; 4° il semble que les mâles n'atteignent jamais d'aussi grandes tailles que les femelles; ce dernier caractère est habituel dans la grande majorité des espèces de poissons; 5° il est probable de plus que la capacité de gonflement chez les mâles soit plus développée que chez les femelles.

En plus de ces caractères se trouvent d'autres particularités propres que diverses espèces :

Atinga atinga, subsp. atinga. — Mâles : épines supra-orbitaires verticalement dressées; Femelles : épines supra-orbitaires divergentes vers l'extérieur-élargissant le front comme celui d'un Bovidé.

A. atinga, subsp. mauretanicus. — Mâles : épines supra-orbitaires en cornes massives et front très concave.

A. atinga, subsp. spinosus. — Mâles : boucles fortes et recourbées en lame de sabre, tentacules charnus supra orbitaires bifides et trifides; Femelles : boucles minces, tentacules supra-orbitaires simples.

A. atinga, subsp. schoepfi. — Mâles : piquants en lame de sabre très forts; rayures sombres sepia; Femelles : rayures rousses.

Diodon diversispinis. — Mâles : grand développement des épines céphaliques, épine médiofrontale dirigée en avant. Femelles : absence de piquants sur la nuque, épine médiofrontale nulle ou rabattue en arrière.

D. nycthemerus.— Mâle : épines frontales dressées, longues et courbes; Femelles : petites et dirigées en arrière.

D. holacanthus. — Dimorphisme sexuel particulièrement accentué. Mâles : exubérance des épines; celles de la tête, très développées, courbées en avant et dépassant le museau. Femelles : piquants de petite taille rabattus en arrière sur tout le corps.

D. hystrix. — Le développement des javelots placés à l'aisselle des pectorales n'est pas un caractère sexuel, mais chez les mâles les piquants de la tête sont plus développés que chez les femelles. Les plus gros échantillons sont des femelles.

Nos observations sur le dimorphisme sexuel des Diodontes nous ont permis d'opérer un regroupement des espèces décrites, dont une vingtaine était généralement reconnues comme valables, et de réduire leur nombre à douze espèces et sous-espèces.

BIOLOGIE. — *Sur une formule s'appliquant à la courbe de croissance d'un animal.* Note (*) de M. **Josef Hrachovec**, transmise par M. Robert Courrier.

De nombreux travaux ont été consacrés à la recherche de lois numériques de la croissance. On a émis plusieurs hypothèses et on a cherché pour quelques-unes d'entre elles des expressions mathématiques correspondantes. Nous ne citerons à cet égard que l'étude historique et critique de G. Teissier ([1]), la publication de G. Backman ([2]) et parmi les travaux récents celui de M. Lévy ([3]).

(*) Séance du 9 juin 1954.

([1]) *Ann. Physiol. et Physicoch. biol.*, 4, 1928, p. 342-385.

([2]) *Skand. Arch. Physiol.*, 64, 1932, p. 127-170.

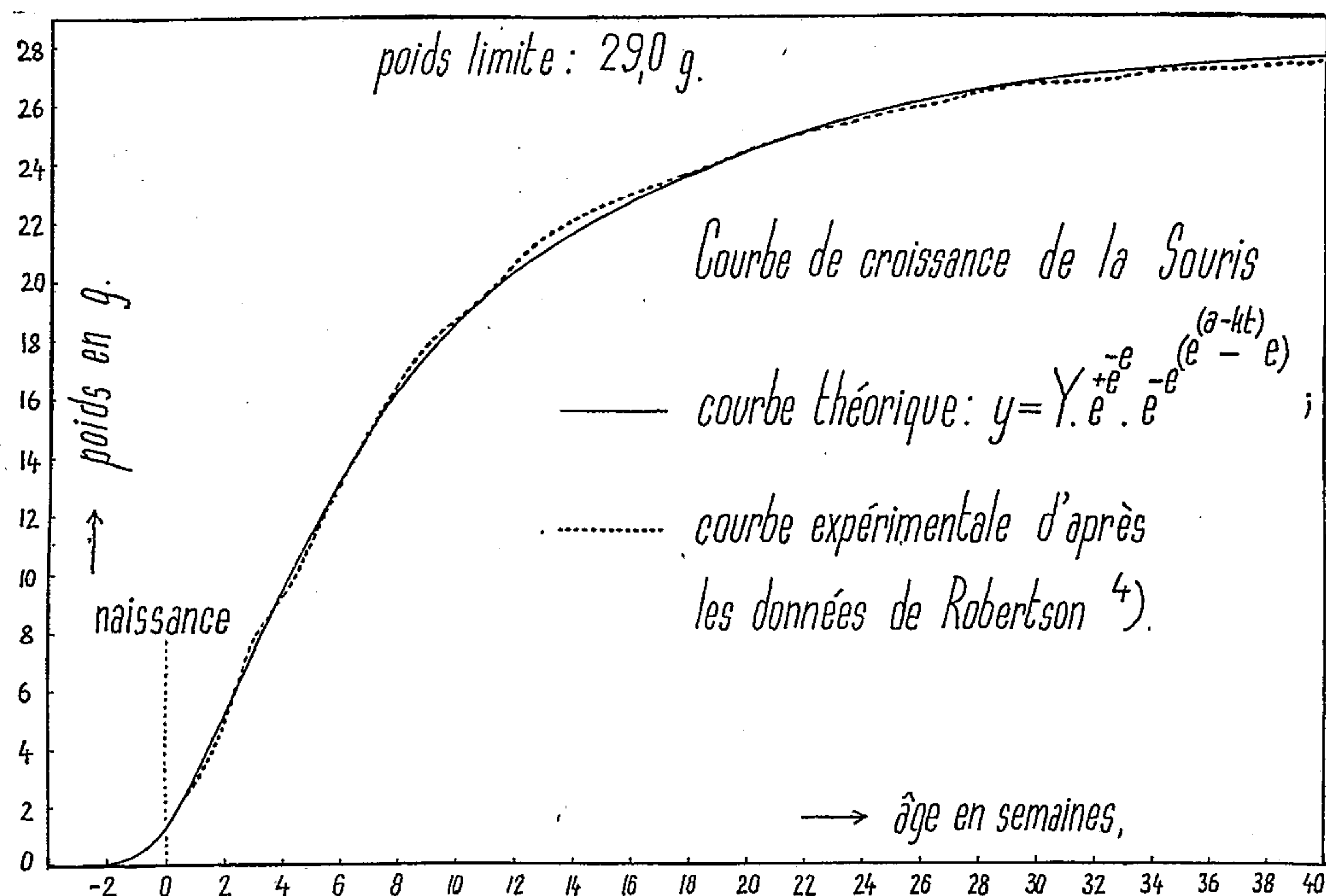
([3]) *Ann. of. the N. Y. Acad. Sc.*, 55, 1952, p. 51-56.

Une formule mathématique pouvant traduire différents mécanismes et une courbe expérimentale pouvant correspondre à différentes formules, la conception la plus prudente et la plus raisonnable dès lors consiste, selon G. Teissier [1], à faire abstraction de tout mécanisme et à chercher une équation de première approximation d'une fonction actuellement impossible à déterminer.

L'étude des variations de la composition des organes du Lapin au cours de sa vie nous a conduit à examiner la croissance de l'organisme tout entier. Après avoir tracé la courbe de croissance dans des conditions de vie normales (les animaux ont reçu une nourriture abondante et régulière et leur état de santé fut surveillé constamment), nous avons cherché les transformations à effectuer pour que la courbe de croissance corresponde à une fonction régulière. Nous sommes ainsi arrivé à une formule où le poids de l'animal par rapport au temps est une fonction exponentielle de troisième ordre :

$$(1) \qquad y = 1{,}06822\,\mathrm{Y}\exp[-\exp(e^{a-kt} - e)];$$

où y est le poids de l'animal au temps t; t l'âge en jours comptés à partir de la conception; Y le poids limite à l'âge adulte; 1,06822 la valeur numérique de $e\exp(-e)$; a et k des constantes.



Cette formule qui a été déduite de nos valeurs expérimentales permet, en connaissant le poids limite Y, un poids intermédiaire quelconque y à l'âge t correspondant, d'établir la courbe de croissance du Lapin, de la Souris (*voir* le graphique) ce que nous avons vérifié en nous servant de valeurs données

par Robertson ([4]), ainsi que celle du Cheval, des Bovidés, d'Ovidés et d'autres animaux domestiques ([5]).

Une formule plus simple, où y est une fonction du temps exponentielle de deuxième ordre :

$$y = \mathrm{Y}\exp(-e^{a-kt}); \tag{2}$$

correspond moins bien à la croissance d'un animal et beaucoup mieux à celle de colonies de Vorticellides, infusoires coloniaux étudiés par E. Fauré-Frémiet ([6]), ([7]), et qui présentent un type de croissance particulier ([8]) que, déjà en 1928, G. Teissier considérait comme intermédiaire en quelque sorte, entre la croissance d'une population et la croissance d'un animal. Rappelons à cet égard que dans la formule générale de Verhulst et Pearl pour la croissance des populations ([9]), ([10]), y a la forme d'une fonction exponentielle de premier ordre. En comparant la formule de Verhulst et Pearl aux formules précédentes (1) et (2), on voit qu'elles représentent respectivement des fonctions du premier, du deuxième, et du troisième ordre.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'influence de la température sur les phases du développement post-embryonnaire des* Lumbricidæ *amphodynames*. Note de M. **Jean Michon**, présentée par M. Maurice Caullery.

Après avoir rendu compte de l'influence de la température sur le développement post-embryonnaire des *Lumbricidæ* homodynames ([1]), j'apporte maintenant les résultats concernant cinq formes communes du genre *Allolobophora : A. terrestris* Savigny f. *typica* et f. *longa* Ude, *A. chlorotica* Sav., *A. caliginosa* Sav. f. *typica* et f. *trapezoides* Dugès, que je qualifie d'*amphodynames* parce que deux modes de développement sont possibles pour elles selon les conditions du milieu, comme je l'ai démontré expérimentalement ([2]); développement direct sans diapause, ou indirect avec diapause.

([4]) T. Brailsford Roberston, *J. Gen. Physiol.*, 10, 1928, p. 463-507.

([5]) *Research Bull;* 96, 1926, Univ. of Missouri, Agricultural Exper. Station.

([6]) *Bull. biol. Fr. et Bel.*, 56, 1922, p. 426.

([7]) *Biological Bull.*, 58, 1930, p. 28.

([8]) Ces colonies comprennent un nombre plus ou moins grand, mais toujours limité, d'individus qui constituent la descendance du fondateur de la colonie et ne représentent entre eux aucun rapport de continuité protoplasmique, le pédicule qui les unit étant une masse inerte, dont chaque branche est secrétée par l'individu qu'elle porte.

([9]) R. Pearl and L. J. Reed, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 6, 1920, p. 275.

([10]) *loc. cit.*, 8, 1922, p. 565.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2199.

([2]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1455.

En développement direct, j'ai relevé pour elles un comportement vis-à-vis de la température semblable dans ses grandes lignes à celui des homodynames : l'optimum de température et les « zones de résistance thermique » (FRY) sont les mêmes, la température limite inférieure étant toujours plus éloignée de l'optimum que la supérieure. Un abaissement de 10° environ conserve toujours au développement son allure générale et ses quatre phases caractéristiques auxquelles il fait subir certaines modifications. La diminution des taux de croissance pendant les deux phases pré-clitellaire et clitellaire, le raccourcissement de la durée de la première, les coefficients de température qui lui correspondent (1,6 pour *A. chlor.*, 1,5 pour *A. terr.* f. *longa* et *A. calig.* f. *trapez.*, 1,3 pour *A. terr.* f. *typica*, 1,2 pour *A. calig.* f. *typica*), l'abaissement des poids caractéristiques à l'apparition et à la régression du clitellum, montrent que l'intensité de la croissance est fonction de la température, la vitesse du processus biologique variant selon une règle qui rappelle celle établie par Van t'Hoff pour les réactions chimiques.

En ce qui concerne les durées, dans le cas considéré de températures plus basses de 10° environ, j'ai mis en évidence : d'une part un raccourcissement de la phase clitellaire, évidemment défavorable à la production des cocons. S'il est à peine marqué pour les deux formes de *A. calig.*, il est de l'ordre d'un mois pour *A. terr.* f. *longa*, de deux mois pour *A. terr.* f. *typica* et *A. chlor.* D'autre part, une augmentation de la longévité que je rattache encore à la manifestation d'une influence retardatrice sur la croissance. Chez tous les *Lumbricidæ*, comme chez d'autres animaux, la durée de la vie semble donc varier en raison inverse de l'intensité du métabolisme. Enfin, la constance de la « durée relative de la croissance » est particulièrement nette chez les amphodynames. L'élévation de température au-dessus de la valeur optimum est défavorable aussi, en général, à ces formes. Une exception mérite d'être signalée avec ses particularités. A 25°, l'intensité de la croissance se trouve considérablement accrue chez *A. chlorotica*, surtout pendant la phase clitellaire, dont le taux passe de 0,06 à 0,14, et qui se termine par l'acquisition d'un poids maximum représentant plus du double de celui que j'ai relevé à 18° (1354 mg au lieu de 534 mg). La très grande rareté d'individus aussi lourds dans la nature, l'aspect anormalement boursouflé de ceux obtenus à 25°, leur teneur en eau correspondant à 84,3 % du poids corporel (au lieu de 77,9 % dans les conditions habituelles et de 92,3 % quand il y a hydropisie, ce qui n'est pas le cas ici), me font conclure à une anomalie, à la réalisation d'une sorte de gigantisme expérimental.

Les transferts d'une température à une autre montrent également, chez les amphodynames, l'existence de véritables réajustements du régime de croissance et des équilibres pondéraux aux nouvelles conditions réalisées.

La propriété de s'adapter rapidement et d'une manière précise aux variations de température se manifeste donc chez tous les *Lumbricidæ*. Les similitudes de comportement observées chez les formes homodynames et amphodynames semblent révéler des analogies intéressantes. J'envisage que les secondes se seraient différenciées essentiellement des premières par l'acquisition, au cours de l'évolution, d'une aptitude à passer par un état spécial, la diapause, dont j'essaierai ultérieurement de préciser la signification.

Je signalerai pour l'instant ses caractéristiques suivantes : il m'a été impossible de l'obtenir par une simple variation de température, abaissement ou élévation, toutes choses étant égales par ailleurs. Toutes les modifications de ce facteur ont été incapables de déclencher expérimentalement la diapause, comme cela peut se produire, par exemple chez les Insectes. Par ailleurs, elles n'ont jamais exercé une inhibition quelconque sur la production du phénomène par le procédé que j'ai découvert. J'ai toujours obtenu la diapause régulièrement et avec ses mêmes caractéristiques diverses, par dessiccation lente et ménagée du milieu, quelle que soit la température à l'intérieur des limites permises, aussi bien à 9° ou 25° qu'à l'optimum. Cette indépendance vis-à-vis d'un facteur externe important me semble remarquable. C'est l'un des arguments qui me conduisent à attribuer un caractère mixte au déterminisme de la diapause, qui paraît exiger, chez les *Lumbricidæ*, l'intervention de causes internes, à côté de celle du facteur externe qu'il m'a été donné de mettre en évidence.

GÉNÉTIQUE. — *Recherches complémentaires sur le polychromatisme de populations de* Sphæroma serratum *le long des côtes d'Irlande*. Note (*) de M. **Henri Hoestlandt**, présentée par M. Louis Fage.

Les premières études sur le polychromatisme des populations de l'Isopode marin, *Sphæroma serratum* (Fabricius), le long des côtes d'Irlande, avaient permis en 1952 l'examen de 15 stations ([1]); les Sphæromes d'Irlande, comparés à ceux de France ([2]), montraient une nette tendance vers un polychromatisme réduit.

En 1953, des recherches complémentaires furent entreprises : prospection de stations à la limite européenne nord de l'espèce ([3]); localisation du type *signatum*, découvert antérieurement dans trois stations géographiquement

(*) Séance du 9 juin 1954.

([1]) H. Hoestlandt, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1052.

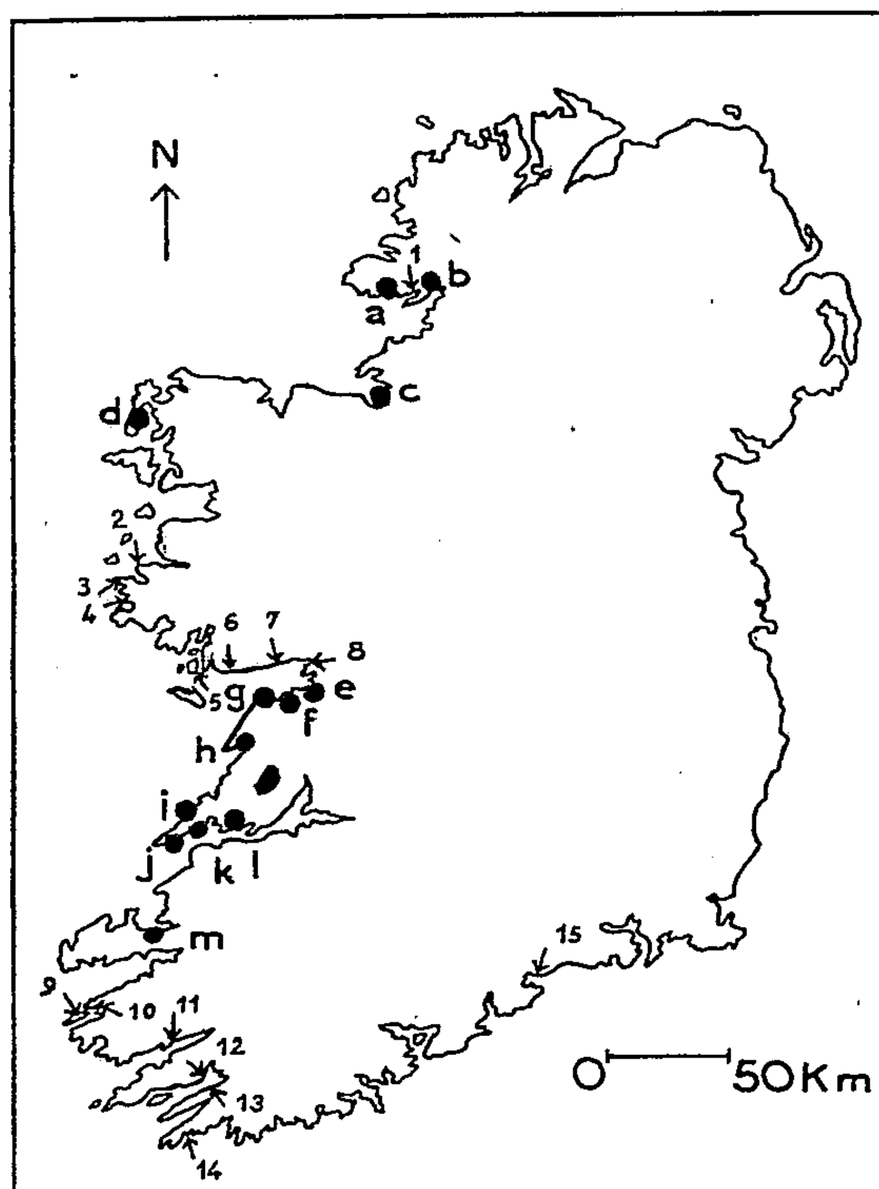
([2]) C. Bocquet, C. Lévi et G. Teissier, *Arch. Zool. Exp.*, 87, 1951, p. 245-297; H. Hoestlandt et G. Tessier, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 667.

([3]) Les limites nordiques d'extension de cette espèce en Europe seront publiées ultérieurement.

voisines (baie de Galway); étude d'une baie profonde de la côte Ouest, non inventoriée antérieurement (embouchure du Shannon). Treize nouvelles stations furent examinées et 12 000 Sphéromes furent prélevés. On retrouva quatre types structuraux (*albicans* A., *discretum* D., *lunulatum* L., *signatum* S.) et deux mutants colorés (*rubrum* R., *aurantiacum* Au).

Station.	Effectif.	A.	D.	L.	S.	R.	Au.
a. Killybegs	1158	–	99,9	–	0,08	–	–
b. Mountcharles.....	1147	0,3	91,1	6,1	–	1,4	–
c. Sligo Bay	1160	2,4	96,3	–	–	1,1	–
d. Elly Bay.........	986	33,1	66,8	–	–	–	–
e. Kinvara Bay......	1110	30,5	50,7	9,9	2,3	6,4	–
f. Aughinist Bay....	965	19,4	36,1	39,2	4,5	0,5	–
g. Black Head	1028	50,7	24,1	20,9	4,1	0,09	–
h. Liscannor........	1154	18,8	72,8	8,0	0,3	–	–
i. Kilkee...........	231	51,0	47,1	1,7.	–	–	–
j. Kilbaha Bay......	822	52,7	47,2	–	–	–	–
k. Carrigaholt Bay...	695	42,3	48,7	5,3	–	3,6	–
l. Money Point.....	835	46,1	49,9	–	–	3,9	–
m. Pointanrusheen...	426	13,8	56,5	7,2	–	(13,8)	(8,4)

Le tableau ci-dessus donne les effectifs et le pourcentage des divers phénotypes de ces treize stations; ces dernières sont figurées sur la carte ci-dessous



par des points noirs avec lettres indicatives [les flèches accompagnées de chiffres rappelent la position des stations décrites en 1952 ([1])].

L'ensemble des 28 stations étudiées en 1952 et en 1953 permet de formuler quelques conclusions. La station la plus nordique (*a*), située en bordure Nord de la baie du Donegal, ne possède que le type D (capture d'un exemplaire aberrant de S, mise à part). Les quatre stations nordiques (*a*, 1, *b*, *c*) montrent un pourcentage en D supérieur à 90 % de l'effectif. L'ensemble des neuf stations situées au Nord de la baie de Galway (*a*, 1, *b*, *c*, *d*, 2, 3, 4, 5) sont généralement constituées par A et D; les autres types L et R n'apparaissent que dans trois stations où ils sont rares (moins de 8 % de l'effectif). Le tiers des stations irlandaises ne comporte que deux types (A, D) alors que les 9/10e des stations bretonnes ont cinq ou six types. O n'a jamais été observé parmi les 25 000 Sphéromes examinés, alors qu'il figure dans toutes les populations bretonnes inventoriées. S est limité à la baie de Galway (6, 7, 8, *e*, *f*, *g*) et ne se trouve qu'à l'état sporadique à ses abords (*h*). R n'est pas géographiquement localisé, mais il semble limité aux baies (grandes ou petites) abritées des courants violents ou des tempêtes. Au n'apparaît que dans deux stations du Sud (*m*, 15) : ce sont des baies calmes, très légèrement vaseuses, avec affleurements rocheux au milieu de vastes étendues de sable (rapprochement écologique avec l'unique station bretonne de Roscanvel).

En résumé, les populations des Sphéromes d'Irlande se différencient nettement de celles de la Bretagne par la réduction des types structuraux et des mutants colorés (ce qui est extrêmement accusé à la limite Nord d'extension de l'espèce), par l'absence d'*ornatum* et par la localisation géographiquement restreinte de *signatum*.

MICROBIOLOGIE. — *Sur la virulence et la structure antigénique du bacille typhique*. Note de MM. **André Jude**, **Pierre Nicolle**, **Jacques Servant** et Mlle **Paule Servant**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La virulence du bacille typhique, pour la souris, est la résultante de deux pouvoirs : pouvoir de résistance lié à l'antigène Vi, et pouvoir toxique lié à l'antigène O. Les souches les plus virulentes de *Salmonella typhi* sont bien, comme l'a dit Felix, celles qui élaborent à 37°, à la fois la plus grande quantité d'antigène O et la plus grande quantité d'antigène Vi.

La virulence des bactéries (espèces ou souches) peut être définie comme leur aptitude à résister aux moyens de défense de l'hôte dans lequel elles ont pénétré, à s'y développer localement ou à distance après migration, et à y créer, par mise en liberté de substances toxiques, des désordres pouvant aboutir à la mort.

Sa manifestation, pour une espèce animale donnée, dépend de la sensibilité individuelle de l'hôte et du nombre des bactéries contaminantes. Expérimentalement, le premier de ces facteurs sera rendu uniforme et constant par l'uti-

lisation d'animaux aussi semblables que possible, et par l'emploi des techniques statistiques pour l'obtention de l'effet recherché, de préférence le taux de mortalité de 50 % (DL 50). Le second facteur varie suivant la qualité du microbe. Il sera donc la mesure de la virulence de l'espèce ou de la souche bactérienne étudiée.

La connaissance actuelle de la structure antigénique de *Salmonella typhi* permet de préciser, pour cette espèce, les conditions qualitatives de la virulence. Elles sont principalement liées à l'antigène somatique O et à l'antigène de surface Vi. Le premier, correspondant à l'endotoxine, est responsable de la mort de l'animal, le second, moins toxique, protège les bacilles contre les défenses non spécifiques de l'organisme infecté; il permet ainsi leur multiplication dans les tissus de l'hôte. L'antigène Vi est donc un facteur de virulence, puisque les bacilles en se multipliant augmentent le potentiel toxique de l'inoculat.

La virulence est donc la résultante de deux pouvoirs : pouvoir de résistance (antigène Vi) et pouvoir toxique (antigène O) du germe.

Nous avons mesuré, par pesées, les teneurs en antigènes O et Vi de suspensions de plusieurs souches de *S. typhi*, et nous avons apprécié leur virulence par la recherche de la DL 50 sur la souris ([1]). Les cultures étudiées (tableau I) avaient été incubées à 37°. L'indice de virulence a été obtenu en divisant la valeur de la DL 50 la souche de Ty 2, prise comme unité, par celle de chacune des autres souches.

TABLEAU I.

Souches.	% Poids sec de la récolte. O + Vi.	O.	Vi.	DL 50.	Indice virulence.
Ty 2...	9,3	1,7	7,6	$2,7.10^7$ (+ 4 — 1,8)	1
556....	7,0	1,1	5,9	$8,5.10^7$ (+ 10,2 — 7)	0,31
58.....	5,8	1,8	4,0	$2,1.10^8$ (+ 3 — 1,4)	0,12
7251...	9,8	6,2	3,6	9.10^8 (11,7 — 6,9)	0,03
0901...	10	10	0	$1,1.10^9$ (+ 1,4 — 0,9)	0,02

Dans une autre série d'expériences, nous avons appliqué ces techniques à des cultures de la souche Ty 2, incubées à 18, 37 et 41°,5 et recherché la DL 50 toxique par inoculation à la souris de quantités déterminées de germes tués par chauffage à 60° pendant 2 h. Dans une Note antérieure ([2]) nous avions pu mettre en évidence des variations quantitatives dans la production des antigènes O et Vi, pour une même souche développée à ces températures, ainsi qu'une relation inverse dans la quantité élaborée de ces antigènes. Nous basant sur ces constatations, nous avons établi un schéma mettant en parallèle

([1]) P. Bonét-Maury, A. Jude et P. Servant, *Rev. Immunol.*, 18, 1054, p. 21.

([2]) A. Jude, J. Servant, P. Nicolle et P. Servant, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1443.

ces variations antigéniques du bacille typhique et l'évolution clinique de la fièvre typhoïde ([3]).

Les expériences sur la Souris (tableau II) confirment ces relations entre la structure antigénique, la virulence et la toxicité. Il convient de signaler qu'après inoculation intra-péritonéale de suspensions vivantes ou tuées, les souris font de l'hypothermie, leur température pouvant descendre au-dessous de 30° avant la mort. Des modifications antigéniques peuvent donc survenir, dans le cas des inoculations de germes vivants, au cours de l'évolution de cette affection expérimentale, dont la durée n'excède pas en pratique 48 h dans les cas mortels.

TABLEAU II.

Temp. incub.	% poids sec de la récolte			DL 50.		Indices	
	O+Vi.	O.	Vi.	Bactéries vivantes.	Bactéries tuées.	viru-lence.	toxi-cité.
18°...	8,7	8,7	Traces	$8,8.10^7$ (+12,7—6)	$5,1.10^9$ (+ 6,3—4)	0,35	1,76
37°...	9,3	1,7	7,6	$2,7.10^7$ (+ 4—1,8)	9.10^9 (+10,6—7,6)	1	1
41°,5...	6,9	5,4	1,5	$1,1.10^8$ (+ 1,3—0,8)	$8,6.10^9$ (+11,1—6,6)	0,28	1,04

La virulence du bacille typhique, toutes conditions d'expériences étant égales, dépend donc de deux facteurs principaux : l'antigène O, fraction toxique responsable de la mort de l'animal, l'antigène Vi, facteur de résistance du bacille aux moyens de défense de l'organisme, permettant le développement *in vivo* des germes inoculés.

Les souches les plus virulentes de *Salmonella typhi* sont bien, comme l'a dit Felix ([4]), celles qui possèdent, à 37°, le maximum d'antigène O et le maximum d'antigène Vi.

IMMUNOLOGIE. — *Modifications du pouvoir agglutinant d'un sérum humain* O *vis-à-vis de globules* A *et* B *sous l'influence du salicylate de sodium, de l'urée et du chlorhydrate de guanidine.* Note (*) de MM. **Jean Creze** et **Albert Delaunay**, transmise par M. Gaston Ramon.

Ces recherches ont été entreprises pour étendre celles qui avaient été faites par l'un de nous à propos de l'action du salicylate sur différents types d'anticorps ([1]).

([3]) A. Jude et P. Nicolle, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 137, 1953, p. 169.

([4]) A. Felix et R. M. Pitt, *J. Hyg.*, 49, 1951, p. 92.

(*) Séance du 9 juin 1954.

([1]) Voir ces *Comptes rendus*; *Annales de l'Institut Pasteur*; *Revue d'Immunologie* (sous-presse).

Nous nous sommes servi ici d'un sérum humain de type O qui avait été dilué avec de l'eau physiologique, ceci pour éviter sa prise en gel sous l'influence du salicylate ou de la guanidine durant le chauffage à 56°; les globules A et B que nous avons utilisés également avaient été mis en suspension à 5 %, après lavage, dans de l'eau physiologique à 8,50 ‰. Salicylate de sodium, chlorhydrate de guanidine et urée ont été ajoutés au sérum à concentrations équimoléculaires. Trois concentrations ont été retenues : pour *le salicylate* : 0,96 g, 0,19 g et 0,096 g; pour *la guanidine* : 0,58 g, 0,11 g et 0,058 g; pour *l'urée* : 0,36 g, 0,07 g, et 0,036 g; chacune de ces doses a été mise, sous forme pulvérulente, dans 10 cc de sérum dilué au demi. Dissolution immédiate sans modification sensible de pH.

Les sérums ainsi traités ont été divisés en 3 lots. Ceux du premier ont fait l'objet d'un examen extemporané. Ceux du second, avant examen, avaient été chauffés 1 h au bain-marie (56°). Pour les sérums du troisième lot, cette fois encore avant examen, une dialyse en sac de cellophane et contre de l'eau physiologique avait suivi le chauffage, la dialyse étant maintenue le temps nécessaire pour éliminer le produit ajouté aux liquides.

En quelle mesure le pouvoir agglutinant du sérum o a-t-il été modifié sous l'influence des traitements que nous venons de décrire? Donnons, sous forme de tableau, les résultats obtenus avec le salicylate de sodium.

ACTION DU SALICYLATE DE SODIUM SUR LE POUVOIR AGGLUTINANT D'UN SÉRUM O.

			Doses de salicylate utilisées pour 10 cm³ de sérum.		
			0,96 g.	0,19 g.	0,096 g.
I. *Simple action de contact.*					
Examen sur lames (immédiat) :	Agglutination	Glob. A.....	++	++	++
		Glob. B.....	++	++	++
Examen en tubes (après 24 h) :	Agglutination	Glob. A.....	++	++	++
		Glob. B.....	++	++	++
	Hémolyse	Glob. A.....	+	O	O
		Glob. B.....	+	O	O
II. *Action de contact renforcée par un chauffage* (1 h) *à* 56°.					
Examen sur lames (immédiat) :	Agglutination	Glob. A.....	O	++	++
		Glob. B.....	O	++	++
Examen en tubes (après 24 h) :	Agglutination	Glob. A.....	O	++	++
		Glob. B.....	O	++	++
	Hémolyse	Glob. A.....	+	O	O
		Glob. B.....	+	O	O
III. *Action de contact renforcée par un chauffage* (1 h) *à* 56° *suivi de dialyse.*					
Examen sur lames (immédiat) :	Agglutination	Glob. A.....	O	++	++
		Glob. B.....	O	++	++
Examen en tubes (après 24 h) :	Agglutination	Glob. A.....	O	++	++
		Glob. B.....	O	++	++
	Hémolyse	Glob. A.....	O	O	O
		Glob. B.....	O	O	O

L'examen de ce tableau apporte les renseignements que voici.

1° La simple présence du salicylate de sodium dans un sérum O, même à forte concentration, ne suffit pas à priver celui-ci de son pouvoir agglutinant normal vis-à-vis des globules A et B. L'action hémolytique discrète, observée dans certains cas sous l'influence du salicylate, semble tenir uniquement à l'hyperconcentration du milieu en sel.

2° Le pouvoir agglutinant disparaît, au contraire, en présence d'une forte dose de salicylate, quand le sérum salicylé a été chauffé une heure à 56°. Selon toute vraisemblance, c'est parce que l'anticorps agglutinant a été cette fois détruit et qu'il a été détruit par le salicylate car le chauffage seul — nous l'avons vu — est sans action.

3° Ce qui, d'ailleurs, achève de montrer qu'il s'agit bien, en ce cas, d'une destruction de l'anticorps, c'est que le pouvoir agglutinant du sérum ne réapparaît pas après élimination par dialyse du salicylate.

Tous ces faits sont parfaitement en accord avec ceux que nous avons présentés ailleurs [1]. Aussi bien, ce que nous avons vu ici avec le chlorhydrate de guanidine et l'urée concorde avec les faits antérieurement notés [1]. Même à forte concentration, après chauffage ou non, *l'urée* n'a pas empêché le sérum O d'agglutiner les globules A et B. Le *chlorhydrate de guanidine*, après chauffage, mais aussi par simple action de contact, a diminué quelque peu ce pouvoir agglutinant (ceci, toutefois, n'étant vrai qu'avec la dose plus élevée que nous ayons mise en œuvre). La dialyse après chauffage en présence de guanidine ne rend que partiellement au sérum son pouvoir agglutinant normal.

Aux doses utilisées par nous de salicylate, d'urée ou de guanidine, nous n'avons pas trouvé de différences de sensibilité à l'agglutination, entre les globules du groupe A et ceux du groupe B.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 45 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1954 (*suite et fin*).

Eesti nsv väljapaistvate mitsuurinlaste töö tulemusi puuviljanduse alal, par A. SIIMON. Tallinn, Eesti rüklik kirjastus, 1952; 1 vol. 23 cm.

Eesti nsv fauna ja floora uurimise küsimusi, par H. HABERMANI. Tallinn, Eesti rüklik kirjastus, 1953; 1 vol. 23 cm.

Sovremennik dekabristov T. G. Bok, par A. V. PREGMETCHENSKY. Tallinn, 1953; 1 vol. 22 cm.

Œuvres de Henri Poincaré publiées sous les auspices de l'Académie des sciences par la section de géométrie. T. X, publié avec la collaboration de GÉRARD PETIAU. Préface de GASTON JULIA. Paris, Gauthier-Villars, 1954; 1 vol. 27 cm.

François Arago, la plus noble figure des années 1830 *à* 1848. *Son apostolat scientifique. Son culte mystique de la démocratie*, par HORACE CHAUVET; 1 fasc. 24 cm.

Les amis de François Arago, par HORACE CHAUVET et BLANC. Paris, 1952; 1 fasc. 21 cm.

Arago et son temps, par RENÉ AUDUBERT, in *Les conférences du Palais de la découverte*. Série A, n° 191, 1953; 1 fasc. 18 cm.

Université de Paris. Les conférences du Palais de la découverte. Série A, n° 192 : *Méthodes modernes de recherches sur la haute atmosphère*, par PIERRE LEJAY. Série D, n° 26 : *A l'aube de la méthode expérimentale : la loi de la chute libre et la circulation du sang*, par DESIDERIO PAPP, n° 27 : *La géologie au milieu du* XVIIe *siècle*, par ROBERT LENOBLE; 3 fasc. 18 cm.

Actes du VIIe Congrès international d'histoire des sciences. Jérusalem, août 1953. *A propos des biographies de Lavoisier*, par A. BIREMBAUT; 1 fasc. 24 cm.

Chimie et structure cristalline, par R. C. EVANS. Traduit par J. BARDOLLE. Paris, Dunod, 1954; 1 vol. 24,5 cm.

Jubilé scientifique de M. Dimitri Riabouchinsky. Mémoires sur la mécanique des fluides offerts par ses amis, collègues et anciens élèves, le 8 mai 1954. Préface de HENRI VILLAT. Paris, Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air, 1954; 1 vol. 24 cm.

Cuatro cruces y tres canticos. Un mensaje à Los Jovenes, por RAFAEL FITERRE. Universidad de La Habana, 1953-1954; 1 fasc. 22 cm.

El origen de Los circos lunares, por SIXTO OCAMPO. Para la *Revista astronomica*. Santo-Cruz-de-Tenerife, 1954; 1 fasc. 24 cm.

La troisième conférence internationale pour la protection de la faune et de la flore en Afrique, par JEAN-PAUL HARROY. Extrait de la *Revue coloniale*, n° 198 du 1er janvier 1954; 1 fasc. 29 cm.

Que sais-je? Les Terres australes, par EDGAR AUBERT DE LA RÜE. Paris, Presses universitaires de France, 1954; 1 vol. 17,5 cm (présenté par M. P. Fallot).

Un siècle et demi d'édition médicale et scientifique. *Masson et* Cie, 1804-1954. Paris, Masson, 1954; 1 vol. 27 cm.

Traité de génétique. I. *Le mécanisme de l'hérédité génétique formelle*. II. *La génétique des populations*, par PHILIPPE L'HÉRITIER, in *Collection Euclide*. Paris, Presses universitaires de France, 1954; 2 vol. 19 cm.

Reconnaissance géologique de la Guyane française méridionale 1948-1949-1950, précédée d'un aperçu géographique, par EDGAR AUBERT DE LA RÜE. Paris, Office de la recherche scientifique Outre-Mer, 1953; 1 vol. 27 cm (présenté par M. P. Fallot).

La Société de Commentry-Fourchambault et Decazeville 1854-1954. Paris, Office de propagande générale, 1954; 1 vol. 24,5 cm.

Union internationale de physique pure et appliquée. *Circulaire d'information* et *Réunion de Londres* 7-10 *juillet* 1954; 2 feuillets polycopiés 27 cm.

Serum iron in depressive states (*Endogenous depression and allied conditions*). *A clinical and experimental study*, by BO R: SON KÄLLSTRÖM. *Thèse*. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1954; 1 vol. 22,5 cm.

Lymphogranulomatosis benigna. A clinical and histopathological study of its relation to tuberculosis, by LENNART ZETTERGREN. *Thèse*. Uppsala, Almqvist and Boktryckeri AB, 1954; 1 vol. 22,5 cm.

Outlines of a method for determining the geoid in Sweden by free-air anomalies, by ERIK TENGSTRÖM. *Thèse*. Stockholm, Statens reproduktionsanstalt, 1954; 1 vol. 24 cm.

Tuberculoma of the lung, by OLLE HILLERDAL, in *Acta tuberculosea scandinavica. Supplement* XXXIV. *Thèse*. Copenhagen, Ejnar Munksgaard, 1954; 1 vol. 25 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 JUIN 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **RENÉ DUJARRIC DE LA RIVIÈRE**, élu Membre de la Section d'Économie rurale le 3 mai 1954 en remplacement de M. *Emmanuel Leclainche*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences physiques.

M. le Président donne lecture de la note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 4 juin 1954, son élection a été approuvée; il lui remet la Médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. **RENÉ SOUÈGES** signale à l'Académie la présence de M. **MAHESHWARI**, Membre de l'Académie indienne des Sciences, Directeur du Département de Botanique à New Dehli. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

AÉRODYNAMIQUE. — *Formules pour ondes de choc stationnaires en courant plan.* Note de M. **MAURICE ROY**.

1. Soit, en courant plan et *sans actions massiques*, une onde de choc stationnaire Ω propageant le mouvement 2 dans le mouvement 1 (amont).

Dans le plan orienté et en un point courant de Ω, soient $\vec{s}$ et $\vec{n}$ la tangente et la normale directes à la section de Ω, $\vec{s}_i$ et $\vec{n}_i$ les directions homologues pour les lignes de courant du mouvement $i (i = 1$ ou $2)$, $\mathcal{R}$ et R_i les rayons de courbure des courbes précédentes (rayons de même signe que le demi-axe normal portant le centre correspondant), β et β_i les angles des $\vec{s}$ et $\vec{s}_i$ avec un axe fixe $\vec{x}$, enfin $\alpha_i \equiv \beta - \beta_i$ les angles de $\vec{s}$ avec les vitesses $\vec{V}_i$.

On notera que la dérivation dG_i/ds d'une grandeur G_i suivant $\vec{s}$ (sur l'onde) s'écrit aussi $\cos\alpha_i(\partial G_i/\partial s_i) + \sin\alpha_i(\partial G_i/\partial n_i)$.

2. On sait que le saut d'état et de vitesse à travers l'onde ne dépend que du nombre de Mach relatif à la composante de $\vec{V}_1$ suivant la normale $\vec{n}$ à Ω, ou mieux même de son carré noté ici $\mu_1 = V_1^2 \sin^2\alpha_1/\mathcal{A}_1^2$ ($\mathcal{A}_1$, célérité du son dans le milieu 1).

Les formules suivantes sont commodes (avec $\gamma \equiv c_p/c_v$; $k = \gamma - 1/\gamma + 1$):

$$(1)\quad \begin{cases} \mu_2 \equiv \dfrac{V_2^2 \sin^2\alpha_2}{\mathcal{A}_2^2} = \dfrac{k\mu_1 + 1 - k}{k\mu_1 + \mu_1 - k}; & \dfrac{p_2}{p_1} = k\mu_1 + \mu_1 - k; \\ \mathcal{A}_2^2 = \dfrac{(k\mu_1 + \mu_1 - k)(k\mu_1 + 1 - k)}{\mu_1}; & \dfrac{V_2 \sin\alpha_2}{V_1 \sin\alpha_1} = \dfrac{\operatorname{tg}\alpha_2}{\operatorname{tg}\alpha_1} = \dfrac{\rho_1}{\rho_2} = \dfrac{k\mu_1 + 1 - k}{\mu_1}. \end{cases}$$

3. Supposons que *toutes les lignes de courant* du mouvement 2 proviennent du milieu amont 1, lui-même supposé à *vitesse-limite et entropie uniformes.* Alors, des formules générales que j'ai données antérieurement [1] montrent immédiatement que l'amont 1 est irrotationnel, que la constante de Bernoulli est invariable et la même dans tout le courant (1 + 2), enfin que l'onde Ω engendre sur sa face aval le tourbillon ζ_2 exprimé par

$$(2)\qquad \zeta_2 \equiv \frac{T_2}{2V_2}\frac{\partial S_2}{\partial n_2} = \frac{T_2}{2V_2 \sin\alpha_2}\frac{dS_2}{ds} = \frac{V_1 \sin\alpha_1(\mu_1 - 1)^2}{[2 + (\gamma - 1)\mu_1]\mu_1^2}\frac{d\mu_1}{ds},$$

avec

$$(3)\quad \begin{cases} \dfrac{1}{\mu_1}\dfrac{d\mu_1}{ds} = 2\operatorname{cotg}\alpha_1 \dfrac{d\alpha_1}{ds} + \dfrac{(\gamma - 1)\mu_1 + 2\sin^2\alpha_1}{\sin^2\alpha_1}\dfrac{1}{V_1}\dfrac{dV_1}{ds}; \\ \dfrac{d\alpha_1}{ds} = \dfrac{1}{\mathcal{R}} - \dfrac{\cos\alpha_1}{R_1} + \dfrac{\sin^2\alpha_1 - \mu_1}{V_1 \sin\alpha_1}\dfrac{\partial V_1}{\partial s_1}; \qquad \dfrac{1}{V_1}\dfrac{dV_1}{ds} = \sin\alpha_1\left(\dfrac{1}{R_1} + \dfrac{\operatorname{cotg}\alpha_1}{V_1}\dfrac{\partial V_1}{\partial s_1}\right). \end{cases}$$

On note que ζ_2 a le signe de $d\mu_1/ds$. Sauf les cas aberrants $\alpha_1 = 0$ (onde-cloison) et $\mu_1 = 1$ (onde évanescente, ou de Mach), ζ_2 ne s'annule que si $d\mu_1/ds = 0$, c'est-à-dire si μ_1 est stationnaire sur la face amont de l'onde. Et, alors, l'entropie est stationnaire sur la face aval.

On notera aussi que $d\mu_1/ds = 0$ ne nécessite la planéité de l'onde ($1/\mathcal{R} = 0$) que si le courant amont est uniforme ($\partial V_1/\partial s_1) = 0 = (1/R_1)$. Dans tout cas *moins particulier*, la condition $d\mu_1/ds = 0$ exprime, par (3), la relation qui doit exister entre la courbure $1/\mathcal{R}$ de l'onde et l'accélération du fluide sur sa face amont $[\gamma_{s_1} = (V_1 \partial V/\partial s_1);\ \gamma_{n_1} = (V_1^2/R_1)]$ pour que le courant aval reste irrotationnel (et, alors, aussi à isentropie uniforme).

4. Les formules ci-après, en y joignant les formules (1) et (3), permettent de calculer l'accélération ($\gamma_{s_1} = V_2 \partial V_2/\partial s_2$; $\gamma_{n_2} = V_2^2/R_2$) du fluide sur la face

---

[1] *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 187.

aval de l'onde Ω

$$(4)\quad\begin{cases}\dfrac{1}{p_2}\dfrac{dp_2}{ds}=\dfrac{1}{p_1}\dfrac{dp_1}{ds}+\dfrac{2\gamma}{2\gamma\mu_1-(\gamma-1)}\dfrac{d\mu_1}{ds},\\ \text{avec}\\ \dfrac{1}{p_2}\dfrac{dp_2}{ds}=-\dfrac{\gamma\mu_2}{\sin\alpha_2}\left(\dfrac{1}{R_2}+\dfrac{\cot g\,\alpha_2}{V_2}\dfrac{\partial V_2}{\partial s_2}\right);\\ (1+tg^2\alpha_2)\dfrac{d\alpha_2}{ds}=-\dfrac{2\,tg\,\alpha_1}{(\gamma+1)\mu_1^2}\dfrac{d\mu_1}{ds}+(1+tg^2\alpha_1)\dfrac{d\alpha_1}{ds},\\ \text{avec}\\ \dfrac{d\alpha_2}{ds}=\dfrac{1}{\mathcal{R}}-\dfrac{\cos\alpha_2}{R_2}+\dfrac{\sin^2\alpha_2-\mu_2}{V_2\sin\alpha_2}\dfrac{\partial V_2}{\partial s_2}.\end{cases}$$

Encore que soit digne de remarque la relative complexité des formules (4), celles-ci peuvent rendre service, notamment, pour interpréter des informations expérimentales telles que strioscopies relatives à la position et à la forme d'une onde de choc, ou mesures de pression sur des parois limitant l'écoulement.

5. Exceptionnellement, nos formules ci-dessus se simplifient beaucoup pour une onde localement orthogonale ($\alpha_1=\alpha_2=\pi/2$; $\mu_1\equiv M_1^2=V_1^2/\mathcal{C}_1^2>1$). En notant M le nombre de Mach usuel, elles deviennent

$$(5)\quad\begin{cases}\zeta_2=\dfrac{(\gamma+1)V_1}{4R_1}\left(\dfrac{M_1^2-1}{M_1}\right)^2\quad(\zeta_2R_1>0);\\ \dfrac{R_2}{R_1}=-\dfrac{2+(\gamma-1)M_1^2}{M_1^2[\gamma+1-2(M_1^2-1)]};\\ \dfrac{M_2^2}{V_2}\dfrac{\partial V_2}{\partial s_2}+\dfrac{M_1^2}{V_1}\dfrac{\partial V_1}{\partial s_1}=\dfrac{2}{(\gamma+1)\mathcal{R}}.\end{cases}$$

On en déduit, notamment, qu'au point considéré

a. la planéité éventuelle de l'onde $\Omega(1/\mathcal{R}=0)$ *entraîne seulement la proportionnalité, avec signes contraires, des accélérations tangentielles amont et aval;*

b. si ces accélérations ont même signe, donc aussi les variations d'état dans le sens $\vec{s_i}$ de l'écoulement, la courbure $1/\mathcal{R}$ de l'onde a elle-même le signe commun des $\partial V_i/\partial s_i$;

c. les courbures $1/\mathcal{R}_i$ des trajectoires incidente et réfractée sont ou non de même signe selon que $M_1 \gtrless \sqrt{1+(\gamma+1)/2}$, condition qui fait jouer une valeur critique guère signalée autrement;

d. si le courant amont est *uniforme*, et si l'onde Ω est convexe vers lui ($\mathcal{R}<0$), le fluide du filet orthogonal à Ω ralentit immédiatement en arrière de l'onde ($\partial V_2/\partial s_2<0$), résultat que j'ai déjà démontré en 1924 [2].

6. Si, au point considéré de Ω, on a non seulement $\alpha_1=\alpha_2=\pi/2$, mais aussi $d\alpha_1/ds=0$, d'où aussi $d\alpha_2/ds=0$, ce qui signifie que l'onde est tangente à la

---

[2] *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 692.

surface orthogonale des trajectoires du courant (irrotationnel) amont, la condition $d\alpha_i/ds = 0$ s'exprime

$$(6) \qquad \frac{1}{\mathcal{R}} = \frac{M_1^2 - 1}{V_1}\frac{\partial V}{\partial s_1} = -\frac{1 - M_2^2}{V_2}\frac{\partial V_2}{\partial s_2},$$

et entraîne que $\partial V_2/\partial s_2$ est toujours de signe contraire à $\partial V_1/\partial s_1$ qui a même signe que $\mathcal{R}$. Ce résultat est classique pour le courant uni-dimensionnel qui doit, en réalité, être radial $(1/R_1 = 1/R_2 = 0)$, comme indiqué antérieurement ([3]).

7. Une Note ultérieure discutera une application particulière des formules ci-dessus.

PHYSIQUE. — *Théorie des gaz*. XX. Note de M. **Jacques Duclaux**.

Des Mémoires précédents ([1]) exposent une théorie des gaz qui fait reposer les écarts de leur compressibilité, par rapport à celle des gaz parfaits, sur une association progressive des molécules. Pour faciliter les calculs et arriver rapidement à une comparaison avec l'expérience j'avais dû adopter un mode de calcul provisoire, auquel on pouvait faire deux objections. Il était en désaccord avec la loi habituelle d'action de masses, et reposait sur l'hypothèse peu vraisemblable que les molécules s'associaient uniquement en groupes de 2, 4, 8, 16, ..., les groupes intermédiaires de 3, 5, 6, ... étant exclus. Il était nécessaire de montrer que ces objections pouvaient être levées sans rien changer au principe de la théorie.

Si l'on admet que les assemblages peuvent être formés d'un nombre quelconque n de molécules simples, qu'ils sont en équilibre dynamique les uns avec les autres, et que chacun ne peut perdre ou gagner qu'une seule molécule simple à chaque transformation, la loi d'action de masses conduit à la formule générale

$$C_1 C_n = K_n C_{n+1},$$

dans laquelle C_n est la concentration (nombre par unité de volume) des assemblages de n molécules simples. Les coefficients K_n sont fonction de la température seule, et leur connaissance permet de calculer la compressibilité.

Comme on ne sait *a priori* rien sur leur valeur, la seule manière de les déterminer est de leur donner des valeurs arbitraires en les faisant varier jusqu'à ce que le calcul soit d'accord avec l'expérience. Comme il fallait s'y attendre, le calcul est laborieux; pour les plus basses températures étudiées et les plus

([3]) *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 278.

([1]) Plusieurs Mémoires depuis 1950 au *Journal de Physique* et au *Journal de Chimie physique*.

fortes pressions, il faut pour atteindre l'approximation nécessaire du dix-millième (0,0001) connaître les valeurs des 80 premiers coefficients K_n au moins. Tout ce qu'on sait de ces 80 inconnues est que, vraisemblablement, leur variation en fonction de n est régulière. Il est remarquable que cette condition à elle seule rende résoluble un problème physique qui, au point de vue purement mathématique, n'a pas de sens puisque le nombre des chiffres expérimentaux à reproduire ne dépasse pas 12.

Le calcul se fait par approximations successives. Après 55 approximations je ne suis pas encore arrivé à des résultats absolument satisfaisants, puisque les écarts entre le calcul et l'expérience sont encore de l'ordre du millième des quantités mesurées. De petites retouches seront donc encore nécessaires, mais le résultat principal doit être considéré comme acquis : il est possible de représenter la compressibilité des gaz en échappant aux objections rencontrées par le premier mode de calcul. La théorie acquiert de ce fait une base physico-chimique solide.

A titre d'exemple je donnerai les chiffres pour l'azote à la température de — 131° et sous la pression de 45 atm. La composition de la masse gazeuse est

Nombre de molécules simples	595
» d'assemblages de 2	161
» » 3	75
» » 4	44
» » 5	29
» » 6	21
» » 7	16
» » 8	12
» » plus de 8	47
	1000

Bien que ces nombres puissent être améliorés, ils s'écartent très peu des nombres définitifs.

La première constante K_1 qui fixe le rapport entre les molécules simples et les molécules doubles [ici N_2 et $(N_2)_2$] est en rapport avec la constante de pression interne a de Van der Waals. La relation est

$$K_1 = \frac{RT}{a}.$$

Sous cette forme c'est une relation purement algébrique, issue du rapprochement de deux formules. Elle ne correspond pas entièrement à la réalité, mais donne une approximation suffisante pour permettre d'étendre aux coefficients K_1 les relations déjà connues relatives à a (Van Laar, etc.)

La relation entre K_1 et le premier coefficient de la formule du viriel est moins simple, et de ce côté encore il semble que cette formule soit une expression purement mathématique qui serre la réalité de moins près que celle de Van der Waals.

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Essai d'explication physique de la couche diffusante profonde (deep scattering layer ou D. S. L.) dans une hydrosphère stratifiée.* Note de M. **Donatien Cot**.

Des observations de l'aviso polaire « *Commandant Charcot* » en 1949-1950 (¹), on croit pouvoir conclure à la formation éventuelle d'une pseudo-couche renvoyant vers la surface une fraction des ébranlements ultrasonores utilisés dans certains appareils de sondage bathymétrique.

En raison de la faible variation avec la profondeur du rapport $\gamma = (C_p/C_v)$ des chaleurs spécifiques, nous pourrons admettre pour la résistivité acoustique d'une couche horizontale homogène, l'expression $R = c\rho$. Entre deux couches successives de résistivités R_1 et R_2, le rapport en amplitude, de l'ébranlement réfléchi à l'ébranlement incident, s'écrit

$$r = \frac{|1-\mu|}{1+\mu} = \frac{|\Delta R_1|}{R_1+R_2}, \quad \text{en posant} \quad \Delta R_1 = R_2 - R_1 \quad \text{et} \quad \mu = \frac{R_2}{R_1}.$$

Les méthodes usuelles (²) permettent de calculer, d'après les températures et les salinités des deux couches, leurs densités *in situ* ρ_1 et ρ_2, ainsi que les célérités c_1 et c_2 nécessaires pour obtenir les résistivités acoustiques et leur rapport μ. D'après son expression, r est maximum, en valeur absolue, pour μ minimum, ou pour $|\Delta R_1|$ maximum, R n'étant que lentement variable. Sur le plan horizontal de séparation des deux couches, l'ébranlement réfléchi aura donc une intensité maximum et produira sur l'enregistreur le même effet qu'une couche diffusante axée sur la profondeur moyenne $(h_1+h_2)/2$, renvoyant vers la surface une portion appréciable du rayonnement incident.

En plus de cette cause, on pourra aussi observer une D. S. L. par suite d'une discontinuité dans la masse liquide à une certaine profondeur. Un cas de ce genre se présente dans le deuxième des exemples suivants.

Premier exemple. — Les observations faites à la station 13 du *Charcot* (30 mai 1949, par 17°30′ S, 89°37′ E et 5 280 m de fond) nous ont conduit par le calcul des $|\Delta R|$, à prévoir l'existence d'une première D. S. L. par 125 m et d'une deuxième par 350 m environ de profondeur. D'après les renseignements fournis par M. P. Tchernia, officier océanographe, une D. S. L. a été observée entre 135 et 180 m et une autre entre 450 et 550 m.

Deuxième exemple. — A la station 16, faite le 10 mai 1949 par 4°52′ N, 61°16′ E, les observations du *Charcot* montrent que, dans l'intervalle 300 à

(¹) Voir *Rapport sur les observations faites par le* Commandant Charcot, *etc.*, Service Central Hydrographique, Paris, 1950 et *Bulletin d'information du C. O. E. C.*, n° 10, décembre 1951 (même adresse).

(²) *Cf.* Adrien Foch, *Acoustiques*, Armand Colin, Paris, 1934.

500 m, les salinités et les températures étaient à peu près les mêmes. Les deux couches 300 à 400 m et 400 à 500 m peuvent donc être considérées comme n'en formant qu'une seule, où la réceptivité acoustique réelle est de $1539\sqrt{\gamma}$.

Il y a donc une discontinuité du milieu entre 250 et 400 m environ. L'observation a situé la D. S. L. entre 320 et 450 m.

Troisième exemple. — A la station 12 du *Charcot* (25 avril 1949, par 27°25′ S, 105°47′ E et par 5 400 m de fond) nous prédirions une D. S. L. entre 200 et 300 m d'immersion. Les observations la situent entre 400 et 500 m. Mais il n'y a pas eu d'observation de température et de salinité pour $h = 400$, ce qui a pu influer sur notre prévision.

Quatrième exemple. — Station 19 du *Charcot* (10 janvier 1950, par 65°07′ S, 144°58′ E par fond de 3 000 m. Nos calculs donnent un premier maximum de $|\Delta R|$ entre 50 et 75 m et un deuxième entre 100 et 150 m, lesquels n'ont pas donné lieu à enregistrement, le projecteur employé produisant des émissions longues, d'une durée de 0,67 s correspondant à une valeur de 100 m pour la longueur du train d'ondes dans l'eau. Nous, obtenons d'autre part, un faible maximum de $|\Delta R|$ pour $h = 400$ environ. L'observation a donné une D. S. L. entre 450 et 550 m. Ce résultat nous paraît favorable, cette station ayant été faite à 5° du continent antarctique. La température de l'eau de la mer était de — 0°,88 C en surface, de — 1°,61 à 50 m et atteignait un maximum de + 1°,5 à 300 m, d'où elle diminuait jusqu'à + 0°,18 à 2 000 m.

De l'ensemble des résultats qui précèdent, nous croyons pouvoir conclure que la méthode préconisée par nous peut servir à expliquer la production de la D. S. L. par des processus physiques. En ce qui concerne les variations en profondeur de cette couche au cours de la journée, nous les supposons liées aux variations des températures des couches supérieures de la mer sous l'effet du rayonnement solaire. Les valeurs de $|\Delta R|$ dans ces couches ont, en effet, une influence déterminante sur la profondeur calculée de la D. S. L. qui est, le plus souvent, observée entre 300 et 400 m.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la persistance de cellules sans chondriome dans les radicules ayant subi un traitement thermique.* Note de M. **Pierre Dangeard.**

Le chondriome est un élément fragile de la cellule qui peut être détruit en particulier par l'action de la chaleur. Cette destruction, comme nous l'avons montré [1], peut avoir lieu dans des cellules encore vivantes. En outre les cellules qui ont été privées de chondriome peuvent survivre au moins un certain temps, mais il importait de savoir si leur chondriome était régénéré rapidement, comme cela se produit dans le cas d'une destruction par voie

---

(1) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1276.

chimique, ou bien si, en l'absence de cette régénération les cellules évoluent vers la nécrose.

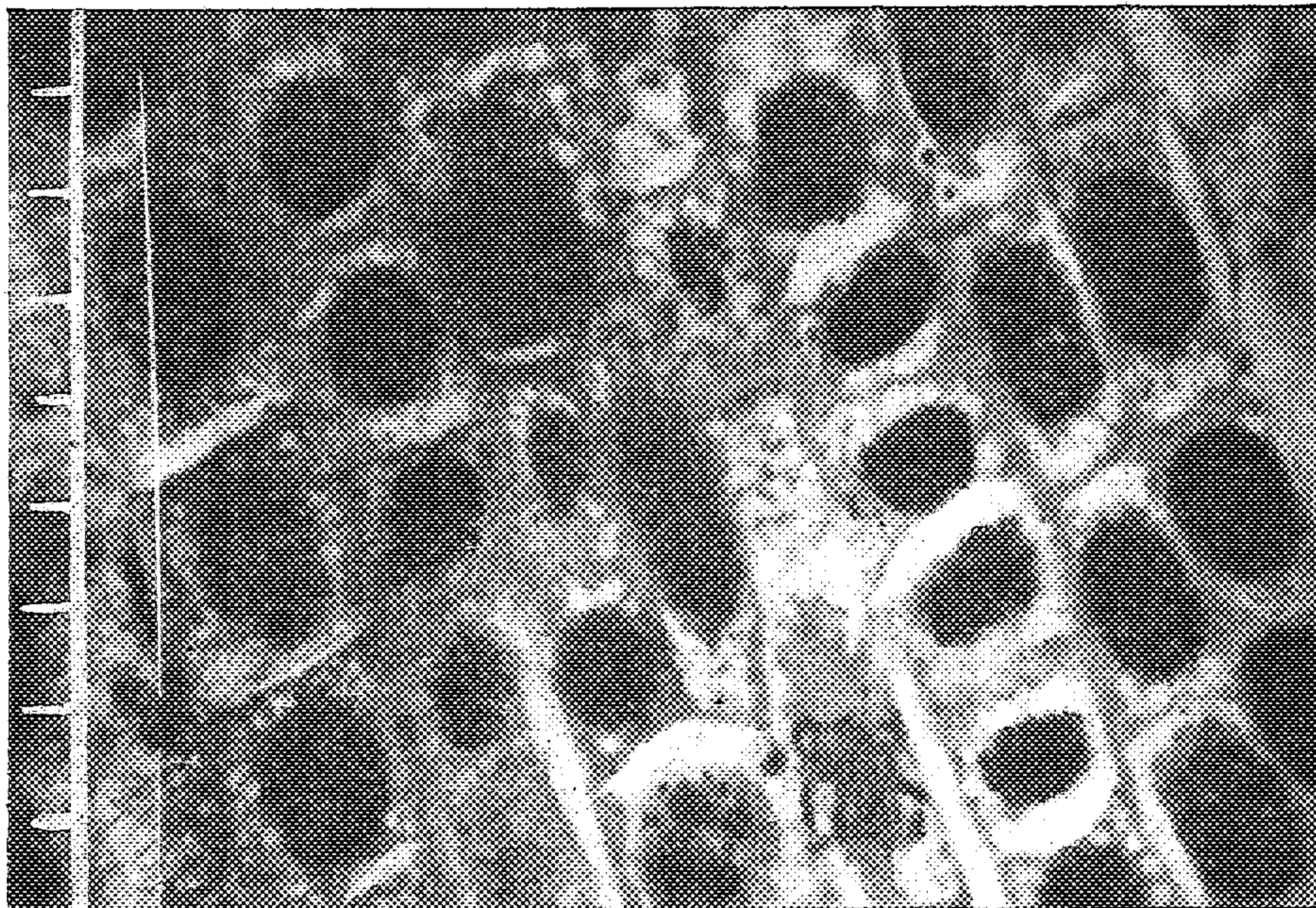
En fait pour obtenir des précisions sur le comportement des cellules privées de chondriome nous avons restreint les essais aux radicules de deux plantes précédemment étudiées : le Maïs et le Pin maritime. Des radicules de jeunes plantules sont traitées par la chaleur dans les conditions qui détruisent le chondriome avec une probabilité d'environ 50 % dans les cellules vivantes. Replacées à la température ordinaire il arrive souvent que ces radicules, après 24 h sont encore privées de chondriome. On pourrait penser qu'il s'agit d'un simple retard dans la régénération du chondriome, mais comme il nous est arrivé de trouver des îlots de cellules sans chondriome plusieurs jours après le choc thermique et sur des radicules dont la croissance avait repris et où les mitoses étaient nombreuses il nous a semblé que la question pouvait prendre une importance nouvelle.

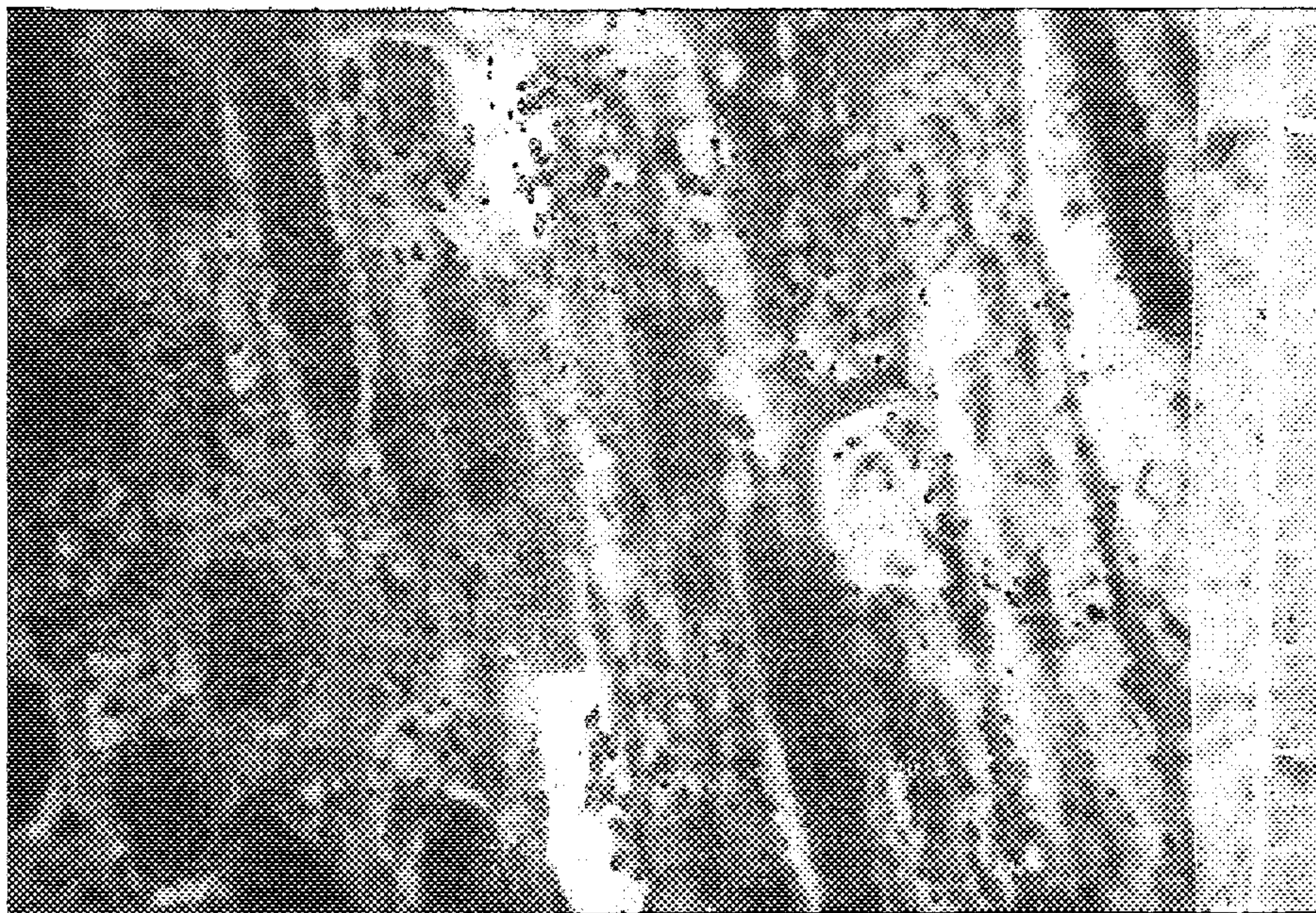
Nous pouvons à ce sujet donner les indications suivantes : dans le cas du Pin les cellules sans chondriome peuvent occuper une zone très étendue dans le point de végétation de la radicule et elles passent peu à peu à des cellules à chondriome abondant vers la région de différenciation cellulaire; dans d'autres cas les cellules sans chondriome occupent seulement une région limitée du proméristème, région qui peut être quelconque et il arrive par exemple qu'au même niveau de la radicule il y ait d'un côté un chondriome normal et de l'autre absence totale de chondriosomes (*fig.* 1). Chez le Maïs les cellules sans chondriome peuvent se trouver dans le proméristème, mais le plus souvent il s'agit du périblème ou du tissu procambial dont les cellules demeurent sans chondriome alors que le plérome possède des mitochondries abondantes et normales.

Ajoutons que des cellules sans chondriome ou avec chondriome très rare ont été observées six jours et parfois même dix jours après avoir subi le traitement thermique, alors que la croissance était largement reprise et que les mitoses étaient nombreuses.

Le fait d'observer des cellules privées de chondriome qui se divisent, montrent des noyaux en état de mitose et ne semblent pas différer dans leur comportement des cellules voisines pourvues de mitochondries nombreuses et typiques semble, à vrai dire, assez inattendu. Or, l'absence de chondriome se constate, entre autres, sur des préparations fixées et colorées par la méthode de Regaud. Comme les chondriosomes, dans ces préparations, peuvent être observées parfaitement différenciées dans certaines régions du méristème alors qu'ils font défaut dans d'autres secteurs, il est difficile de mettre en cause cette méthode et d'invoquer une défectuosité quelconque de la fixation ou de la coloration. Il faut souligner d'ailleurs que les radicules non traitées (radicules-témoins) ne montrent jamais de cellules sans chondriome par la méthode de

Regaud. Il y a donc là de toutes manières un fait important mais dont il convient de préciser la signification.





Deux régions prises dans le méristème terminal d'une même radicule de Pin maritime trois jours après un traitement d'une heure à l'étuve à 45°. Dans un secteur (photo du haut) le chondriome est absent (détruit et non régénéré) alors que dans une région voisine (photo du bas) le chondriome est abondant et normal. Noter la présence de noyaux en mitose dans des cellules sans chondriome. Méthode de Regaud. Une division de l'échelle vaut 10 μ.

Que faut-il en effet conclure de ces observations? On pourrait évidemment en déduire que le chondriome n'a pas en réalité toute l'importance qu'on lui attribue généralement, mais on peut aussi invoquer des suppléances par des éléments du cytoplasme siégeant au-dessous de la visibilité microscopique (*cytogranula*) ou par des échanges rapides impliquant une solidarité des cellules de méristème.

BIOLOGIE. — *Recherches sur la régénération chez les Annélides primitifs, les* Saccocirrus *et les* Polygordius. Note (*) de M. CONSTANTIN DAWYDOFF.

Profitant de mon séjour à la Station zoologique d'Endoume (Marseille) pendant l'été 1952, j'ai entrepris une série d'expériences sur la régénération des *Polygordius* et des *Saccocirrus* (*S. papillocercus* Bobr.). Ce travail avait été commencé depuis longtemps. Ainsi j'avais déjà abordé cette question en Russie au cours de mes séjours sur les bords de la Mer Noire (au Laboratoire maritime de Sébastopol), puis à Banyuls et en Indochine.

Toutes ces recherches m'ont démontré que les *Saccocirrus* et les *Polygordius* restituent facilement leurs parties amputées dans les cas, où l'on a affaire au fragment antérieur et à la condition que l'animal soit opéré de telle sorte que restent joints à sa tête un certain nombre de segments post-bucaux. En ce qui concerne la restitution de la région céphalique du ver, elle ne s'effectue dans le tronçon postérieur de l'animal opéré qu'avec certaines difficultés. J'avais l'impression que chez les *Polygordius* elle n'a lieu normalement que dans les cas où l'amputation est pratiquée au voisinage de la bouche. Quant aux *Saccocirrus*, je dois signaler un fait qui m'a paru frappant. En effet, chez les *Saccocirrus* de la Mer Noire (Crimée) la possibilité de restituer la tête est presque nulle [1]. Je n'ai pu obtenir cette restitution que deux fois sur 3 000 animaux opérés (durée des expériences : 60 jours). Au contraire, dans la Méditerranée (Banyuls, Endoume) la bonne moitié des tronçons thoraciques dépourvus de la tête, 40 jours après son amputation, m'a toujours montré les ébauches de deux tentacules céphaliques.

La restitution de l'extrémité céphalique s'effectue chez les *Saccocirrus* non pas par la régénération typique, mais par le *morphallaxis* : après la cicatrisation, le bourgeon de régénération n'apparaît pas, et au niveau de l'amputation la section du tronçon opéré reste nette sans porter extérieurement aucune trace de la céphalisation. C'est à cet endroit (et dans

(*) Séance du 14 juin 1954.

[1] Remarquons à ce propos que les *Protodrilus* régénèrent la tête avec une grande facilité aussi bien dans la Mer Noire que dans la Méditerranée et dans les eaux tropicales de l'Indochine.

la zone environnante) qu'a lieu le remaniement structural des organes qui aboutit à leur transformation en organes et tissus nouveaux. Au contraire, la restitution de la partie thoracique dans les tronçons antérieurs (contenant la tête et quelques segments post-bucaux) s'effectue aussi bien chez les *Polygordius*, que chez les *Saccocirrus*, par une régénération typique, suivie par l'apparition du bourgeon qui s'allonge et se métamérise.

Chez les *Polygordius*, le bourgeon de régénération, au début même de sa formation, s'élargit fortement et prend la forme d'un bulbe qui frappe l'observateur par l'importance de ses dimensions et par sa structure. Notons tout de suite que ce bulbe ne représenta autre chose que l'ébauche du pygidium. En effet, il reste non segmenté et, sur sa périphérie apparaît une rangée équatoriale des structures glandulaires, très caractéristiques du bulbe pygidial de l'adulte. J'ajoute que parfois j'ai observé l'apparition, dans la partie moyenne de ce bulbe d'une ceinture de cils puissants (phénomène fort rare d'ailleurs et que j'ai interprété comme un atavisme).

Ce bulbe pygidial (sur son extrémité distale s'ouvre l'anus), ne prend pas part à l'accroissement du régénérat. L'allongement de ce dernier est dû à l'activité de la zone prépygidiale. C'est dans cette zone que se concentrent les processus morphologiques qui aboutissent à la métamérisation du régénérat. Cette zone active est très mince par rapport au bulbe pygidial, de sorte que, la région terminale du fragment amputé du *Polygordius* affecte le même aspect que celui qui caractérise le tronc de son exolarve au cours de sa métamorphose.

Chez les *Saccocirrus*, la partie distale du bourgeon de régénération ne prend jamais l'allure que nous venons de signaler chez les *Polygordius*. Ici l'extrémité du régénérat appelée à donner le pygidium, présente des dimensions très modestes et n'atteste ses qualités pygidiales que par l'absence de la segmentation et, aux stades avancés, par l'apparition sur sa surface des ébauches des ventouses adhésives.

En passant à la caractéristique sommaire de l'organogénèse régénératrice, notons tout de suite que tous les organes appelés à se restituer dans le régénérat (exception faite pour le système nerveux) se régénèrent à partir des tronçons des organes correspondants restés dans le fragment opéré. Cette régénération s'effectue soit par un simple accroissement de ces tronçons (tube digestif, ectoderme tégumentaire), soit aux dépens du matériel cellulaire auquel ces organes ont donné naissance en subissant pour cela préalablement une dédiférenciation complète ou partielle.

C'est l'origine du mésoderme cœloblastique dans le régénérat qui a surtout attiré mon attention, le processus ne cadrant pas avec le schéma de sa formation pendant la régénération chez les Polychètes. En effet on sait qu'en règle générale, ce matériel cœloblastique prend naissance chez ces derniers aux dépens de l'ectoderme tégumentaire du bourgeon. Or, ce

n'est pas le cas des *Polygordius* ni des *Saccocirrus* (et, j'ajouterai, ni des *Protodrilus*) chez lesquels le cœloblaste, au cours de la régénération, provient toujours du matériel issu des parois de sacs cœlomiques restés dans le fragment opéré (et surtout aux dépens de sa musculature somatopleurale). Bref le cœloblaste nouveau provient du cœloblaste ancien.

La gaine musculo-cutanée, dans la période qui suit la cicatrisation, subit une différenciation et se trouve transformée, de chaque côté du corps, en une accumulation de cellules fusiformes, ou étoilées, d'aspect cœlenchymateux en assurant ainsi un caractère nettement embryonnaire. La première évolution de ce matériel cœloblastique dédifférencié suit, dans le régénérat des *Polygordius* et des *Saccocirrus* des voies différentes. Chez les *Saccocirrus*, ce matériel pénètre dans le bourgeon de régénération et s'arrange là des deux côtés du tube digestif en deux complexes cellulaires allongés, compacts et qui rappellent singulièrement les bandelettes cœloblastiques embryonnaires. Chacune de ces bandelettes se métamérise en se subdivisant en une série linéaire de somites, d'abord pleins, ensuite creux.

Chez les *Polygordius* le processus suit une autre voie. Ici ce matériel cœloblastique, mobilisé, évolue dans deux directions. Dans sa partie antérieure, proximale, voisine du niveau d'amputation, il garde quelque temps son caractère initial, se présentant comme une agglomération cellulaire désordonnée, tandis que sa portion distale pénètre dans le bulbe pygidial et s'agence là en deux sacs cælomiques symétriques et très volumineux qui flanquent le tube digestif. Ces deux formations cælomiques conservent dans le pygidium leur allure première et restent non segmentées. Au contraire, la portion prépygidiale du matériel cœloblastique montre une grande activité histogénétique. C'est de cette activité que résultent non seulement l'accroissement du régénérat, mais aussi pour la plus grande partie sa métamérisation. Cette dernière n'est pas précédée chez les *Polygordius* par la formation des longues bandelettes mésodermiques, comme chez les *Saccocirrus*, mais les somites apparaissent dans le régénérat successivement, isolées une à une par le matériel cœloblastique et au moment même de leur constitution ces somites prennent l'allure de formations vésiculeuses mais à cavités virtuelles.

Il importe de noter que la portion basale des deux cœlomes du pygidium prend aussi une certaine part dans la formation des somites prépygidiales mais leur formation suit dans cette région un mode tout à fait inhabituel pour les Annélides. On les voit s'ébaucher comme des plis de la paroi somatopleurale, qui s'accroissent dans la direction du tube digestif et, en se soudant avec le splanchnotèque, donnent les dissepiments et, par conséquent, aboutissent à la formation des nouvelles vésicules cœlomiques.

M. **Pierre Teilhard de Chardin** expose à l'Académie l'état des recherches entreprises en Afrique (au Sud du Sahara) pour une meilleure connaissance des origines humaines.

M. **Arnaud Denjoy** s'exprime ainsi :

J'ai l'honneur de déposer sur le Bureau de l'Académie un exemplaire de l'Ouvrage paru récemment sous ma signature et intitulé *Mémoire sur la dérivation et son calcul inverse.* C'est la reproduction par phototypie d'un travail publié entre les années 1915 et 1917 et que sa longueur m'avait contraint de répartir entre quatre périodiques successifs. Cette dispersion était une gêne pour les personnes désireuses de prendre connaissance de cette étude. Dans celle-ci j'ai développé, en la complétant par l'analyse de nombreux sujets connexes, la solution que j'avais donnée en 1912 du problème fondamental posé depuis l'origine du calcul infinitésimal, à savoir la recherche de la fonction primitive inconnue d'une fonction donnée dont on sait qu'elle est une dérivée. Ce mémoire fut accueilli jadis avec un intérêt marqué parmi les Écoles moscovite et polonaise. Il fournit à l'étudiant fraîchement issu de la scolarité classique une transition profitable, pour le conduire au seuil de l'Analyse générale des relations entre les espaces topologiques les plus abstraits. Il offre un exemple copieux de l'application des méthodes modernes de la théorie des fonctions de variables réelles aux questions les plus naturelles soulevées par les notions mathématiques et où les seuls moyens disponibles au XIXe siècle montraient leur insuffisance.

M. **Charles Dufraisse** présente à l'Académie le *Rapport annuel* du *Comité National de la Chimie* dont il est le Président.

M. **Harlow Shapley** adresse en hommage à l'Académie un fascicule des *Proceedings of the American Academy of arts and sciences* consacré au deux-centième anniversaire de la naissance de **Benjamin Thompson, Comte Rumford,** pour lequel il a écrit un article intitulé : *The Rumford Bicentennial.*

M. **Albert Francis Blakeslee** adresse en hommage à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux de Génétique.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire d'Agriculture, Biologie végétale et Production agricole du Conservatoire National des Arts et Métiers, pour la première ligne, M. *Jean Motte* obtient 33 suffrages contre 23 à M. *Jean Dufrénoy* et 2 à M. *Jean Guillemat.*

Pour la seconde ligne, M. *Jean Dufrénoy* obtient 42 suffrages contre 7 à M. *Jean Guillemat.* Il y a 6 bulletins blancs et 1 bulletin nul.

Par un vote unanime, à mains levées, l'Académie décide qu'il n'y a pas lieu de présenter un candidat en troisième ligne.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne.................. M. JEAN MOTTE.
En seconde ligne.................. M. JEAN DUFRÉNOY.

CORRESPONDANCE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Union géodésique et géophysique internationale. Xe Assemblée générale, Rome 14-25 septembre 1954. *Programme préliminaire.*

2° Bulletin de l'Académie Malgache. *Numéro spécial du Cinquantenaire.*

3° *W. H. Wollaston mss. at Cambridge,* by L. F. GILBERT, in *Records of the Royal Society of London.*

4° Universidad nacional del Zulia. *Facultad de ciencias medicas.*

5° Id. *Año Centenario de la fundacion de los estudios medicos en el Zulia.*

6° Id. *Abecedario de reflexiones sobre topicos medico-quirurgicos,* por JOSE HERNANDEZ D'EMPAIRE.

ALGÈBRE. — *Sur l'extension du calcul des relations binaires au calcul des matrices à éléments dans une algèbre de Boole complète.* Note de M. JACQUES RIGUET, présentée par M. Jacques Hadamard.

Il avait été signalé (1) à propos de la théorie des réseaux d'interrupteurs que le calcul des matrices à éléments dans une algèbre de Boole était en tout point semblable à celui des relations binaires. Ceci est précisé dans cette Note.

(1) J. RIGUET, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 425.

1. Il semble que les propriétés énoncées sous le nom de « Verifikations theorem de Müller » par L. Löwenheim en $[L_1]$ et $[L_2]$ (2) fassent déjà allusion à ce fait dans un cas particulier. Dans ce qui suit, nous donnons une suite de formules généralisant les formules fondamentales du calcul des relations binaires et qui permettent de généraliser n'importe quelle formule de celui-ci.

Soit E un ensemble, L un treillis distributif complet dont les opérations sont notées $\wedge$ et $\vee$, dont le plus petit élément (respectivement le plus grand élément est noté o (resp. 1) et dont la relation d'ordre est notée $\prec$. On étend de manière évidente $\wedge$, $\vee$ et $\prec$ à l'ensemble $\mathcal{V}$ des « vecteurs » c'est-à-dire des applications de E dans L, respectivement à l'ensemble $\mathcal{M}$ des « matrices » c'est-à-dire des applications de $E \times E$ dans L (3). Outre ces opérations.

— pour u, $v \in \mathcal{V}$, on définit leur produit intérieur $(u \mid v) = \bigvee_{x \in E} (u(x) \wedge v(x))$;

— pour u, $v \in \mathcal{V}$, on définit leur produit tensoriel $u \otimes v$ par

$$(u \otimes v)(x) = u(x) \wedge v(x) \qquad \text{quel que soit } x \in E;$$

— pour $u \in \mathcal{V}$, $\alpha \in \mathcal{M}$, on définit $\alpha u \in \mathcal{V}$ par $\alpha u(x) = \bigvee_{y \in E} (\alpha(y, x) \wedge u(y))$ quel que soit $x \in E$;

— pour $\alpha \in \mathcal{M}$, $\beta \in \mathcal{M}$, on définit $\beta\alpha \in \mathcal{M}$ par $\beta\alpha(x, y) = \bigvee_{z \in E} (\beta(z, y) \wedge \alpha(x, z))$ quels que soient $x, y \in E$.

Enfin, on note $\breve{\alpha}$ la transposée de $\alpha \in \mathcal{M}$: $\breve{\alpha}(x, y) = \alpha(y, x)$. D'autre part on note f le vecteur défini par $f(x) = 1$ quel que soit $x \in E$, par ε la matrice $\varepsilon(x, y) = 1$ quels que soient $x, y \in E$ et par δ la matrice définie par $\delta(x, y) = 1$ ou o suivant que $x = y$ ou non.

On peut alors démontrer les analogues de toutes les formules numérotées de (1) à (30) dans [R. B.]. Par exemple à la formule (2) :

$$R(X_1 \cup X_2) = R(X_1) \cup R(X_2)$$

correspond la formule

$$\alpha(u_1 \vee u_2) = \alpha u_1 \vee \alpha u_2.$$

Dans le tableau ci-dessous, la colonne de droite donne l'analogue de la formule de gauche, les lettres grecques désignant des matrices et les lettres romaines

(2) Dans cette Note on désignera respectivement par $[L_1]$, $[L_2]$, $[L_3]$, [R. B.], les Mémoires suivants :

$[L_1]$ L. LÖWENHEIM, *Math. Ann.*, 68, 1910, p. 169-207;

$[L_2]$ L. LÖWENHEIM, *Math. Ann.*, 73, 1913, p. 245-272;

$[L_3]$ L. LÖWENHEIM, *Math. Ann.*, 79, 1919, p. 223-236;

[R. B] J. RIGUET, *Bull. soc. math. Fr.*, 76, 1948, p. 114-155.

(3) Dans le cas particulier où L est une algèbre de Boole complète on étend aussi la complémentation $'$ à $\mathcal{V}$ et à $\mathcal{M}$ par le même procédé : $\forall x$, $y \in E$, $u'(x) = (u(x))'$, $\alpha'(x, y) = (\alpha(x, y))'$.

des vecteurs.

(31) $\mathrm{SR} \cap \mathrm{T} \subset (\mathrm{S} \cap \mathrm{T}\overset{-1}{\mathrm{R}})(\mathrm{R} \cap \overset{-1}{\mathrm{S}}\mathrm{T})$ (formule de Dedekind), $\beta\alpha \wedge \gamma \prec (\beta \wedge \gamma\breve{\alpha})(\alpha \wedge \breve{\beta}\gamma)$;

(32) $\mathrm{SR} \cap \overset{-1}{\mathrm{T}} = \varnothing \rightleftharpoons \mathrm{TS} \cap \overset{-1}{\mathrm{R}} = \varnothing$, $\beta\alpha \wedge \breve{\gamma} = 0 \rightleftharpoons \gamma\beta \wedge \breve{\alpha} = 0$;

(35) $(\mathrm{A} \times \mathrm{B})(\mathrm{X}) = \begin{cases} \mathrm{B} & \mathrm{X} \cap \mathrm{A} \neq \varnothing, \\ \varnothing & \mathrm{X} \cap \mathrm{A} = \varnothing, \end{cases}$ $(v \otimes w)u = w \wedge (u \mid v)f$;

(36) $\mathrm{S}(\mathrm{A} \times \mathrm{B}) = \mathrm{A} \times \mathrm{S}(\mathrm{B})$, $\beta(u \otimes v) = u \otimes \beta v$;

$(\mathrm{B} \times \mathrm{C})\mathrm{R} = \overset{-1}{\mathrm{R}}(\mathrm{B}) \times \mathrm{C}$, $(v \otimes w)\alpha = \breve{\alpha}v \otimes w$;

$(\mathrm{B}_2 \times \mathrm{C})(\mathrm{A} \times \mathrm{B}_1) = \begin{cases} \mathrm{A} \times \mathrm{C}, \\ \varnothing, \end{cases}$ $(v_2 \otimes w)(u \otimes v_1) = u \otimes (w \wedge (v_1 \mid v_2)f)$;

(19) (p. 126) $\begin{cases} (\mathrm{X} \times \mathrm{Y}) \cap \mathrm{R} = \varnothing \rightleftharpoons \mathrm{X} \cap \overset{-1}{\mathrm{R}}(\mathrm{Y}) = \varnothing, \\ \rightleftharpoons \mathrm{Y} \cap \mathrm{R}(\mathrm{X}) = \varnothing, \end{cases}$ $(u \otimes v) \wedge \alpha = 0 \rightleftharpoons u \wedge \breve{\alpha}v = 0$; $\rightleftharpoons v \wedge \alpha u = 0$.

On voit facilement, qu'à la propriété pour une relation d'être partout définie correspond pour une matrice α la propriété d'être telle que $\breve{\alpha}\alpha \succ \delta$ ou, ce qui est équivalent $\breve{\alpha}f = f$, qu'à la propriété pour une relation d'être fonctionnelle correspond pour une matrice α la propriété (F) : $\alpha\breve{\alpha} \prec \delta \prec \breve{\alpha}\alpha$. Cette propriété est identique à la propriété pour une matrice d'être « disjunktiv » [L_2, § 1]. En effet, dans [L_1], Löwenheim dit qu'un vecteur u est un « disjunktiv system » lorsque l'on a $\varepsilon u = f$ et $u \otimes u \prec \delta$, ou, ce qui est équivalent, lorsque $\alpha = f \otimes v$ a la propriété (F). Il est facile de voir que si α a la propriété (F) et si u est un « disjunktiv system » αu en est un aussi. Il en résulte que, pour que α satisfasse à la propriété (F) il faut et il suffit que, quel que soit $x \in \mathrm{E}$, αf_x soit un « disjunktiv system » (4). Autrement dit α est « *disjunktiv* » *au sens de* [L_2, § 1] *si, et seulement si, il satisfait à la propriété* F.

On peut démontrer la proposition : *Si u et v sont des* « *disjunktiv system* » *alors*

$$v \prec \alpha u \rightleftharpoons u \prec \breve{\alpha}v \rightleftharpoons u \otimes v \prec \alpha,$$

ce qui est l'analogue de

$$y \in \mathrm{R}(x) \rightleftharpoons x \in \overset{-1}{\mathrm{R}}(y) \rightleftharpoons (x, y) \in \mathrm{R}$$

en théorie des relations. Ceci montre que les « disjunktiv system » jouent le même rôle que les éléments de E pour les relations $\mathrm{R} \subset \mathrm{E} \times \mathrm{E}$. Cette remarque semble exprimer essentiellement sous une forme à la fois plus simple et plus générale le Verifikations theorem de Müller.

2. Lorsque L est une algèbre de Boole on peut se servir de l'analogie donnée

(4) f_x désigne le vecteur tel que $f_x(y) = 1$ ou 0 suivant que $x = y$ ou non.

ci-dessus pour retrouver d'une manière beaucoup plus simple les résultats de $[L_3]$ (5). Par exemple le théorème 1 de $[L_3]$ s'énonce :

Pour que l'équation $\alpha u = v$ *ou u est l'inconnue ait une solution il faut et il suffit que* $v \prec \alpha((\breve{\alpha} v')')$ *et alors* $(\breve{\alpha} v')'$ *est une solution particulière.* D'après le lemme *Si* α *est disjonctif, on a, quel que soit* $v : \alpha((\breve{\alpha} v')') = \alpha \breve{\alpha} v$, *on peut montrer que dans le cas où* α *est disjonctif, pour que l'équation* $\alpha u = v$ *ait une solution en u, il faut et il suffit que* $v \prec \alpha \breve{\alpha} v$. *De même pour que l'équation matricielle* $\beta \alpha = \gamma$ *où* α *est l'inconnue ait une solution en* α, *il faut et il suffit que* $\gamma \prec \beta((\breve{\beta} \gamma')')$ *et alors* $(\breve{\beta} \gamma')'$ *est une solution particulière.*

Un travail ultérieur détaillé donnera un exposé systématique de toutes ces questions (6).

THÉORIE DES CORPS VALUÉS. — *Prolongement analytique dans les corps valués complets : domaines quasi connexes.* Note de M. **Marc Krasner**, présentée par M. Jacques Hadamard.

K étant un corps valué, il importe de rendre les homographies $x \to (ax+b)/(cx+d)$ $(a, b, c, d \in K, ad - bc \neq 0)$ partout définies. Pour cela, on va ajouter à K un « point à l'infini » ∞^*, avec les conventions habituelles en géométrie projective. On définit, de la manière habituelle en géométrie projective, les opérations rationnelles et la topologie (prolongeant ceux de K) sur le « corps projectivisé » $K' = K \cup \{\infty^*\}$. On prolonge sur K' la valuation $|x|$ et la distance $d(x, y)$ de K, en posant $|\infty^*| = +\infty$ et si,

$$x \in K,\ d(x, \infty^*) = d(\infty^*, x) = |\infty^* - x| = +\infty.$$

Ceci posé, supposons que la valuation de K soit dense. Soient D un sous-ensemble de K' non disjoint avec K, $\overline{D}$ le complémentaire de D dans K' et $\alpha \in D \cap K$. D sera dit *ultra ouvert* autour de α si, pour tout $\xi \in D$, la distance $d(x, \alpha) = |x - \alpha|$ des $x \in \overline{D}$ à α ne prend qu'un nombre fini de valeurs $< d(\xi, \alpha) = |\xi - \alpha|$. Comme tout $x \in \overline{D}$ est $\neq \alpha$, toutes ces valeurs sont > 0, et, ainsi, α est un point intérieur de D. D sera dit un *domaine quasi connexe* de K' s'il est ultra ouvert autour de tout $\alpha \in D \cap K$. Alors, il est un ensemble ouvert de K' : en effet, tout point $\alpha \neq \infty^*$ de D en est un point intérieur; et, si $\infty^* \in D$, quel que soit $\alpha \in D \cap K$, $d(x, \alpha)$ ne prend, quand x parcourt $\overline{D}$, qu'un nombre fini de valeurs $< d(\infty^*, \alpha) = +\infty$; ainsi, $\overline{D}$ est borné et ∞^* est un point intérieur de D. *La quasi-connexité est préservée par toute homographie.* C'est évident pour les translations, et comme toute homographie est égale à

(5) Et rendre triviaux les énoncés de Luce : *Proc. Amer. Math. Soc.*, 3, n° 3, 1952, p. 382-388.

(6) *Voir* aussi J. Riguet, *Théorie des réseaux d'interrupteurs* (à paraître chez Gauthier-Villars).

l'inversion $J = \{x \to x^{-1}\}$, précédée et suivie par des translations convenables, il suffit de le prouver pour J. Si $\alpha \in D$, notons $L(D, \alpha; a, b)$, où a et $b \geqq a$ sont des nombres réels $\geqq 0$, l'ensemble des valeurs $d = d(x, \alpha)$ telles que $a < d < b$ que prend $d(x, \alpha)$ quand x parcourt $\overline{D}$. Soient $D^* = J.D$ et $\alpha^* \in D^*$. On a $\alpha^* = J.\alpha$, où $0 \neq \alpha \in D$: Si $x \in K'$ et si $x^* = J.x$, on a

$$d(x^*, \alpha^*) = |x^{-1} - \alpha^{-1}| = |(\alpha - x) : \alpha x| = |x - \alpha| : |\alpha| |x|.$$

K étant un espace ultramétrique, le triangle $(0, \alpha, x)$ est isocèle et à base ne dépassant pas les côtés latéraux (et ceci est encore vrai si un des α, x est ∞^*).

On a donc un des trois cas : $|x - \alpha| < |\alpha| = |x|$, $|\alpha| \leqq |x - \alpha| = |x|$, $|x| < |x - \alpha| = |\alpha|$, qui entraînent respectivement :

$$d(x^*, \alpha^*) = |x - \alpha| : |\alpha|^2 = d(x, \alpha) : |\alpha|^2 < |\alpha|^{-1} = |\alpha^*|,$$
$$d(x^*, \alpha^*) = |\alpha|^{-1} = |\alpha^*|, \qquad d(x^*, \alpha^*) = |x|^{-1} > |\alpha^*|.$$

Ainsi, en faisant à x parcourir $\overline{D}$, on obtient, pour tout nombre réel r^* tel que $0 \leqq r^* \leqq |\alpha^*|$, $L(D^*, \alpha^*; 0, r^*) = |\alpha|^{-2} L(D, \alpha; 0, |\alpha|^2 r^*)$ et, pour tout nombre réel $r^* \geqq |\alpha^*|$, $L(D^*, \alpha^*; |\alpha^*|, r^*) = L(D, 0; r^{*-1}, |\alpha|)^{-1}$, où M^{-1} est l'ensemble des inverses des $r \in M$. Soit $\xi^* \in D^*$, d'où $\xi^* = J.\xi$ avec $\xi \in D$. Si $d(\xi^*, \alpha^*) < |\alpha^*|$, on a $d(\xi, \alpha) = |\alpha|^2 d(\xi^*, \alpha^*)$, d'où $L(D^*, \alpha^*; 0, d(\xi^*, \alpha^*)) = |\alpha|^{-2} L(D, \alpha; 0, d(\xi, \alpha))$. D étant ultra-ouvert autour de α, $L(D, \alpha; 0, d(\xi, \alpha))$ est fini et

$$L^* = L(D^*, \alpha^*; 0, d(\xi^*, \alpha^*))$$

l'est aussi. Si $d(\xi^*, \alpha^*) \geqq |\alpha^*|$, on a $d(\xi, \alpha) \geqq |\alpha|$ et L^* est la réunion de $L_1^* = L(D^*, \alpha^*; 0, |\alpha^*|)$, de $L_2^* = L(D^*, \alpha^*; |\alpha^*|, d(\xi^*, \alpha^*))$ et, éventuellement, de l'ensemble $\{|\alpha^*|\}$ d'un seul élément. $L_1^* = |\alpha|^{-2} L(D, \alpha; 0, |\alpha|)$ est fini, car $L(D, \alpha; 0, |\alpha|) \subseteq L(D, \alpha; 0, d(\xi, \alpha))$ l'est. Si $d(\xi^*, \alpha^*) = |\alpha^*|$, L_2^* est vide et, si $d(\xi^*, \alpha^*) > |\alpha^*|$, on a $|\xi| < |\alpha|$ et $d(\xi^*, \alpha^*) = |\xi|^{-1}$, d'où $L_2^* = L(D, 0; d(\xi^*, \alpha^*)^{-1}, |\alpha^*|^{-1}) = L(D, 0; |\xi|, |\alpha|)$. Or, si $x \in K$ est tel que $|\xi| < |x| < |\alpha|$, on a $d(x, \xi) = |x| < |\alpha| = d(\alpha, \xi)$, d'où $L(D, 0; |\xi|, |\alpha|)$ est $\subseteq L(D, \xi; 0, d(\xi, \alpha))$. On a ξ, $\alpha \in D$ et puisque $|\xi| < |\alpha| \leqq +\infty$, on a $\xi \neq \infty^*$ et $\xi \in D \cap K$. D étant ultra-ouvert autour de ξ, $L(D, \xi; 0, d(\alpha, \xi))$ est fini et L_2^* l'est aussi. Donc, dans tous les cas, L^* est fini et D^* est quasi connexe.

L'intersection de deux (et, par suite, d'un nombre fini) *domaines quasi connexes non disjoints* D_1 *et* D_2 *l'est aussi.* En effet, si $\alpha \in D_1 \cap D_2 \cap K$ et si $\xi \in D_1 \cap D_2$, on a $\alpha \in D_1 \cap K$, $\xi \in D_1$ et $\alpha \in D_2 \cap K$, $\xi \in D_2$. Ainsi, $d(x, \alpha)$ ne prend qu'un nombre fini de valeurs $< d(\xi, \alpha)$ quand x parcourt $\overline{D}_1$ ou $\overline{D}_2$. Il en est donc de même quand x parcourt $\overline{D}_1 \cup \overline{D}_2 = \overline{D_1 \cap D_2}$. $D_1 \cap D_2$ étant ouvert, il ne se réduit pas à $\{\infty^*\}$.

Une famille F d'ensembles est dite *enchaînée* si deux ensembles quelconques A et B de F peuvent être joints par une *chaîne*, c'est-à-dire par une suite finie $A = C_0, C_1, \ldots, C_m = B$ d'ensembles de la famille telle que ses deux termes consécutifs quelconques C_{i-1}, C_i soient non-disjoints. *La réunion*

d'une famille enchaînée F *de domaines quasi connexes de* K' *l'est encore*. En effet, soient $D = \cup F$, $\alpha \in D \cap K$ et $\xi \in D$. Il existe A, $B \in F$ tels que $\alpha \in A \cap K$, $\xi \in B$ et soit $A = D_0, D_1, \ldots, D_m = B$ une chaîne entre A et B; pour tout $i = 1, 2, \ldots, m$, $D_{i-1} \cap D_i$ est un domaine quasi connexe et l'on peut choisir, dans cet ensemble, un $\xi_i \neq \infty^*$. Posons $\xi_0 = \alpha$ et $\xi_{m+1} = \xi$. On a $\xi_i \in D_i \cap K$ et $\xi_{i+1} \in D_i$. Ainsi, quand x parcourt $\overline{D}_i$ et, *a fortiori*, quand il parcourt $\overline{D} \subseteq \overline{D}_i$, $d(x, \xi_i)$ ne prend qu'un ensemble fini L_i de valeurs $< d(\xi_{i+1}, \xi_i)$, Or, si $d(x, \alpha) < d(\xi_{i+1}, \alpha) (x \in K')$, on a soit $d(x, \alpha) < d(\xi_i, \alpha)$, soit $d(\xi_i, \alpha) \leqq d(x, \alpha) < d(\xi_{i+1}, \alpha)$, ce qui entraîne

$$d(\xi_{i+1}, \alpha) = d(\xi_{i+1}, \xi_i) \quad \text{et} \quad d(x, \xi_i) \leqq \operatorname{Max}[d(x, \alpha), d(\xi_i, \alpha)] = d(x, \alpha) < d(\xi_{i+1}, \xi_i).$$

Ainsi, $L(D, \alpha; 0, d(\xi, \alpha))$ est $\subseteq \cup L_i$ et est donc fini.

Les domaines quasi connexes forment une classe beaucoup plus étendue que cela ne paraît à première vue. On sait que dans un espace ultramétrique la distance des points d'un cercle à un point n'y appartenant pas et la distance des points de deux cercles disjoints ne dépendent pas du choix de ces points et s'appellent respectivement la distance du cercle considéré au point considéré et la distance des cercles disjoints considérés. Soit C un cercle de K' (pouvant coïncider avec K ou K') et soit K une famille de cercles disjoints contenus dans C et tels que $\cup F \neq C$. Le complémentaire D de $\cup F$ dans C est sûrement un domaine quasi connexe de K' dans deux cas suivants : 1° F est finie; 2° C est un cercle non circonférencié, autrement dit $r = \operatorname{Sup} d(x, y)$, où x, y parcourant indépendamment C, n'est pas atteint, et l'ensemble des $d(U, V)$, U et V parcourant indépendamment F, converge vers r. En effet, si $\alpha \in D \cap K$ et si $\xi \in D$, $d(x, \alpha) < d(\xi, \alpha)$ entraîne $x \in C$, d'où, si $x \in \overline{D}$, on a $x \in \cup F$. Ainsi, il existe un $U \in F$ tel que $d(x, \alpha) = d(U, \alpha)$. Dans le cas 1°, il n'y a qu'un nombre fini des U. Comme $d(\xi, \alpha) < r$ et $d(U, \alpha) \neq d(V, \alpha)$ entraîne $d(U, V) = \operatorname{Max}[d(U, \alpha), d(V, \alpha)]$, $d(U, \alpha)$ ne peut prendre, dans le cas 2, une infinité de valeurs distinctes $< d(\xi, \alpha)$ quand U parcourt F, car, alors, $d(U, V)$ aurait pris une infinité de telles valeurs pour U, $V \in F$, contre l'hypothèse. Ainsi, dans les deux cas, D est quasi connexe.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE GLOBALE. — *Classes caractéristiques et formes différentielles*. Note de M. **André Aragnol**, présentée par M. Joseph Pérès.

La donnée d'une connexion dans un espace fibré à fibre vectorielle euclidienne permet de définir dans les espaces de p-repères des formes différentielles liées aux classes caractéristiques de Stiefel-Whitney et généralisant celle qui permet le calcul de la caractéristique d'Euler-Poincaré d'une variété (1).

(1) Voir Chern, *Annals of Math.*, 46, 1945, p. 674-684; Lichnérowicz, *Comm. math. Helv.*, 22, 1949, p. 290-300; Allendoerfer, *Annals of Math.*, 51, 1950, p. 550-570.

1. Soit T un espace fibré construit sur un complexe K de dimension m. La fibre de T est l'espace vectoriel euclidien E_n de dimension n muni d'une base orthonormée et son groupe structural est le groupe $O(n)$ des transformations orthogonales de E_n. Il est possible, dans ces conditions, de définir une structure d'espace vectoriel euclidien dans chaque fibre de T, ainsi que, pour chaque p de o à $n-1$, l'espace $R(p)$ des $(n-p)$-repères orthonormaux dont la fibre est la variété de Stiefel Y^p.

2. Soit Γ l'espace de coefficients associé à $R(n-1)$. Soit K^p le squelette de dimension $p(p>1)$ de K et $f : K^p \to R(p)|K^p$ une section de la partie de $R(p)$ qui se projette sur K^p, section dont nous désignerons les repères par (c_r) $(r=1, \ldots, n-p)$. Soit $\bar{f} : K^{p+1} \to R(p+1)|K^{p+1}$ une section de $R(p+1)|K^{p+1}$ constituée par des repères (e^*_ρ) tels que, sur K^p, $e^*_\rho = e_\rho$. Appelons $H^p(\bar{f})$ l'espace des vecteurs unitaires normaux aux repères (e^*_ρ) : c'est un espace fibré de base K^{p+1} et de fibre S^p dont nous connaissons sur K^p une section f' telle que $f'(x)=e_{n-p}$ pour $x \varepsilon K^p$. Cette section définit une $(p+1)$-cochaîne $\bar{c}_{p+1}(f, \bar{f})$ de la cohomologie de K^{p+1} à coefficients dans l'espace de coefficients $\Gamma^p(\bar{f})$ associé à $H^p(\bar{f})$. Or, $\Gamma^p(\bar{f})$ est canoniquement isomorphe à $\Gamma|K^{p+1}$. Il en résulte que $\bar{c}_{p+1}(f, \bar{f})$ définit une $(p+1)$-cochaîne $c_{p+1}(f, \bar{f})$ de la cohomologie de K à coefficients dans Γ.

L'inclusion $i : H^p(\bar{f}) \to R(p)|K^{p+1}$ définit un homomorphisme i^* de $\Gamma^p(\bar{f})$ sur l'espace de coefficients associé à $R(p)|K^{p+1}$. Si p est pair, i^* est un isomorphisme, si p est impair, i^* n'est autre que la réduction modulo 2. On voit alors facilement que :

Si p est pair (resp. p impair), $c_{p+1}(f, \bar{f})$ [resp. $c_{p+1}(f, \bar{f})$ mod 2] est la $(p+1)^{\text{ième}}$ classe caractéristique au sens de Whitney.

3. Nous supposons désormais que T, f, $\bar{f}$ sont différentiables de classe $c^r (r \geq 4)$. Soit σ une cellule orientée de dimension $p+1$. $H^p(\bar{f})$ se réduit au-dessus de σ à un produit $\sigma \times S^p$. Choisissons une orientation de S^p. Celle-ci détermine une identification de la fibre de $\Gamma^p(\bar{f})|\sigma$ avec le groupe additif des entiers. Nous noterons $c_{p+1}(f, \bar{f}).\sigma$ la valeur entière que prend alors la cochaîne $c_{p+1}(f, \bar{f})$ sur la cellule σ. Soit ω l'élément de surface de S^p, A_p l'aire de S^p et $\partial\sigma$ le bord de σ. On a

$$\int_{f'(\partial\sigma)} \frac{\omega}{A_p} = c_{p+1}(f, \bar{f}).\sigma$$

4. Dans ce paragraphe T est supposé orientable, c'est-à-dire que son groupe structural se réduit au groupe des rotations de E_n. Soit $R^+(o)$ l'espace des n-repères de même orientation et $(e_i) \varepsilon R^+(o)$. (e_i) peut être décomposé en $(e_\rho) \varepsilon R(p+1)$ et (e_α) $(\alpha = n-p, \ldots, n)$. Soit $N(p+1)$ la structure

fibrée de $R^+(0)$ définie par la projection $(e_i) \to (e_\rho)$. La base de $N(p+1)$ est $R(p+1)$ et l'on passe d'un (e_α) quelconque d'une fibre à un autre par une transformation orthogonale propre. Donnons nous une connexion euclidienne dans $N(p+1)$ définie par rapport aux repères (e_α) appartenant à des sections locales de $N(p+1)$ par des formes différentielles $(\omega_{\alpha\beta})$ $(\alpha, \beta = n-p, \ldots, n)$. Soient $\Omega_{\alpha\beta} = d\omega_{\alpha\beta} - \Sigma_\gamma \omega_{\alpha\gamma} \wedge \omega_{\gamma\beta}$ les formes de courbure et $e^*_\alpha = \Sigma_\beta a_{\alpha\beta} e_\beta$ (1) un changement de repère. Par rapport à la nouvelle section locale ainsi définie, $\omega_{\alpha\beta}$ et $\Omega_{\alpha\beta}$ deviennent $\omega^*_{\alpha\beta}$ et $\Omega^*_{\alpha\beta}$ et l'on a

$$\omega^*_{\alpha\beta} = \Sigma_\gamma \, da_{\alpha\gamma} a_{\beta\gamma} + \Sigma_{\gamma\delta} a_{\alpha\delta} \omega_{\delta\gamma} a_{\beta\gamma},$$
$$\Omega^*_{\alpha\beta} = \Sigma_{\gamma\delta} a_{\alpha\gamma} a_{\beta\delta} \Omega_{\gamma\delta}.$$

Appelons $U(p+1)$ l'espace fibré de projection canonique Π construit sur $R(p+1)$ comme base et dont la fibre qui se projette sur (e_ρ) peut être identifiée à l'espace des vecteurs unitaires normaux à (e_ρ), c'est-à-dire $R(p)$ fibré sur $R(p+1)$. Soit $u \in U(p+1)$ et u_α ses composantes par rapport à (e_α). Les formes $\theta_\alpha = du_\alpha + \Sigma_\beta u_\beta \omega_{\beta\alpha}$ sont transformées par (1) en $\theta^*_\alpha = \Sigma_\beta a_{\alpha\beta} \theta_\beta$. Posons :

$$\Omega^{p+1} = \frac{(-1)^k}{2^{2k}\Pi^k k!} \Sigma_{\alpha_1 \ldots \alpha_{2k}} \Omega_{\alpha_1\alpha_2} \wedge \ldots \wedge \Omega_{\alpha_{2k-1}\alpha_{2k}} \qquad \text{si} \quad p+1 = 2k,$$

$$\Omega^{p+1} = 0 \qquad \text{si } p+1 \text{ est impair},$$

$$\Phi^{p+1}_\lambda = \Sigma_{\alpha_1 \ldots \alpha_{p+1}} \Omega_{\alpha_1\alpha_2} \wedge \ldots \wedge \Omega_{\alpha_{2\lambda-1}\alpha_{2\lambda}} \wedge \theta_{\alpha_{2\lambda+1}} \wedge \ldots \wedge \theta_{\alpha_p} u_{\alpha_{p+1}},$$

$$\Pi^p = \frac{(-1)^{p+1}}{2^{p+1}\Pi^{\frac{p+1}{2}}} \sum_{\lambda=0}^{\lambda=\frac{p}{2}} (-1)^\lambda \frac{1}{\lambda!\,\Gamma\left(\frac{p-2\lambda+2}{2}\right)} \Phi^{p+1}_\lambda.$$

D'après les formules de changement de repères établies précédemment, Ω^{p+1} est une forme sur $R(p+1)$ et Π^p est une forme sur $R(p+1)$. On a, d'après un calcul classique :

$$\Pi^* \Omega^{p+1} = d\Pi^p.$$

Or, Π^p se réduit sur une fibre de $U(p+1)$ à ω/A_p. Il en résulte que, si γ^{p+1} est une chaîne de dimension $p+1$ de K munie des $(n-p-1)$ — repères de $\bar{f}$ tandis que son bord $\partial\gamma^{p+1}$ est muni des $(n-p)$ — repères de f, on a :

$$\int_{\gamma^{p+1}} \Omega^{p+1} = c_{p+1}(f, \bar{f}).\gamma^{p+1} + \int_{\partial\gamma^{p+1}} \Pi^p.$$

5. Supposons qu'il existe dans $R^+(0)$ une connexion euclidienne définie par des formes ω_{ij}. On vérifie facilement que la matrice $(\omega_{\alpha\beta})$ constituée par les formes n'appartenant pas aux $(n-p-1)$ premières lignes et aux $(n-p-1)$ premières colonnes de (ω_{ij}) définit une connexion euclidienne dans $N(p+1)$.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la mesure du rougissement des céphéides.* Note (*) de Mlle **Renée Canavaggia**, présentée par M. André Danjon.

Méthode pour calculer le rougissement interstellaire d'une céphéide par rapport à une autre céphéide ayant même rougissement intrinsèque.

On sait que les couleurs de η A*ql* ne coïncident pas avec celles des supergéantes normales. D. L. Harris III a montré récemment (1) que l'on rendait compte de ce fait en admettant que η A*ql* est une étoile rougie ($v - i \sim 0{,}32$).

Nous voulons donner ici une méthode qui permet de calculer (dans certaines conditions), le rougissement relatif de deux céphéides à partir de leurs indices de couleur.

Rougissement interstellaire. — Soient I, R, G, B, V les couleurs d'une étoile non rougie, i, r, g, b, v les excès de magnitude introduits par un rougissement. Se donner une loi de rougissement interstellaire, sur la base $v - i = 1$, c'est se donner les rapports, supposés constants, des excès de couleur $(r - i)/(v - i)$, $(g - i)/(v - i)$, $(b - i)/(v - i)$.

La première ligne du tableau donne la loi de rougissement interstellaire utilisée par D. L. Harris (loi Morgan-Harris, résultats non encore publiés). On peut remarquer que cette loi est très voisine de la loi donnée par Mlle Divan (mesures personnelles et discussion de mesures de Stebbins et Whitford, résultats non encore publiés).

Rougissement intrinsèque d'une céphéide. — C'est un fait d'expérience que les indices de couleur d'une céphéide au cours de sa variation (quand on excepte la couleur U), sont très sensiblement fonction linéaire les uns des autres [*cf.* par exemple Wesselink (2)].

On a calculé R — I, G — I, B — I en fonction linéaire de V — I, pour δC*ep* et ηA*ql* par la méthode des moindres carrés, à partir des données brutes de l'observation. Le terme constant a ensuite été modifié de façon à éliminer les couleurs des étoiles de comparaison, de sorte que les indices sont rapportés aux zéros de la photométrie en six couleurs.

$$(a)\ \overbrace{\begin{cases} R - I = +\,0{,}175_{\pm 6}(V - I) + 0{,}000, \\ G - I = +\,0{,}425_{\pm 6}(V - I) - 0{,}016, \\ B - I = +\,0{,}659_{\pm 6}(V - I) + 0{,}011; \end{cases}}^{\delta\ Cep.} \qquad (b)\ \overbrace{\begin{cases} R - I = +\,0{,}201_{\pm 3}(V - I) + 0{,}034, \\ G - I = +\,0{,}404_{\pm 3}(V - I) + 0{,}038, \\ B - I = +\,0{,}651_{\pm 4}(V - I) + 0{,}055. \end{cases}}^{\eta\ Aql.}$$

La forme linéaire des relations exprime que l'évolution d'une céphéide

(*) Séance du 14 juin 1054.

(1) *Astrophys. J.*, 119, 1954, p. 297.

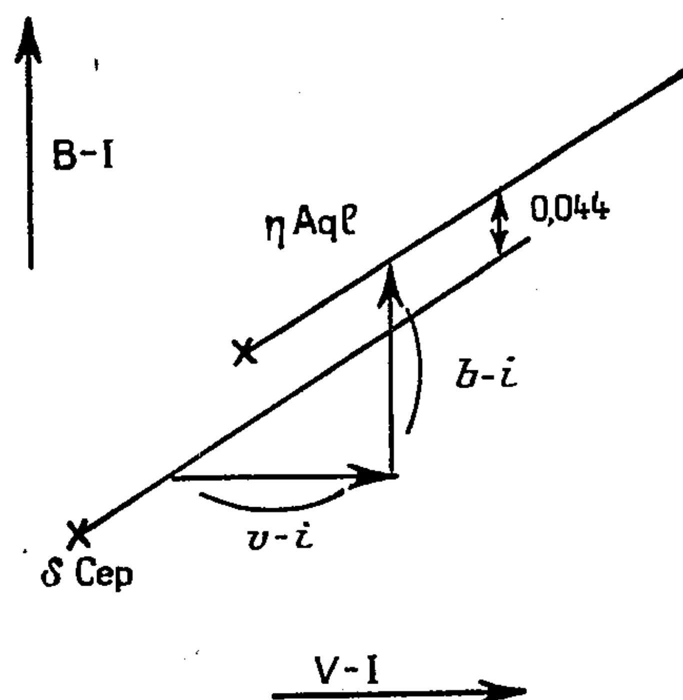
(2) *B. A. N. X*, 1947, p. 253.

(pour les couleurs considérées) obéit à une loi de rougissement. Quand on passe d'un état I, R, ..., V, de δ *Cep* par exemple à un état moins chaud, $I+i$, ..., $V+v$, les rapports des excès de couleur $(r-i)/(v-i)$, $(g-i)/(v-i)$, $(b-i)/(v-i)$, restent constants : ce sont les coefficients de $V-I$ dans les équations (a). On peut les appeler : les coefficients du rougissement intrinsèque de δ *Cep*.

On peut penser que les céphéides de même type suivent une même loi de rougissement intrinsèque (lentement variable avec la température). La comparaison des équations (a) et (b) montre que δ *Cep* et η *Aql* suivent aussi sensiblement une même loi dont les coefficients (moyenne pour δ et η), constituent la dernière ligne du tableau.

	$\frac{i-i}{v-i}$.	$\frac{r-i}{v-i}$.	$\frac{g-i}{v-i}$.	$\frac{b-i}{v-i}$.	$\frac{v-i}{v-i}$.
Rougissement interstellaire	o	0,344	0,625	0,812	1
» intrinsèque	o	0,188	0,414	0,655	1

Il est maintenant très facile de déterminer s'il y a un rougissement interstellaire qui amène un état de δ *Cep* en coïncidence avec un état de η *Aql*. Voici par exemple ce que donnent les troisièmes équations (a) et (b) :



La figure représente schématiquement la variation des $B-I$ en fonction des $V-I$ pour les deux étoiles. Les maximums (max. d'éclat et de température), sont représentés par une croix. Soient $b-i$, $v-i$, les excès de couleur du rougissement cherché, on a

$$\frac{b-i-0,044}{v-i}=\left[\frac{b-i}{v-i}\right]_{\text{intr}}, \qquad \frac{0,044}{v-i}=\left[\frac{b-i}{v-i}\right]_{\text{inter}}-\left[\frac{b-i}{v-i}\right]_{\text{intr}}=0,812-0,655.$$

Les $(b-i)/(v-i)$ interstellaire et intrinsèque se lisent dans le tableau.

Les résultats donnés respectivement par les équations (1), (2) et (3) sont $v-i=0,22$; $0,26$; $0,28$.

La précision des résultats serait à discuter. L'accord des trois valeurs trouvées pour $v - i$ est suffisamment bon pour confirmer l'hypothèse du rougissement de η *Aql*, et pour montrer que la méthode est susceptible de donner des résultats.

ASTROPHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des propriétés spatiales des étoiles du type* W Ursæ majoris. Note (*) de MM. **Evry Schatzman** et **Jean-Louis Rigal**, présentée par M. André Danjon.

L'étude de la position des W *UMa* connues suggère fortement l'existence de groupements de ces étoiles dans des régions de diamètre voisin de 50 parsecs et pouvant comprendre jusqu'à neuf paires.

Les étoiles W *Ursæ Majoris*, paires serrées (P < 1 jour) de naines F, G ou K de même magnitude, forme une classe homogène et nombreuse dont l'importance à été soulignée par Shapley et Struve (1).

La liste des W *UMa*, dressée après comparaison des critères de classification à l'aide des catalogues de l'Union Astronomique Internationale (2), comporte 188 objets dont la position suggère les remarques suivantes :

1° La répartition en fonction de la longitude galactique d'Ohlsson pour $|b| < 52°$ (*fig.* 1) semble montrer, pour ces étoiles d'éloignement moindre que 400 parsecs, une structure de bras;

2° on note la présence d'un nombre important de couples ou triplets de W *UMa* de même magnitude apparente et de distance mutuelle inférieure à 5 ou 6 parsecs;

3° on remarque plusieurs paquets dont l'existence apparaît dans le tableau I donnant la répartition des 188 W *UMa* en 432 régions d'égale surface (limitées par l = multiple de 20° et $b = -55°$, $-42°$, $-30°,5$, $-20°$, $-10°$, $0°$, $+10°$, $+20°$, $+30°,5$, $+42°$ et $+55°$.

Tableau I.

n......	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
p.....	332	60	19	9	8	0	1	1	1	0	1

p, nombre de cases renfermant n couples W *UMa*.

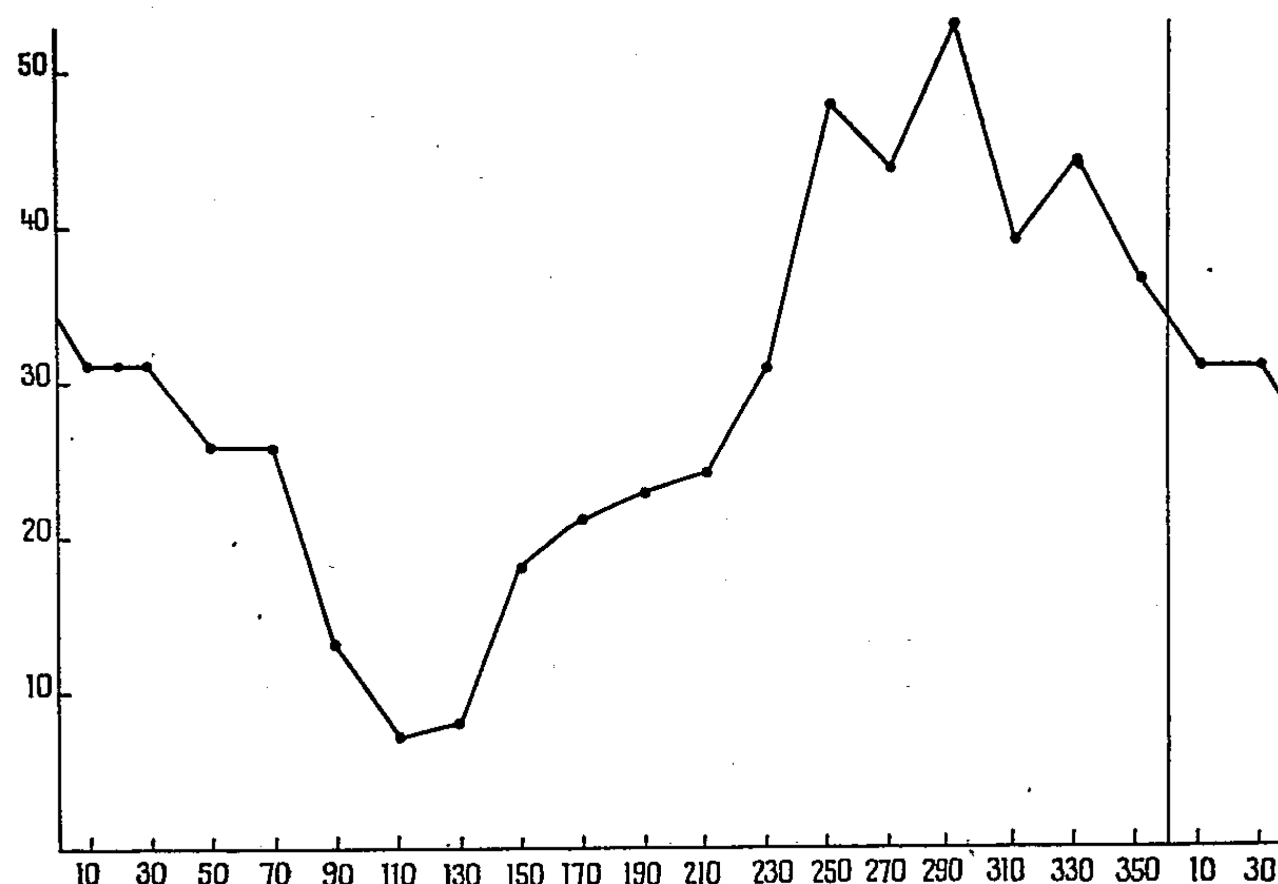
(*) Séance du 14 juin 1954.

(1) Struve, *Stellar Evolution*, Princeton, 1940.

(2) Schneller, *Katalog und Ephemeriden Veranldlicher Sterne fur* 1943, Berlin 1942; Guthnick und Schneller, *Astronomische Abhandlugen*, Bd. II, n° 3, Berlin 1943; *I. A. U.*, 42nd, 43rd, 44th, 45th, 46th, 47th name-list of Variable Stars; Kukarkin and Parenaco, *Suppléments au Catalogue d'Étoiles Variables*, Moscou, 1952, 1953.

Nous avons cherché à assurer l'hypothèse de l'existence de groupements par l'étude des modules de distance.

Nous avons d'abord trouvé comme magnitude absolue des W *UMa* de parallaxe trigonométrique connue ([3]) $M_{pg} = 5,2 \pm 1,1$ en bon accord avec Struve ([1]). Nous avons ensuite considéré la répartition spatiale des W *UMa* de module de distance compris entre 7 et 8.



Nombre de couples dans une bande de 60° de longitude et de 104° de latitude centrée au point équatorial de longitude donnée en abscisse.

La densité obtenue est 2.10^{-7} paire/ps³. Les groupements suivants (tableau II) de diamètre inférieur à 50 parsecs ont une densité 100 fois supérieure (2.10^{-5} paire/ps³).

TABLEAU II.

D.	$\bar{\alpha}_{1900}$.	$\bar{\delta}_{1900}$.	*n*.	*m* — M (*).	D.	$\bar{\alpha}_{1900}$.	$\bar{\delta}_{1900}$.	*n*.	*m* — M (*).
	h m	°				h m	°		
A.....	22 10	— 25	6	7,9 ± 0,66	M.....	11 55	— 33	5	8,4 ± 0,87
B....	17 50	— 16	5	8,5 ± 0,77	N....	13 00	10	4	5,7 ± 0,64
E.....	19 00	— 34	6	8,8 ± 0,3	L.....	18 50	— 16	5	9,2 ± 0,45
F.....	17 20	— 34	9	8,1 ± 0,4	J.....	21 30	+ 23	6	7,8 ± 0,71
I.....	17 00	+ 15	8	4,2 ± 1	K....	08 20	— 46	5	8,4 ± 0,43

D : désignation provisoire.
n : nombre de paires par groupe.
(*) L'ensemble des W *UMa* conduit à $m - M = 7,9 \pm 2,5$ (il s'agit toujours de résidus quadratiques moyens).

De plus, la région Musca-Centaurus semble présenter la superposition de

([3]) JENKINS, *Trigonometric Parallaxes*, Yale 1952.

plusieurs groupes difficiles à séparer et il est possible qu'il existe un groupe très proche de nous, ainsi que le suggèrent la position spatiale et la forte densité des étoiles $m < 10$: soit 6.10^{-6} W *UMa*/ps³.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la constante de temps d'un guide électrique cylindrique.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Je considère un guide électrique dont la paroi est constituée par un métal infiniment conducteur. On sait que, quels que soient la forme de la section droite et le régime, la propagation fait intervenir un indice

$$n = \sqrt{1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}}, \tag{1}$$

où ω_0 est une constante reliée à une valeur propre de l'équation de propagation ([1]). Dans une Note précédente ([2]), j'ai montré qu'un train d'ondes sinusoïdal à début brusque caractérisé par la fonction $\sin \Omega t . \Upsilon(t)$ se propage de la manière suivante : soient x l'abscisse, $\tau = x/c$, $b = \Omega/\omega_0 > 1$, t_g le temps de propagation de groupe, t le temps; pour $\tau < t < t_g$, le signal reçu peut être mis sous la forme $f(t) = h(t)$; pour $t > t_g$, $f(t) = F(t) + k(t)$, $F(t)$ étant le régime permanent. J'ai trouvé pour les fonctions $h(t)$ et $k(t)$ les expressions suivantes :

$$h(t) = -\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left\{ \left(b + \sqrt{b^2 - 1}\right)^{2n-1} + \left(b - \sqrt{b^2 - 1}\right)^{2n-1} \right\} \times \left(\sqrt{\frac{t-\tau}{t+\tau}}\right)^{2n-1} J_{2n-1}(\omega_0 u), \tag{2}$$

$$k(t) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(b - \sqrt{b^2 - 1}\right)^{2n-1} \left\{ \left(\sqrt{\frac{t+\tau}{t-\tau}}\right)^{2n-1} - \left(\sqrt{\frac{t-\tau}{t+\tau}}\right)^{2n-1} \right\} J_{2n}(\omega_0 u), \tag{3}$$

avec

$$u = \sqrt{t^2 - \tau^2}. \tag{4}$$

Dans (3) et (4), je remplace les fonctions de Bessel par les expressions asymptotiques de Hankel. La validité du procédé doit être démontrée à propos de chaque application numérique, ; $h(t)$ et $k(t)$ s'expriment alors de la même manière :

$$h(t) = \frac{b - \sqrt{b^2 - 1}}{1 - \left(b - \sqrt{b^2 - 1}\right)^2} \sqrt{\frac{2u}{\pi \omega_0}} \cos\left(\omega_0 u + \frac{\pi}{4}\right) \left\{ \frac{1}{t - t_g} - \frac{1}{t + t_g} \right\}. \tag{5}$$

(*) Séance du 9 juin 1954.

([1]) L. de Broglie, *Problèmes de propagations guidées des ondes électromagnétiques*, Gauthier-Villars; A. Rubinowicz, *Acta physica polonica*, **10**, fasc. **1**, **2**, 1950, p. 79-86. L'auteur, traitant un problème analogue, trouve des expressions équivalentes à (2) et (3) sous une autre forme.

([2]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 599.

Dans le cas où $b \gg 1$, l'amplitude de $h(t)$, pour des époques voisines de t_g, est sensiblement :

$$h_1(t) = \sqrt{\frac{u}{\pi\omega_0}}\,\frac{1}{b}\,\frac{1}{t-t_g}. \tag{6}$$

Les expressions (5) et (6) ne sont valables que sous la réserve précédente, c'est-à-dire pour des valeurs de $t-t_g$ à discuter. Comme je considère des valeurs de t suffisamment voisines de τ, on peut poser

$$u = \sqrt{t^2-\tau^2} \approx \sqrt{2\tau}\ \sqrt{t-\tau}. \tag{7}$$

Je pose en outre :

$$\tau = kt_g (k < 1), \qquad t - t_g = \theta, \tag{8}$$

$h_1(t)$ reste constant pour

$$\frac{\sqrt{\sqrt{2kt_g}\sqrt{t_g(1-k)-\theta}}}{\theta} = \text{const.}$$

si θ est petit par rapport à t_g. La durée du régime transitoire, dans ces conditions, est proportionnelle à la racine carrée de la distance.

J'ai fait une application numérique au cas d'un guide circulaire exploité suivant le mode H_{01}, d'un diamètre de 76,5 mm, d'une longueur de 3 km, le klystron générateur oscillant sur l'onde de 8,6 mm. La longueur d'onde de coupure est $\lambda_c = 1{,}64$ R, R étant le rayon du guide. Je définis la durée du régime transitoire conformément à l'avis du C. C. I. R. (Comité Consultatif International des Télécommunications) : le temps qui s'écoule entre les passages du signal à l'arrivée par les valeurs 0,1 et 0,9, le régime permanent ayant l'amplitude 1. Après discussion, je trouve une valeur par excès de 4.10^{-8} seconde.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Description de la diffraction-hachage par une distribution de sources.* Note (*) de M. **Marcos Moshinsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une publication récente ([1]), M. Costa de Beauregard discute la diffraction d'un faisceau de particules traversant un diaphragme dont le diamètre varie avec le temps. Dans cette publication, il admet le point de vue de Fresnel, où la fonction d'onde transitoire est déterminée par une distribution de sources sur le trou, et il discute les effects transitoires au moyen de la théorie du positron de R. P. Feynman ([2]). Dans cette Note, nous montrerons que la suppres-

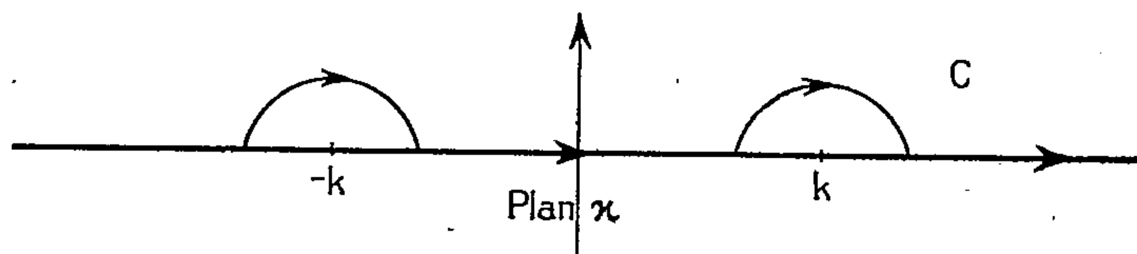
(*) Séance du 9 juin 1954.

([1]) *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, 38, 1950, p. 207.

([2]) *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 749.

sion d'un écran parfaitement réfléchissant, c'est-à-dire, à un instant déterminé le changement de zéro à l'infini du diamètre de l'orifice du diaphragme, peut aussi être décrit à l'aide d'une distribution de sources dépendant du temps, réparties sur l'écran; si bien que l'analyse de M. Costa de Beauregard s'applique au phénomène de la diffraction dans le temps étudié par l'auteur dans d'autres publications ([3]), ([4]).

Pour simplifier, nous discuterons ici le cas de particules obéissant à l'équation de Klein-Gordon, car les résultats dans le cas de l'équation de Dirac, correspondent à une distribution de sources analogue.



Nous avons un faisceau incident de particules de quantité de mouvement k, d'énergie $E=(k^2+1)^{\frac{1}{2}}$ (nous adoptons le système d'unités naturelles $\hbar=m=c=1$) rencontrant un écran parfaitement réfléchissant situé à $x=0$; si à un instant défini soit $t=0$ nous enlevons l'écran, la fonction d'onde $\psi(x, t)$ et sa dérivée par rapport au temps ont initialement la forme

$$(1)\qquad \psi(x, 0)=\begin{cases}\sin kx, \\ 0,\end{cases} \qquad \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_{t=0}=\begin{cases}-iE\sin kx, & \text{si } x<0, \\ 0, & \text{si } x>0.\end{cases}$$

Pour $t>0$, la fonction d'onde peut s'écrire

$$(2)\qquad \psi(x, t)=(2\pi)^{-\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{\infty}f(\varkappa)\left[\cos\varepsilon t-i\left(\frac{E}{\varepsilon}\right)\sin\varepsilon t\right]e^{i\varkappa x}\,d\varkappa,\quad \varepsilon=(\varkappa^2+1)^{\frac{1}{2}}$$

où

$$(3)\qquad f(\varkappa)=(2\pi)^{-\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{0}\sin kx\, e^{-i\varkappa x}\,dx=-i(2\pi)^{\frac{1}{2}}\delta_+(\varkappa^2-k^2).$$

Comme d'habitude ([5]), la présence d'une fonction δ_+ dans l'intégrale (2) requiert le changement de contour de manière à passer au-dessus des pôles $\varkappa=\pm k$, comme l'indique la figure.

La fonction d'onde (2) prends alors la forme

$$(4)\qquad \begin{aligned}\psi(x, t)&=k(2\pi)^{-1}\int_C(\varkappa^2-k^2)^{-1}\left[\cos\varepsilon t-i\left(\frac{E}{e}\right)\sin\varepsilon t\right]e^{i\varkappa x}\,d\varkappa \\ &=k(4\pi)^{-1}\int_C\left[\frac{e^{-i\varepsilon t}}{\varepsilon-E}+\frac{e^{i\varepsilon t}}{\varepsilon+E}\right]e^{i\varkappa x}\frac{d\varkappa}{\varepsilon}.\end{aligned}$$

Pour exprimer (4) à l'aide d'une distribution de sources remarquons d'abord

([3]) *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 625.
([4]) M. Moshinsky, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 531.
([5]) W. Heisenberg, *Z. f. Physik*, 120, 1943, p. 531,

que

(5) $$(\pm\varepsilon + \mathrm{E})^{-1} e^{\pm i\varepsilon t} = i e^{-i\mathrm{E}t} \int_0^t e^{i(\pm\varepsilon+\mathrm{E})\tau'} d\tau' + (\pm\varepsilon + \mathrm{E})^{-1} e^{-i\mathrm{E}t}.$$

Le contour C montre que le second terme du membre droit de (5) ne donne pas de contribution pour (4) quand $x > 0$, tandis que pour le premier terme de (5), nous pouvons changer l'ordre d'intégration en (4) et obtenir

(6) $$\psi(x, t) = (-k) \int_0^t e^{-i\mathrm{E}(t-\tau')} \left[(2\pi)^{-1} \int_\mathrm{C} e^{i\chi x} \sin(\varepsilon\tau') \varepsilon^{-1} d\chi \right] d\tau'.$$

L'intégrale du crochet est régulière et nous pouvons revenir du contour C à l'intervalle original $(-\infty, \infty)$. Cette intégrale correspond alors à la fonction de propagation ([6]) D de l'équation unidimensionnelle de Klein-Gordon :

(7) $$\mathrm{D}(x, t) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\chi x} \sin(\varepsilon t) \varepsilon^{-1} d\chi.$$

En faisant le changement de variable $\tau = t - \tau'$ nous obtenons finalement :

(8) $$\psi(x, t) = \int_0^t [-k e^{-i\mathrm{E}\tau}] \mathrm{D}(x, t-\tau) d\tau.$$

La fonction d'onde pour les points d'espace-temps $x > 0$, $t > 0$ est engendrée par une source plane à $x = 0$ d'intensité $-k e^{-i\mathrm{E}\tau}$, qui commence à agir à partir du moment où l'on supprime l'écran. La solution exacte pour ce problème d'ouverture variable, correspond alors à une distribution de sources que l'on admettrait naturellement si l'on étendait le point de vue de Fresnel à un problème dépendant du temps.

Dans le cas de particules de Dirac, l'équation (8) continue à être valable si nous substituons à D la fonction de propagation de Dirac S. Comme cette fonction S peut s'exprimer à l'aide des termes d'énergie positive et négative, l'interprétation des effets de diffraction dans le temps peut être donnée suivant le formalisme de la théorie des trous ([1]).

THERMODYNAMIQUE. — *Influence de la température de la surface condensatrice sur les valeurs des facteurs de condensation des jets moléculaires d'antimoine et d'or*. Note ([*]) de M. **Marcel Devienne**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons déjà indiqué le principe des mesures des facteurs de condensation à l'aide des isotopes radioactifs ([1]).

([6]) J. Schwinger, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 677.

([*]) Séance du 14 juin 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 80.

Nous avons donné d'autre part les résultats pour les facteurs de condensation de l'antimoine et du cadmium sur diverses surfaces à la température ordinaire.

La méthode utilisée pour la mesure des facteurs de condensation des jets moléculaires à température variable est celle que nous avons décrite précédemment ([2]). Les seules modifications apportées au dispositif ont été les suivantes :

a. On chauffe la plaque de condensation, soit au moyen d'une résistance chauffante isolée de cette plaque par une lame de mica très mince, soit en la disposant dans un tube de pyrex ou de quartz autour duquel on a bobiné une résistance.

b. On a assuré le refroidissement de la plaque de réflexion et du cylindre sur lequel s'effectue la condensation des molécules réémises par la plaque de condensation, au moyen d'un serpentin en cuivre parcouru par un courant d'eau.

Dans ces conditions, même en utilisant un four porté à la température de 1400° C, dans le cas de l'or nous n'avons observé que de faibles variations (4 à 5°) de la température de la plaque de réflexion et du clinquant.

Les plaques de condensation étaient fortement dégazées, avant la condensation elles étaient portées à des températures variant entre 300 et 500° (suivant la nature de la plaque) dans un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure.

Pour l'antimoine, les expériences ont montré que le facteur de condensation diminue fortement lorsque la température de la plaque de condensation croît. La variation du facteur de condensation en fonction de la température dépend également de la nature de la surface. C'est ainsi que la diminution du facteur de condensation est plus rapide pour une surface condensatrice en verre que pour une plaque en cuivre.

A 25° C, pour le verre, les facteurs de condensation sont respectivement égaux à 0,311 pour une épaisseur de 1,3 Å et 0,768 pour une épaisseur de 132,2 Å. Pour une température de 125° C et pour des épaisseurs respectives égales à 1,14 et 112 Å, les facteurs de condensation sont égaux à 0,053 et 0,122.

Le facteur de condensation de l'antimoine sur le cuivre est, pour une même température, beaucoup plus élevé que sur le verre. Les différences entre les valeurs des facteurs de condensation de l'antimoine vis-à-vis du cuivre et du verre, que nous avions notées pour les faibles épaisseurs

---

([2]) *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 257-259.

à la température ordinaire, s'accentuent nettement lorsque la température de la plaque condensatrice s'élève.

Pour une plaque de cuivre, portée à une température voisine de 170°, le facteur de condensation moyen a une valeur voisine de celui de l'antimoine à la température ordinaire, par exemple : pour une épaisseur de couche de 4,55 Å, le facteur de condensation est égal à 0,325. Pour une épaisseur plus grande, il a très sensiblement les valeurs obtenues à la température ordinaire.

Lorsque la température est nettement plus élevée, de l'ordre de 250 à 270°, le facteur de condensation diminue.

Par exemple, pour une température de plaque de 265°, et pour une épaisseur de 2,15 Å, il est égal à 0,201.

Pour l'or à la température ordinaire, le facteur de condensation est assez voisin de l'unité, il varie d'ailleurs assez peu avec les épaisseurs. Il est de l'ordre de 0,90 à 0,99. Ces valeurs sont d'ailleurs valables pour des surfaces condensatrices en verre, en cuivre, en aluminium.

Lorsqu'on élève la température de la plaque condensatrice, le facteur de condensation de l'or diminue, mais il y a lieu de remarquer, comme dans le cas de l'antimoine, que l'influence de la nature de la surface joue un grand rôle.

Dans le cas de la condensation de l'or sur le cuivre, l'expérience montre que l'influence de la température ne se fait pratiquement sentir qu'au-dessus de 300° C. Par exemple, pour une température de 350° on obtient, pour des épaisseurs de l'ordre de 1,5 Å, des facteurs de condensation voisins de 0,84.

Pour le verre, pour une épaisseur de 0,92 Å et pour une température de 360°, on trouve un facteur de condensation de 0,50. Le facteur de condensation diminue d'ailleurs fortement avec l'épaisseur moyenne : pour une épaisseur de 0,16 Å, on trouve un facteur de condensation égal à 0,20.

Dans le cas de la condensation des jets moléculaires d'or sur l'aluminium, le facteur de condensation diminue également quand la température croît. C'est ainsi que pour une épaisseur de 1,7 Å, le facteur de condensation est égal à 0,715 pour une température de 320°, alors qu'à 345° et pour une épaisseur analogue on trouve un facteur de condensation voisin de 0,37.

En résumé, nous voyons que, d'une façon générale, le facteur de condensation diminue lorsque la température augmente, mais cette diminution dépend essentiellement de la nature de la surface condensatrice.

ULTRASONS. — *Variations quantitatives non linéaires des actions physico-chimiques se développant dans un liquide soumis à des ultrasons, en présence de gaz à des pressions variables.* Note (*) de MM. **René-Guy Busnel** et **Maurice Degrois**, présentée par M. Jean Cabannes.

Si on fait varier la pression d'un gaz surmontant un liquide soumis aux ultrasons (entre o et 15 atm) l'aspect quantitatif des manifestations physico-chimiques classiques des ultrasons varie d'une manière non linéaire et différemment selon qu'on comprime ou décomprime ce gaz.

Un liquide soumis à un champ ultrasonore en présence de gaz à la pression atmosphérique normale est le siège de manifestations physico-chimiques classiques diverses : pression de radiation, cavitation, et, en présence d'eau, oxydation et luminescence. En faisant varier la pression du gaz, nous avons constaté que le rendement de ces manifestations était modifié et d'une manière non linéaire; d'autre part, selon qu'il s'agit de pression ou de décompression, les valeurs sont différentes; elles varient avec la nature du liquide et du gaz.

Protocole expérimental. — Dans un vase de verre cylindrique, d'une épaisseur de paroi d'environ 1,5 mm à fond rond ou plat, d'une contenance de 80 cm³, de 12 cm de long et 3 cm de diamètre, on introduit un volume de liquide inférieur à sa contenance (eau, huile, alcool, éther, suspensions d'hématies, iodure de K à 5 %, etc.). Le vase est en rapport avec une bombe de gaz comprimé (air, Co^2, etc.) dont la pression est contrôlée.

Le vase plonge dans une cuve d'eau à température constante (16° C) dont le fond renferme un quartz vibrant. On contrôle la puissance acoustique développée par le quartz avec un thermocouple à soudure absorbant les ultrasons, plongeant dans le vase à différentes hauteurs. Dans nos expériences le quartz utilisé a une surface active de 20 cm², développant des puissances variables de 50 à 120 W acoustiques, et on a utilisé les fréquences de 960 et 412 kHz.

Les observations ont été faites sur la hauteur du geyser, qui caractérise la pression de radiation, la puissance acoustique dissipée dans le vase, l'oxydation par colorimétrie de l'iode libéré, la luminescence.

Résultats. — *a. Variation à puissance ultrasonore constante de la pression de radiation avec la pression de gaz.* — Exemple : 50 cm³ d'une solution aqueuse d'I. K.-air, 960 kHz; 100 w, 16° C.

A la pression atmosphérique, la pression de radiation se manifeste par

(*) Séance du 14 juin 1954.

la formation d'un geyser qui a une hauteur constante pour une puissance ultrasonore donnée.

Si on élève la pression de l'air par 1/2 atm et jusqu'à 15 atm, la hauteur H du geyser varie selon la figure 1 *a*.

Si l'on décomprime, le phénomène n'est pas réversible : (figure 1 *b*); à partir de 6,5 atm et jusqu'à 2 atm, la surface du liquide est plate et calme, toutes manifestations de la pression de radiation étant supprimées. A 4 atm, on voit naître une grande quantité de microbulles de cavitation au sein du liquide. A partir de 2 atm, le geyser réapparaît et reprend sa valeur initiale.

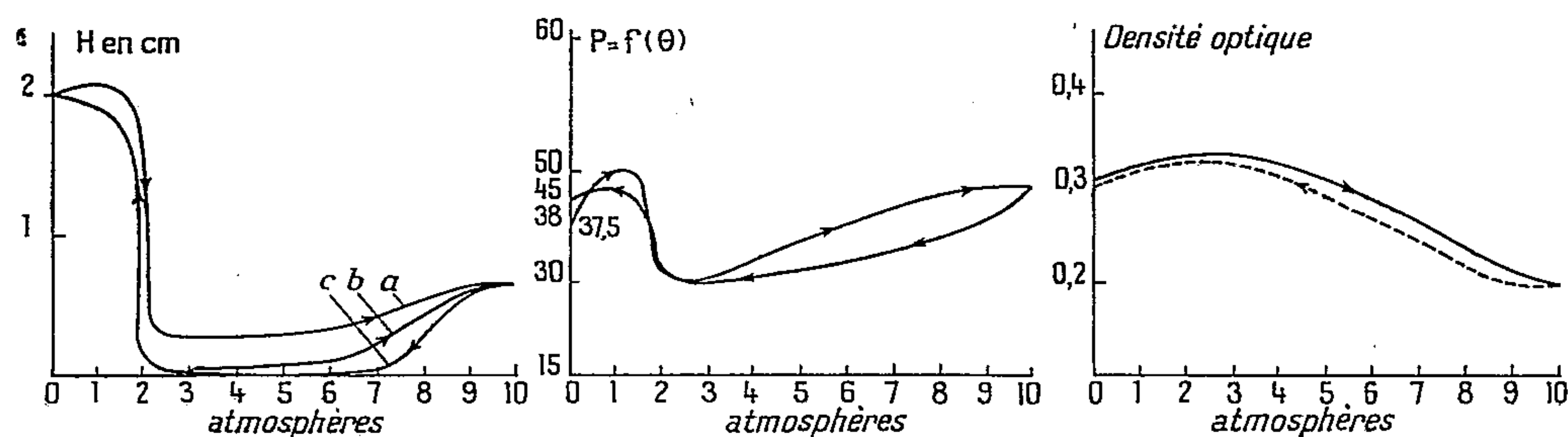


Fig. 1. — Hauteur du geyser H en fonction de la pression P dans une solution d'IK. Fréquence 960 kHz. Air

Fig. 2. — Mesure de puissance par thermocouple dans l'eau distillée. Fréquence 960 kHz. Air.

Fig. 3. — Quantités d'I dégagé d'une solution d'IK. Fréquence 412 kHz. Air.

Si au cours de la phase de décompression, dans la zone de calme, on recomprime, le phénomène initial réapparaît aux mêmes pressions, mais les valeurs observées sont différentes (figure 1 *c*).

Dans ces phénomènes, il est à noter que les temps d'ultrasonnation, ou de mise sous pression, n'interviennent pas.

b. Variations de l'énergie ultrasonore dans le cas ci-dessus. Mesures avec thermocouple. — La loi de croissance et de décroissance de la pression de radiation, observée suivant la courbe 1, donne pour ce paramètre une courbe de même nature, au moins pour des puissances du générateur comprises entre 50 et 120 W (figure 2).

c. Variations de l'oxydation de la solution d'I. K. — Temps d'ultrasonnation de 10 mn. Mesures au colorimètre. Le rendement d'iode dégagé, en relation avec la pression ou la dépression suit la courbe 3. On note également un phénomène d'hystérésis qui est variable en fonction de la pression. On doit donc considérer avec certaines réserves, les courbes données ici.

d. Luminescence. — On a constaté que celle-ci se manifestait toujours jusqu'à 15 atm, et à la décompression. Il a été observé seulement qu'il y avait des variations des zones luminescentes du liquide dans les diverses conditions.

Les phénomènes observés varient en fonction de la fréquence, du liquide et du gaz. Cependant, ces variations restent dans le cadre de l'exemple donné, avec des décalages dans les points singuliers. Nous signalons également pour l'eau et le CO_2 qu'on voit apparaître à la pression et à la décompression avec environ 2 atm, un geyser de grande finesse dont la hauteur peut atteindre le double de la valeur obtenue à la pression atmosphérique, mais ce phénomène est fugace (30 s), le geyser retombant ensuite à la valeur de la courbe donnée, bien que les paramètres ultrasonores et p soient constants.

L'ensemble de ces phénomènes se manifeste également dans les mêmes proportions si l'on soumet le liquide aux effets de la pression ou des dépressions préalablement à l'ultrasonnation.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les conditions de « claquage » de surfaces métalliques dans le vide en fonction de l'alimentation électrique.* Note (*) de M. **Robert Arnal**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Nous avons continué d'étudier le régime de microdécharges dans le vide défini dans des Notes précédentes [1], [2]. Nous allons voir ici les caractéristiques électriques de ce phénomène, par exemple dans les conditions suivantes : distance interélectrodes 3 mm; différence de potentiel continu de 60 000 V, pression 10^{-4} mm de mercure. Quand la résistance interne de la source est inférieure à 1000 Ω, ces microdécharges durent de 1/100e à 1/10e de seconde et font intervenir un courant relativement constant de l'ordre de 20 μA. Cette intensité n'est pas liée à la superficie des électrodes : en effet, comme le laisse prévoir notre théorie, le processus de cascades initié en un point, se développe en balayant progressivement la surface et c'est plutôt la durée de ces décharges qui croît avec la superficie. Leur fréquence est de 1 toutes les 5 s environ. Ainsi, la chute de tension est négligeable, elle ne cesse que lorsque l'hydrogène disponible immédiatement est complètement épuisé à moins qu'elle n'ait initié une étincelle ce qui est la majorité des cas avec un métal mauvais conducteur. Par contre, si l'on élève la résistance de la source à plusieurs dizaines de mégohms, le courant développé par l'échange fait tomber la tension entre les électrodes (par exemple de quelque 800 V dans une résistance de 40 MΩ). Le phénomène d'émission secondaire cessera alors d'être divergent et s'éteindra avant que tout l'hydrogène disponible sur

(*) Séance du 14 juin 1954.

[1] *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 308.

[2] *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2061.

les surfaces soit utilisé; c'est pourquoi la fréquence des microdécharges s'accroît et devient d'une dizaine par seconde. D'autre part, l'échange ne se développant pas entièrement, il initie moins fréquemment des étincelles; *on explique ainsi que la tension de claquage est plus élevée quand la résistance interne de la source est de l'ordre de plusieurs dizaines de mégohms.*

Ces observations montrent que la durée de ce phénomène n'est pas déterminée par les temps de transit des particules le constituant mais par la durée de réémission qui leur est largement supérieure. Aussi, il est intéressant de mesurer le taux de croissance du courant des microdécharges à leur début : il est environ de 1 A/s dans les conditions ci-dessus, c'est-à-dire que les 20 μA sont atteints en 2.10^{-5} s. Nous avons donc pensé qu'en appliquant la tension en impulsions de durée inférieure à 10^{-5} s, le processus de microdécharges n'aurait pas le temps de se développer et ainsi le voltage de « claquage » sera d'autant plus élevé que la durée de l'impulsion sera plus courte. C'est ce que nous avons vérifié après avoir construit un générateur d'impulsions rectangulaires obtenues par la décharge d'une ligne à retard et élevées ensuite par un transformateur. Ce mode de production définit bien la durée de l'impulsion et surtout délivre une tension constante pendant toute l'impulsion. Ici les impulsions sont de 100 000 V et durent 2.10^{-6} s. On retrouve dans ces conditions particulières les deux régimes de décharges caractérisés précédemment en régime continu : microdécharges et étincelles; les premières sont encore inhibées temporairement par une faible diminution de tension ou par une augmentation de pression; il est donc naturel de penser que le mécanisme reste le même et que le processus a simplement été abrégé. Mais, alors que les microdécharges apparaissent déjà à une distance de 20 mm lorsqu'une tension continue de 100 kV est appliquée, les étincelles devenant fréquentes vers 10 mm, avec des impulsions de 2 μs et de même voltage, *les microdécharges commencent seulement à* 2,5 mm *et les étincelles à* 2 mm.

Il est donc possible d'appliquer une tension de plus de 100 kV en impulsions de 2 μs sans qu'il en résulte la moindre microdécharge à des lentilles de microscope dont la distance interélectrode est de 3 mm et qui ne supportent pas plus de 45 kV en tension continue. De plus, par suite de la faible résistance interne du générateur (6 000 Ω) et de la reproductibilité des microdécharges à chaque impulsion (car la couche superficielle d'hydrogène a le temps de se reconstruire entre chaque impulsion) l'image ne sera pas perturbée par elles. C'est ce que nous avons déjà vérifié en alimentant une loupe électronique en impulsions. Une expérimentation plus étendue sur un microscope sera décrite dans une prochaine publication.

MAGNÉTISME. — *Influence de l'épaisseur des domaines de Weiss sur la perméabilité du fer entre* 0 *et* 7 000 MHz. Note (*) de MM. **Jean Benoit** et **Ernst Naschke**, transmise par M. Louis Néel.

De la mesure de la perméabilité complexe du fer entre 0 et 7 000 MHz, on déduit l'épaisseur des domaines obtenus dans des fils de fer pur recuits à diverses températures. Les variations de la perméabilité en fonction de la grandeur des domaines sont ensuite étudiées aux diverses fréquences. On met en évidence la disparition progressive de l'influence de l'épaisseur des domaines quand la fréquence augmente.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons donné quelques résultats de mesure de la perméabilité magnétique complexe du fer et comparé ceux-ci aux courbes théoriques de Néel relatives à l'effet de la dynamique des parois sur la dispersion magnétique en haute fréquence. Nous nous proposons ici d'étudier l'influence de l'épaisseur des domaines sur les variations de μ_1 en fonction de la fréquence. Nous avons mesuré la perméabilité complexe $\mu_1 - j\mu_2$ de 0 à 7 000 MHz sur des fils de fer Armco recuits pendant 5 h dans l'hydrogène purifié à 500, 700, 800, 870, 960, 1020, 1100, 1160 et 1220°C.

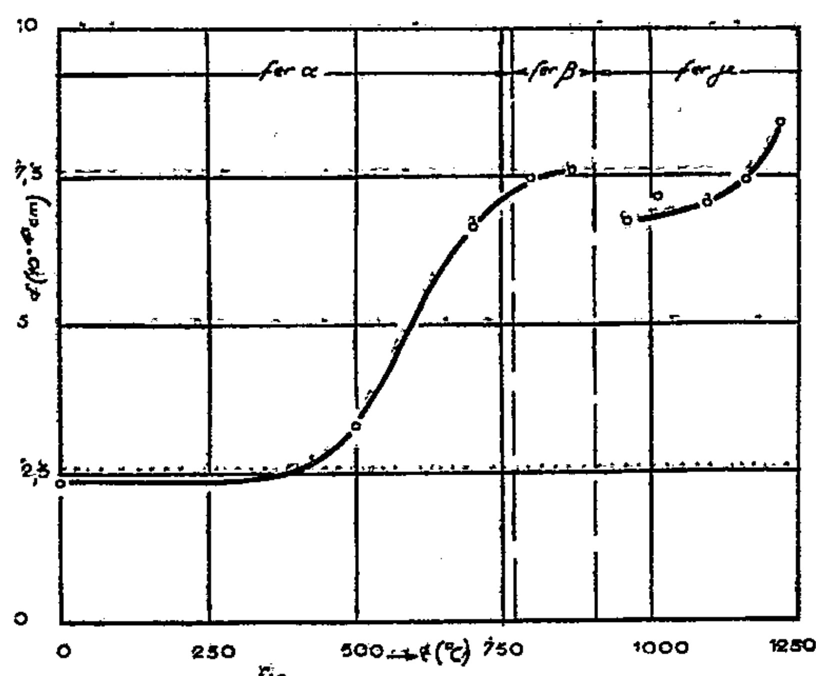


Fig. 1.

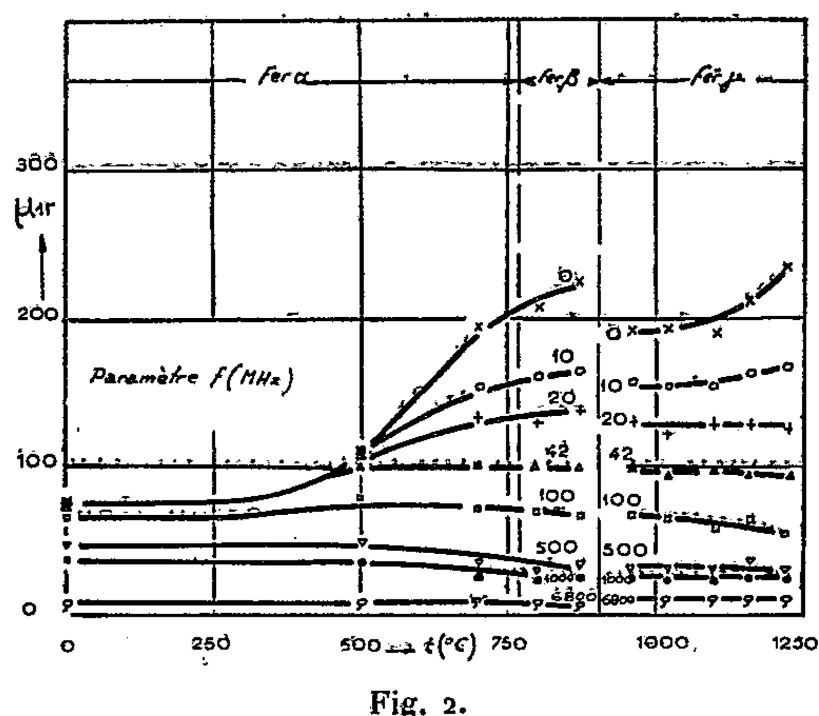


Fig. 2.

On a vu dans la précédente Note comment on peut déduire une valeur statistique théorique de l'épaisseur *d* des domaines à partir de l'examen de la région des courbes où seule la dynamique des parois intervient. La figure 1 montre l'évolution de cette épaisseur suivant la température t^o du recuit subi par le fil étudié; cette épaisseur croît assez vite avec t^o pour le fer α ou β au fur et à mesure de la croissance des mailles du réseau cristallin donc de l'augmentation de la vitesse de diffusion du carbone, pendant les recuits; après la discontinuité

(*) Séance du 14 juin 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2292.

correspondant à la température de transition au fer γ, la vitesse de diffusion du carbone est du même ordre de grandeur que dans le fer β recuit à 800° par exemple et les domaines obtenus ont à peu près la même épaisseur.

La figure 2 montre la variation de μ_1 en fonction de la température de recuit (donc de la dimension des domaines) pour les diverses fréquences de mesure. On constate qu'aux fréquences zéro ou pas trop élevées, μ_1 varie beaucoup en fonction de la grosseur des domaines et subit comme celle-ci une discontinuité correspondant au point de transition du fer α-β au fer γ au cours des recuits. Au contraire, à partir de 100 MHz, μ_1 varie très peu avec t^0 donc avec la grosseur des domaines. Ceci met bien en évidence la disparition du rôle de la dynamique des parois au profit de celui des rotations des spins.

D'autre part, on constate que plus les domaines sont gros plus la variation de μ_1 aux fréquences peu élevées est rapide. Autrement dit, la zone de fréquences où la dynamique des parois a le rôle primordial se sépare d'autant mieux de celle où seule la rotation des spins intervient, que les domaines sont plus gros.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Diagrammes de diffraction électronique de monocristaux de kaolinite et d'halloysite et observations sur la structure de ces minéraux.* Note (*) de M. Georges Kulbicki, présentée par M. Gaston Dupouy.

Il est bien établi actuellement que les minéraux argileux de la famille de la kaolinite sont formés de feuillets élémentaires comprenant une couche de silice tétraédrique unie à une couche d'hydrargillite octaédrique. L'étude des diagrammes de poudre obtenus avec les rayons X a montré que ces feuillets, aux mailles hexagonales, sont superposés avec un déplacement relatif plus ou moins régulier qui explique la symétrie peu élevée et le polymorphisme de ces minéraux [G. W. Brindley (1)]. Grâce à l'utilisation d'un microscope électronique à trois lentilles permettant d'isoler sur une préparation, par un diaphragme, une particule de 0,2 à quelques microns de diamètre et d'en réaliser le diagramme (2), nous avons pu confirmer et préciser ces connaissances dans le cas de la kaolinite et de l'halloysite.

I. *Kaolinite.* — On sait que les suspensions de kaolinite montrent, au microscope électronique, de fines paillettes parfaitement hexagonales dont les dimensions sont, en général, inférieures à 2 μ. La figure 1 représente

(*) Séance du 14 juin 1954.

(1) *X-Rays Identification and Crystal Structure of Clay minerals*, The Mineralogical Society, London, 1951.

(2) L'appareil a été construit au Laboratoire d'Optique Électronique de Toulouse, sous la direction de M. Fert.

le diagramme de diffraction donné par une de ces paillettes. Les six taches centrales, correspondant à un intervalle réticulaire de 4,4 kX, sont dues aux plans normaux aux feuillets dont les traces sur ceux-ci sont (02), (22) et (22). Dans tous les cas observés (une vingtaine de préparations pour trois échantillons), les droites joignant le centre du diagramme à chacun de ces six points, et dont l'une donne la direction de l'axe b du réseau, étaient perpendiculaires aux côtés du cristal. La symétrie sénaire et l'équidistance des taches de ce diagramme confirment le fait que les différentes mailles (O, OH, Si, Al) du feuillet élémentaire ont un motif hexagonal et les mêmes dimensions. Il est évident aussi que, si les feuillets successifs sont décalés dans le plan basal, leur déplacement ne peut être égal qu'à des sous-multiples simples (1/2, 1/3, 1/4, 1/6) des paramètres a_0 et b_0 puisqu'il n'affecte pas la régularité du diagramme.

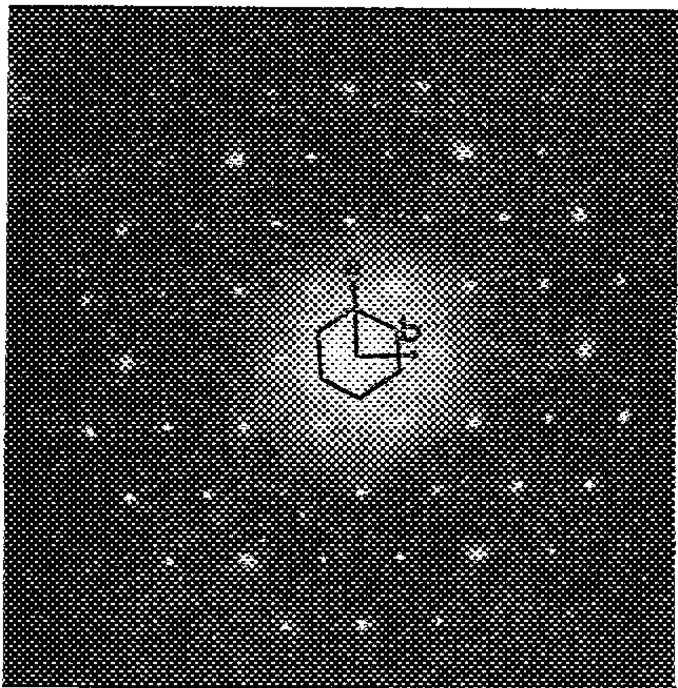


Fig. 1.

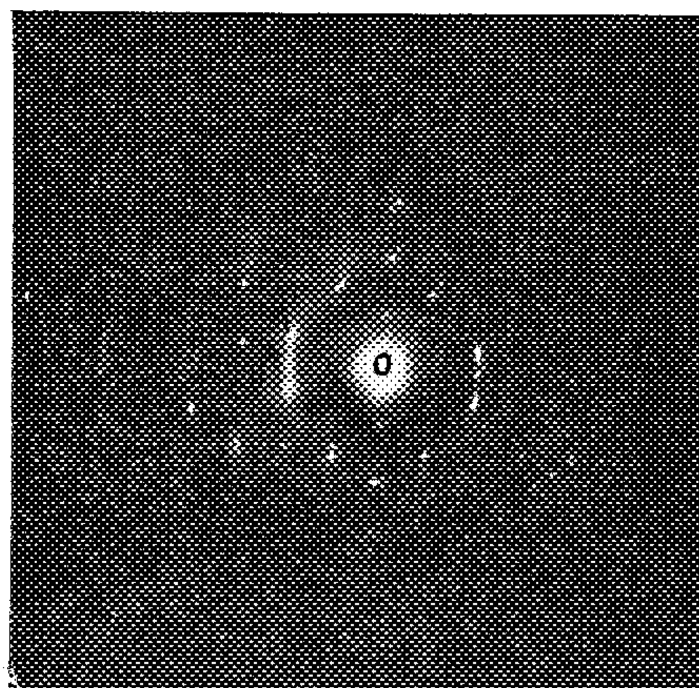


Fig. .

Fig. 1. — Diagramme d'un monocristal de kaolinite (Le Vigan, Lot) de 0,8 μ de diamètre environ Le schéma du centre indique la position du cristal par rapport aux axes cristallographiques a et b. Tension appliquée : 50 kv.

Fig. 2. — Diagramme d'un tube d'halloysite (Djebel-Debar) de 1 μ de longueur et 0,2 μ de diamètre. L'axe du tube est suivant OA. Tension appliquée : 50 kv.

2. Halloysite. — Dans ce minéral, les feuillets kaoliniques sont enroulés concentriquement et forment des particules tubulaires dont la longueur peut atteindre plusieurs microns et le diamètre 0,2 μ. Le diagramme d'une de ces particules (*fig.* 2) comporte les taches du diagramme de la kaolinite auxquelles viennent s'ajouter :

près du centre, sur une direction perpendiculaire à l'axe du tube, deux taches très nettes correspondant à un intervalle de 7,1 kX(001) et leurs homologues du deuxième et troisième ordre;

de part et d'autre de chaque tache du diagramme kaolinique et sur une direction perpendiculaire à l'axe du tube, deux autres taches reliées par une ligne plus ou moins diffuse.

Interprétation de ce diagramme. — Rappelons tout d'abord que les conditions de formation et d'observation des diagrammes de diffraction électronique sont telles que les spots enregistrés correspondent à des plans réticulaires presque parallèles à l'axe du faisceau incident.

Nous avons réalisé une série de diagrammes en masquant successivement, par le diaphragme de sélection, les deux bordures longitudinales des tubes. Il est apparu ainsi que le diagramme kaolinique était donné par la partie centrale des tubes, là où le faisceau incident frappe normalement les feuillets élémentaires (il est intéressant de noter que, sur 18 diagrammes, l'axe d'enroulement des tubes était rigoureusement parallèle à b; dans 4 autres cas seulement, ces deux directions faisaient entre elles un angle de quelques degrés). Au contraire, les taches secondaires sont dues à des rayons diffractés issus des parties latérales des tubes. Elles correspondent à des plans réticulaires inclinés sur le plan basal qui, par suite de l'enroulement des feuillets, sont disposés, dans cette zone, parallèlement au faisceau incident. On pourrait montrer que les taches formées par les plans (hkO), par exemple, et celles données par les plans (hkl) normaux aux feuillets sont sur une même perpendiculaire à l'axe du tube. Dans le cas particulier des plans (020), l'angle AOA′ (*fig.* 2) est égal à l'angle α du réseau. Nous avons ainsi mesuré, sur nos diagrammes, des angles de 17° ($\pm 1^\circ$) qui correspondent à un décalage d'environ 2,2 kX sur b, soit $b_0/4$; ceci peut être produit par une translation selon (11) ou (1$\bar{1}$) égale à l'intervalle de deux nœuds de la maille des ions O.

En résumé, sur les échantillons d'halloysite que nous avons étudiés (Djebel-Debar, Les Eyzies, Saint-Sever) :

— l'intervalle basal pendant l'observation au microscope électronique est de 7,1 kX;

— l'axe d'enroulement des tubes est parallèle à b;

— les feuillets successifs sont décalés, dans le plan basal, de 1/4 de maille sur b.

SPECTROSCOPIE. — *Étude spectrophotométrique d'étincelles glissantes.* Note de M. **René Gasnier** et Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Jean Cabannes.

Entre 2 750 et 5 000 Å, on obtient un grand nombre de raies provenant en majorité des atomes d'azote et d'oxygène une fois ionisés. La détermination de la répartition spectrale énergétique du fond continu peut être représentée correctement par l'émission du corps noir à 13 000° K, ordre de grandeur des températures obtenues pour de tout autres types d'étincelles et même par d'autres méthodes.

La source lumineuse est un éclateur à décharge superficielle dans l'air. L'étincelle et ses possibilités d'utilisation ont été étudiées par Fünfer [1], [2]

(1) *La décharge superficielle, L. R. B. A. Saint-Louis*, Rapport n° 9-46.

(2) *Z. Angew. Physik*, 1, 1949, p. 21.

de façon à obtenir une source très brève et très intense. Cette source, d'une durée d'une microseconde, a été mise au point au Laboratoire Central de l'Armement ([3]). Elle est alimentée par une batterie de condensateurs de 0,8 μF, chargée sous 22 000 V. La décharge s'effectue entre deux électrodes en laiton distantes de 10 cm et reliées par un tube de silice sur lequel glissent les étincelles.

Nous avons étudié le spectre de ces étincelles au moyen de 2 spectrographes : l'un, à 2 prismes de quartz, pour l'ultraviolet, utilisé avec des plaques à grains fins, permet l'exploration du spectre de 2 750 à 5 000 Å ; l'autre, un spectrographe Hilger utilisé avec des plaques panchromatiques permet l'étude du domaine allant de 3 900 à 6 700 Å. Pour l'étalonnage des plaques en vue de la détermination de la répartition spectrale énergétique du fond continu, on utilise 5 grilles de densités optiques respectives : 0,24 ; 0,35 ; 0,585 ; 0,81 ; 1,03 ; les sources lumineuses de référence étaient un tube à hydrogène pour l'ultraviolet et un tube luminescent pour le visible.

Le spectre obtenu se compose d'un grand nombre de raies et d'un spectre continu. La majorité des raies est due aux atomes d'azote et d'oxygène une fois ionisés ; on note la présence de quelques raies de l'atome d'azote deux fois ionisé, on remarque également les raies ultimes de Ca I et Ca II, ainsi que celles de Si et de Cu I, provenant de la matière constituant l'éclateur.

Nous avons pu identifier les raies suivantes :

λ.	Attributions.	λ.	Attributions.
6734	N I	3707	N III
6645	N I	3631	Ca
6485	N I	3624	Ca
6482	N II	3437	N II
5179	N II	3390	O II
4803	N II	3374	N III
4705-699	O II	3367	N III
4630-43	N II	3354	N III
4447	N II	3273	Cu
4349	O II	3247	Cu
4227	Ca	3179	Ca
4190	O II	3159	Ca
4121-20-19	O II	2988	Si
4076	O II	2881	Si
3995	O II	2849	O
3969	Ca	2799	N II
3934	Ca	2794	air
3912	O II	2766	Cu
3860	–	2754,6	air
3760	N III	2750	O II
3748	O II	2747	O II
3737	Ca	2745,5	Cu
3715	Ca	2739,8	Cu

([3]) P. Naslin, *Photographie instantanée et cinématographie ultra-rapide*, 1950, p. 58.

Seule une forte raie vers 3 860 Å n'a pu être identifiée.

La détermination de la répartition spectrale énergétique du fond continu a été faite en traçant au plus près l'enveloppe des raies dans le spectre. Cette répartition étant obtenue en valeur relative à un facteur constant près, mais différent dans le visible et dans l'ultraviolet, on fait le raccordement en utilisant la partie commune aux deux domaines spectraux. La courbe enveloppe obtenue présente deux maxima, l'un vers 4 100 Å, l'autre vers 5 000 Å moins accentué. Étant donné le grand nombre de raies situées aux environs de 4 000 Å, le premier maximum nous paraît devoir être attribué, soit aux ailes des raies, soit au tracé de l'enveloppe, très incertain dans la région où les raies sont rapprochées. Entre 2 800 et 3 600 Å, la répartition spectrale énergétique est identique à celle du corps noir à 13 000° K. Dans la région au delà des maxima, de 5 400 à 6 400 Å, la courbe représentant le spectre continu de l'étincelle revient au voisinage de la courbe du corps noir à 13 000° K. Ceci confirme la suggestion que les maxima à 4 100 et 5 000 Å sont dus à une insuffisante élimination des raies dans le tracé des enveloppes, et, par suite, la température de 13 000° K nous paraît représenter correctement l'émission continue de ces étincelles.

Remarquons que pour des étincelles sous très haute tension dans l'air, le spectre continu a donné ([4]) une température assez voisine (15 000 à 21 000° K); dans une étude du spectre continu de l'arc entretenu, G. A. W. Rutgers et D. Th. J. Ter Horst ([5]) ont trouvé, en appliquant la théorie d'Unsöld, des températures de 10 000 à 15 000° K. Craggs et Meek ([6]), pour des étincelles de 1 cm, ont trouvé, à partir de l'équation de Saha, 12 000 à 15 000° K.

LUMINESCENCE. — *Luminescence de la silice vitreuse.*

Note de Mlle **Marguerite Lautout**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'excitation, par les rayons X ou γ, de disques de quartz fondu préparés industriellement, provoque une phosphorescence de longue durée, corrélative d'une coloration des disques étudiés ([1]).

Trois bandes d'absorption, avec des maxima situés respectivement à 220, 300 et 550 mμ, sont apparues dans le quartz irradié.

La présence d'impuretés expliquant généralement l'émission de longue durée des corps phosphorescents, nous avons analysé à l'aide de la pile de Châtillon les échantillons de silice utilisés. Nous avons obtenu deux

---

([4]) A. Vassy, H. Norinder et E. Vassy, *Arkiv för Fysik*, 1953, p. 437.

([5]) *Physica*, 19, 1953, p. 147.

([6]) *Proc. Roy. Soc.*, 186, 1946, p. 241.

([1]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1771.

périodes de décroissance. L'une correspondait soit au silicium, soit à un mélange de silicium et de manganèse (la détermination du parcours extrapolé des particules émises, nous a permis de conclure à l'absence du manganèse), l'autre au sodium, présent à l'état de traces.

L'intensité et la durée de la phosphorescence sont apparues indépendantes de la teneur des échantillons en sodium. Nous en avons conclu que la phosphorescence était, dans notre cas, indépendante de la présence d'impuretés.

D'autre part, des cristaux de quartz naturels, de provenances diverses, ne présentaient ni fluorescence, ni phosphorescence, ni changement de coloration sous l'influence des rayons X, lorsqu'ils étaient parfaitement limpides. Nous avons donc cherché à savoir si l'état vitreux n'était pas seul responsable de la phosphorescence.

A cet effet, nous avons réduit en poudre fine un cristal naturel de quartz, n'ayant donné ni phosphorescence, ni changement de coloration par les rayons X. Nous avons laissé la poudre macérer dans l'acide azotique, pour éliminer les impuretés introduites éventuellement par la pulvérisation, puis nous l'avons lavée abondamment à l'eau bidistillée. Cette poudre soumise à une irradiation aux rayons X (500 000 R), n'a permis de détecter ni fluorescence, ni phosphorescence; elle n'a montré aucun changement de coloration.

Nous avons alors demandé à MM. Trombe et Foex de bien vouloir se charger de faire fondre la poudre cristalline au four solaire de Mont-Louis. La fusion du quartz à l'intérieur de la masse pulvérulente par ce procédé écarte l'apport d'impureté.

Nous avons obtenu une boule de quartz vitreux, recouverte d'une calotte de particules de quartz, resté à l'état cristallin. L'irradiation de l'ensemble par les rayons X (500 000 R), a provoqué une coloration violette intense de la partie vitreuse, alors que les cristaux périphériques sont restés incolores. Pendant l'excitation, la partie fondue émettait une fluorescence bleue violette. Après cessation de l'irradiation, nous avons enregistré une phosphorescence de longue durée, de mêmes caractéristiques que celle émise par les disques de quartz fondu, fournis par l'industrie.

Cette expérience prouverait donc que la phosphorescence n'est due ni à l'état cristallin, ni à la présence d'impureté, *mais à l'état vitreux proprement dit.*

Les défauts à l'intérieur de la masse fondue agiraient comme pièges à électrons.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Diffraction d'électrons à* 1 MeV. Note de M. **Moreno Papoular**, présentée par M. Louis de Broglie.

La mise au point d'un accélérateur linéaire d'électrons décrit par ailleurs ([1]) m'a permis de reprendre, dans des conditions plus favorables, les expériences tentées avec succès par Hugues ([2]), en 1935, sur la diffraction des électrons de grande énergie. Le débit moyen de l'appareil était de 10 μA et l'énergie des électrons à la sortie pouvait atteindre 1 MeV environ avec une largeur de spectre de 200 kV. Il a donc fallu adapter, à l'extrémité du tube accélérateur, un monochromateur dont nous avons progressivement amélioré les caractéristiques. Le premier modèle comportait une bobine produisant un champ magnétique transversal ajustable, précédée par un diaphragme de 10 mm et suivie d'un collimateur comprenant deux diaphragmes de 0,2 mm espacés de 100 mm, et dont l'axe faisait un angle de 10° environ avec l'axe de l'accélérateur. L'objet diffractant était disposé à une faible distance de ce collimateur et le diagramme de diffraction se formait, à 50 cm environ de celui-ci, sur une émulsion photographique ou sur un écran fluorescent. Avant d'exposer l'émulsion, on réglait au mieux les paramètres de l'accélérateur en se guidant sur l'intensité de l'image formée sur l'écran. Ce montage a immédiatement donné des résultats. Cependant, à cause de la grande ouverture du faisceau sortant du collimateur, les anneaux obtenus étaient trop diffus. D'autre part, la réduction de l'ouverture des diaphragmes entraînait une diminution du débit et un allongement des temps de poses considérable.

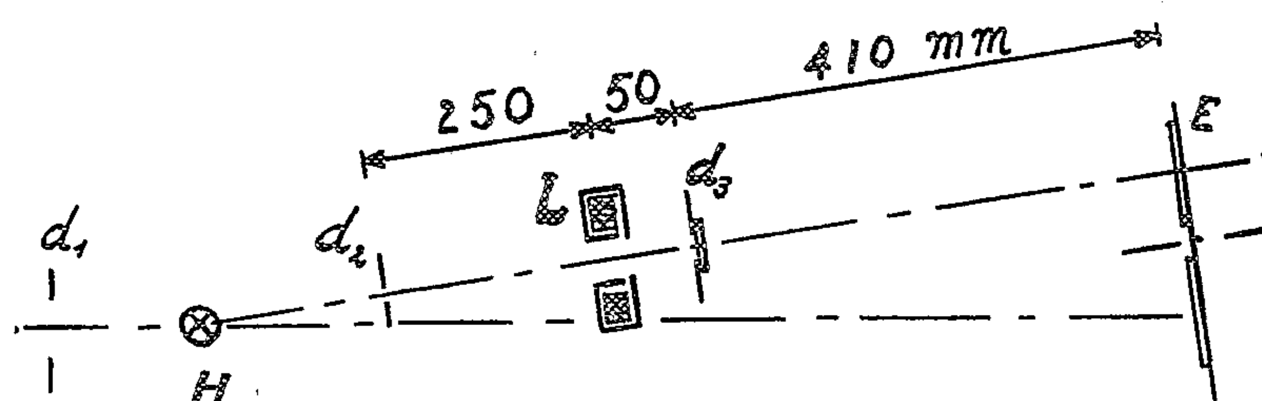


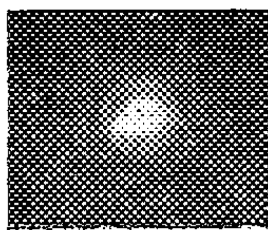
Fig. 1.

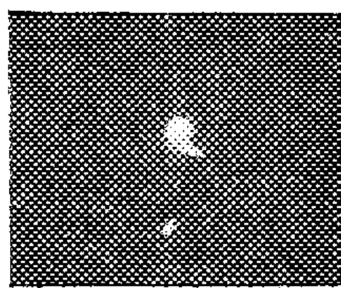
Nous avons finalement adopté le montage schématisé sur la figure 1. Les diaphragmes ont respectivement les diamètres $d_1 = 10$ mm, $d_2 = 0,2$ mm. $d_3 = 1$ mm. L est une lentille magnétique mince blindée de fer Armco, comportant 2200 tours de fil de 5/10° parcourus par un courant de 1 A au maximum. Cette lentille donne, de d_2, en L, une image environ deux fois plus grande

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1115.

([2]) *Phil. Mag.*, 19, 1935, p. 129.

qui se forme à volonté sur un écran fluorescent ou une portion de pellicule Rayoscope 35 mm. La rotation du disque D permet de prendre successivement trois vues sans démonter l'appareil. L'objet diffractant est constitué par une couche de métal (ici, de l'or) déposée par évaporation, sous vide, sur une peau mince de collodion, obtenue de la façon classique, à partir de trois à quatre gouttes de solution de collodion à 0,6 % dans de l'acétate d'amyle. Cette peau adhère directement au diaphgrame d_3. Avec ce montage, nous avons obtenu des diagrammes clairs avec des temps de pose de 2 mn environ (*fig.* 2, *a* et *b*).


Fig. 2 *a*.


Fig. 2 *b*.

Les diamètres Ø des anneaux ont été déterminés à l'aide d'un microphotomètre Vassy. Le courant I_m circulant dans la bobine de déviation du monochromateur mesure la longueur d'onde de de Broglie en valeur relative et, moyennant un étalonnage préalable à l'aide d'une H. T. stabilisée connue (30 kV), permet d'apprécier l'énergie des électrons utilisés. Le tableau ci-contre donne, en exemple, les résultats des mesures faites sur les diagrammes des figures 2, *a* et *b*; d = distance réticulaire $= a/\sqrt{n}$; $a = 4{,}06$ Å pour l'or; D = 410 mm; E = énergie des électrons, calculée à partir de λ (avec correction de relativité).

	I_m (mA).	Indice.	Ø (mm).	$\lambda = \frac{Ø d}{2D}$ (u. x.).	λ_{moy} (u. x.).	E (MeV).
fig. 2*a*	139	(111), (200)	4,1	10,9	–	–
		(311), (222)	7,2	10,6	10,8	0,76
		(331), (420)	9,8	11	–	–
fig. 2*b*	160	(111), (200)	3,5	9,3	9,4	0,92
		(311), (222)	6,5	9,5	–	–

On a bien $\lambda'/\lambda = (H\rho)/(H\rho)' = I_m/I'_m$, à moins de 1 % près (précision supérieure à celle des mesures de Ø et I_m). La précision de l'étalonnage du monochromateur actuel n'est pas suffisante pour permettre une vérification en valeur absolue.

Cette étude nous a montré que l'utilisation d'un accélérateur linéaire permet d'obtenir aisément et rapidement des diffractogrammes d'électrons très rapides et dont l'énergie peut être contrôlée dans un domaine étendu. On a pu constater aussi qu'à ces énergies, et avec ce montage, la technique de préparation des objets diffractants était considérablement simplifiée.

NEUTRONIQUE. — *Un étalon de densité de neutrons thermiques aisément reproductible*. Note (*) de MM. **René Cohen** et **Roland Barloutaud**, présentée par M. Francis Perrin.

On propose l'adoption d'un étalon de densité de neutrons thermiques de réalisation aisée et peu coûteuse, reproductible à mieux que 1,5 % et apportant une solution simple au problème de la comparaison des divers étalons locaux. La valeur de cette densité, exprimée à l'aide des mesures absolues effectuées antérieurement à Châtillon, est de $(5,70 \pm 0,19).10^{-3}$ n/cm³.

Définition. — *La densité étalon de neutrons thermiques est telle qu'établie dans le volume occupé par un disque de cuivre de diamètre* 15,00 mm *et de masse superficielle* 500 mg/cm⁻² *elle y induit une activité à saturation de* ^{64}Cu (*période voisine de* 12,8 h) *qui, mesurée à l'intérieur d'un compteur* 4π, *donne un comptage* (¹) *de une impulsion par seconde.*

Depuis quelques années l'emploi de compteurs 4π (Geiger ou proportionnel et de formes variées) s'est généralisé et il est maintenant possible d'en préconiser l'emploi. Il est proposé ici pour sa géométrie essentiellement reproductible et non pour la mesure absolue de l'activité du disque.

Les seules (²) corrections à apporter au comptage brut sont celles dues à la décroissance du ^{64}Cu (³), au temps mort et à la pente non nulle du palier du compteur (⁴).

Reproductibilité. — *a. Masse superficielle du disque.* — Nous avons constaté que, toutes choses égales, l'activité du disque (mesurée dans un compteur 4π) croît de moins de 2 % lorsque sa masse superficielle passe de 450 à 550 mg/cm⁻².

L'usinage d'un disque de masse superficielle 500 ± 10 mg/cm⁻² est aisé (après un ou deux essais) et l'erreur correspondante est inférieure à 0,2 %.

b. Diamètre du disque. — L'activité du disque étant proportionnelle à sa surface, la correction à introduire dans le cas d'un diamètre légèrement différent de 15,00 mn est aisée à calculer et n'apporte aucune erreur.

c. Pureté chimique du disque. — Ce qui est dit plus haut pour la masse super-

(*) Séance du 9 juin 1954.

(¹) Il va sans dire qu'il faut effectuer deux activations du disque, avec et sans cadmium (la section efficace de capture du cuivre est du type $1/v$ dans la zone thermique).

(²) Nous avons constaté que l'activité était indépendante de la pression ($5 < p < 50$ cm Hg) du mélange gazeux utilisé dans le compteur (9 argon + 1 alcool), ce qui élimine toute difficulté liée aux rayons X associés à la capture K.

(³) On peut montrer aisément que l'erreur due à l'imprécision sur la valeur de la période est négligeable si $t_a = t_i/(e^{\lambda t_i} - 1)$; t_a est le temps écoulé entre la fin de l'irradiation de durée t_i et la mesure de l'activité, λ étant la constante radioactive caractéristique de l'activité formée.

(⁴) R. Cohen, *Thèse*, *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 185.

ficielle montre que l'on peut utiliser du cuivre électrolytique commercial sans rechercher une plus grande pureté à condition de se limiter à la mesure de ^{64}Cu (identifiable par sa période voisine de 12,8 h).

d. Mesure de l'activité. — Nous avons vu plus haut que l'erreur introduite par l'imprécision sur la valeur de la période de ^{64}Cu est négligeable; par ailleurs l'un de nous (4) a montré que l'erreur due à l'existence du temps mort et à la pente du palier du compteur 4π peut être ramenée à 1 %.

e. Support. — En pratique on supporte le disque par des fils très fins passant à travers 4 trous de diamètre voisin de 0,3 mm percés dans le disque. La correction à introduire est difficile à évaluer avec précision (effets de bord) mais est certainement inférieure à 0,2 %. Nous n'avons effectué en conséquence aucune correction.

L'étalon défini précédemment est donc reproductible à certainement mieux que 1,5 % *près.*

VALEUR ABSOLUE. — Exprimée en valeur absolue (d'après les mesures effectuées antérieurement au laboratoire (4), (5) la densité étalon définie plus haut est égale à $(5,70 \pm 0,19) \cdot 10^{-3}$ n/cm^3.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'influence des solvants sur les fréquences de valence mesurées par spectroscopie infrarouge.* Note de Mlle **MARIE-LOUISE JOSIEN** et M. **JEAN LASCOMBE**, présentée par M. Paul Pascal.

On sait que la fréquence de vibration de valence d'un groupement fonctionnel dépend de l'état physique du composé étudié. C'est ainsi que la fréquence mesurée à l'état de vapeur, ν_v, est plus élevée que celle correspondant à l'état dissous ν_s. Kirkwood et Bauer (1) indépendamment ont établi la relation théorique suivante qui rend compte de l'abaissement de fréquence à partir d'un effet de polarisation électrostatique du milieu :

$$\frac{\nu_v - \nu_s}{\nu_s} = K\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

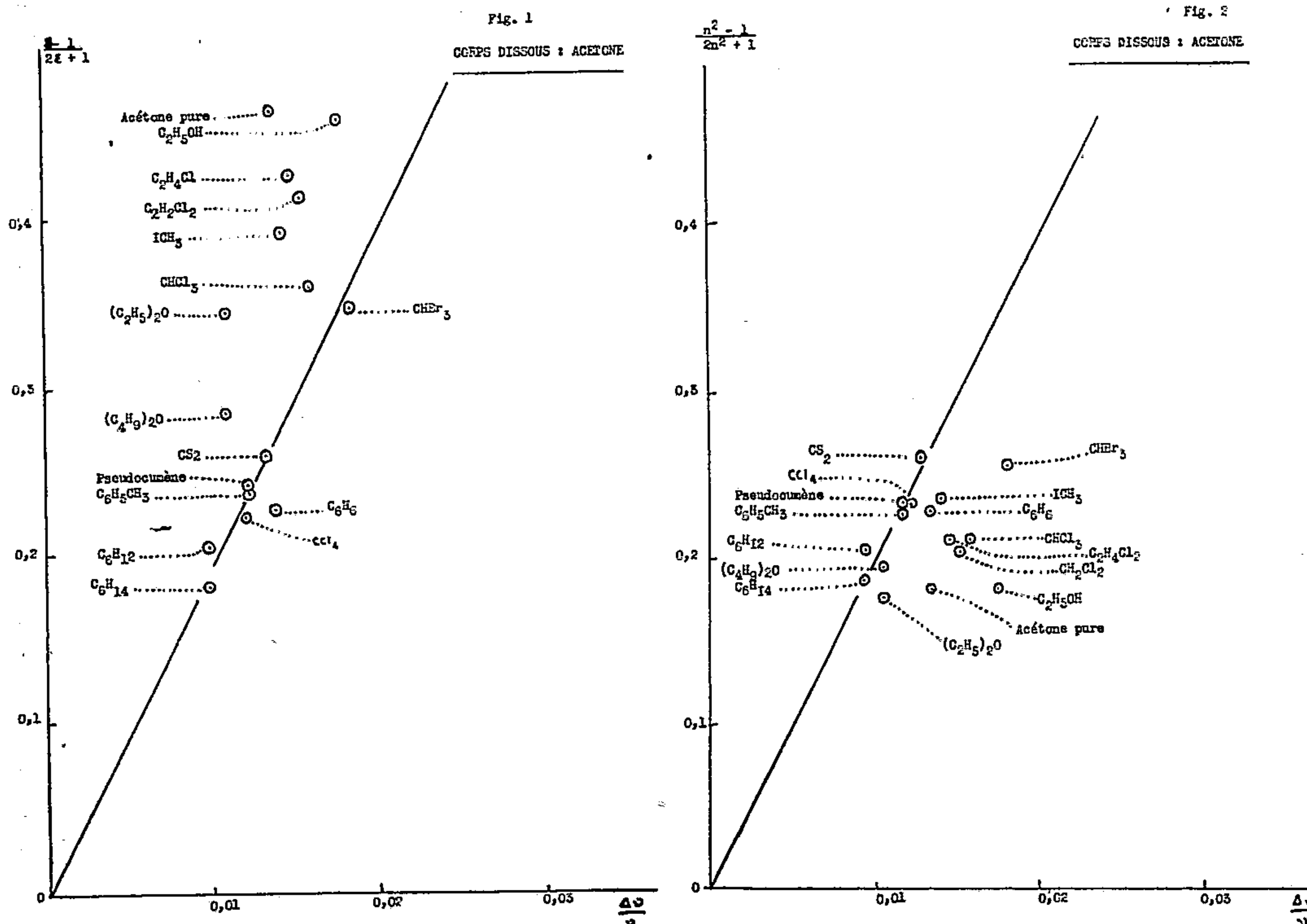
ε, constante diélectrique du solvant; K, constante dépendant du soluté.

Cette relation a inspiré une série d'études expérimentales (2), (3), (4), (5), (6). Pour les solvants non polaires, il y a effectivement proportionnalité, en première

(5) R. BARLOUTAUD et A. LÉVÊQUE, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 412.

(1) BAUER et MAGAT, *J. Phys. Rad.*, 3, 1938, p. 319.
(2) WEST et EDWARDS, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 14.
(3) JONES et BADGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3132.
(4) JOSIEN et FUSON, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954 (sous presse).
(5) JOSIEN et FUSON, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954 (sous presse, lettre à l'éditeur).
(6) TUOMIKOSKI, *J. Phy. Rad.*, 5, 1954, p. 318.

approximation, entre l'abaissement relatif de fréquence pour un vibrateur déterminé et l'expression $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$. Sur un graphique représentant $\Delta\nu/\nu$ en fonction de cette dernière expression, les points correspondant à cette catégorie de solvants se trouvent dans le voisinage d'une droite passant par l'origine (*fig.* 1, exemple de l'acétone). L'existence de points au-dessous de la ligne précédente a généralement été interprétée comme due à des associations moléculaires ([2]), ([3]), ([4]), ([5]). En opposition, Jones et Badger, dans leur étude sur le méthanol ([3]), ont observé des points au-dessus de cette ligne pour les solvants halogénés aliphatiques. Des faits semblables ont été rapportés à propos du phénol et du pyrrole ([4]), ([5]), employés comme solutés; enfin, une étude récente sur la vibration fondamentale C=O a fait apparaître tous les points correspondant à des molécules polaires au-dessus de la ligne de Kirkwood-Bauer. On est donc amené à rechercher une interprétation d'ensemble de ce phénomène.



D'une part, pour les solvants non polaires, la proportionnalité observée permet de conclure que, dans la formule de Kirkwood-Bauer, la constante diélectrique mesurée à basse fréquence traduit correctement l'influence du champ électrostatique, ce dernier étant induit par polarisation électronique des molécules du solvant et s'exerçant sur le dipôle vibrant. Il n'en est pas de même pour les solvants polaires, la polarisation par orientation dont tient compte la constante diélectrique mesurée à basse fréquence étant sans doute assez différente de celle que crée un dipôle dans son voisinage immédiat.

Dans leur Mémoire de 1938, Bauer et Magat ont déjà indiqué qu'il fallait utiliser pour ε, dans l'expression $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$, une valeur intermédiaire entre la constante diélectrique mesurée à basse fréquence et le carré de l'indice de réfraction, n^2. Si l'on porte sur un graphique les valeurs de $\Delta\nu/\nu$ en fonction de $(n^2-1)/(2n^2+1)$ les solvants non polaires pour lesquels $n^2 \neq \varepsilon$ donnent des points qui se disposent comme précédemment (*fig.* 2, exemple de l'acétone). Pour les solvants polaires ne donnant pas lieu à des associations moléculaires, la différence entre le $\Delta\nu/\nu$ obtenu expérimentalement et le $\Delta\nu/\nu$ calculé par la relation de Kirkwood-Bauer en fonction de n^2, mesure alors l'action, sur la fréquence du vibrateur, de la polarisation électrostatique du solvant par orientation moléculaire. Il y a tout lieu de croire en effet que la grandeur n^2 conduit ici encore à une valeur correcte de la fraction du champ induite par polarisation électronique.

On remarque enfin que les associations moléculaires sont en général responsables d'abaissements de fréquence supérieurs à ceux dus à l'effet de polarisation par orientation.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la dissolution anodique à l'aide de la loi de Faraday*. Note de MM. **Israël Epelboin** et **Michel Froment**, transmise par M. Eugène Darmois.

Un calcul (¹) a montré que l'énergie W nécessaire à la dissolution d'une substance métallique dans une solution de polissage électrolytique par passage direct des ions métalliques est notablement inférieure à celle due à un arrangement compact des ions adsorbés à la surface de l'anode. On se propose de vérifier ce résultat en appliquant la loi de Faraday à la dissolution anodique.

En désignant par p le poids de métal dissous à l'anode, A son poids atomique, n la valence de l'ion métallique passant en solution, Q la quantité d'électricité traversant la cellule électrolytique (mesurée ici à l'aide d'un coulomètre à eau acidulée) et F le Faraday, le rendement ρ de la dissolution anodique peut s'écrire $\rho = pn\mathrm{F}/\mathrm{AQ}$. Si, en évitant tout dégagement gazeux et toute attaque chimique de l'anode, ρ reste égal à 1 quelle que soit la tension anodique U (supérieure toutefois à un minimum U_0), on peut affirmer que passé un seuil déterminé, le rendement est indépendant de la quantité d'ions adsorbés; d'autre part, en admettant que dans ce cas il y ait passage direct des ions dans la solution, U_0 correspondrait à la tension minimum susceptible de fournir l'énergie W.

L'électrolyse ignée dans les sels contenant les anions Cl^- ou F^- peut s'effectuer sans dégagement gazeux ni attaque chimique de l'anode et donne alors $\rho = 1$. On peut étudier, par exemple, le mélange ClNa—ClK 50 % en

(¹) E. Darmois et I. Epelboin, Communication à la S. F. E. (décembre 1953).

mesurant U par enregistrement, sur un tube cathodique à écran rémanent, de la différence de potentiel V aux bornes de la cellule électrolytique au moment d'une coupure instantanée du courant d'électrolyse I. Lorsqu'on fait croître V, on constate d'abord $U \neq V$, puis U présente un palier lorsque V dépasse 2,5 V environ. En prenant $n = 1$ pour l'or et $n = 2$ pour le nickel, le platine et le germanium, on trouve qu'à 750° le rendement est de 100 % pour toutes les valeurs de U supérieures à 0,5 V.

On produit également un passage direct des ions lorsqu'on utilise, à la température ambiante, les solutions de polissage électrolytique à base d'anions ClO_4^-. La tension U cette fois est mesurée par rapport à une électrode au calomel ainsi que dans toutes les solutions aqueuses étudiées ici. Dès que le courant I cesse de croître rapidement (c'est-à-dire lorsque U dépasse quelques dixièmes de volt), on trouve encore $\rho = 1$ pour de nombreux métaux et alliages, en particulier pour le fer, le cobalt, le nickel, l'étain, le plomb, etc. ($n = 2$).

Lorsqu'on utilise des solutions fortement hydratées, on est gêné par un dégagement gazeux. Parfois, celui-ci n'apparaît que lorsque la tension appliquée V dépasse la valeur V_m qui correspond au maximum de la résistance apparente V/I et devient alors inférieur à 1. C'est le cas par exemple, de l'acide phosphorique ($d = 1,7$) avec une anode en nickel ou en cuivre. Le rendement est de 100 % ($n = 2$) tant que V reste inférieur à V_m, mais diminue ensuite et peut atteindre 20 % pour $V = 2 V_m$ bien que U soit constant pour $V_m < V < 2 V_m$. Cependant, les phénomènes sont parfois plus complexes. Par exemple, si l'on utilise la même solution avec une anode de zinc ($n = 2$), U reste constant lorsque V est compris entre 8 et 16 V. Malgré cela, ρ passe par un minimum de 55 % pour $V = 8$ V et croît aux tensions plus élevées alors que le dégagement gazeux devrait le faire baisser et l'on a trouvé par exemple $\rho = 72$ % pour $V = 16$ V.

La dissolution de l'argent dans le cyanure de potassium (9 à 35 g par litre d'eau) montre nettement l'influence des réactions chimiques sur le rendement. Celui-ci est voisin de l'unité au cours des impulsions du courant qui se produisent lorsque la tension anodique U est voisine de zéro (tension appliquée V_0); l'anode, que nous avons choisie de superficie faible afin d'éviter les phénomènes parasites, est alors polie électrolytiquement donc exempte d'impuretés et il n'y a pas de dégagement gazeux. Lorsque la tension diminue ($U < 0$), le rendement devient plus faible et la différence peut atteindre 7 %, ce que nous expliquons par la formation, sur l'anode, d'une couche de CNAg visible à l'œil nu qui fausse, en la diminuant, la valeur de p. Si maintenant on applique une tension supérieure à celle des impulsions ($U > 0$), on constate une diminution de ρ accompagnée d'un dégagement gazeux et de la formation d'une pellicule stable de Ag(OH). On a alors $U = V - V_0$, la chute de tension ohmique due à l'électrolyte étant négligeable et la tension anodique peut atteindre 30 V. Des mesures de U pour $I \to 0$ analogues à celles indiquées dans une précédente

Note (²) montrent que ces fortes surtensions ne sont pas d'origine ohmique et il est possible qu'elles soient dues à une couche d'anions OH^- adsorbés; au delà de 6 V, le rendement qui n'est plus que de 0,75 reste à peu près constant.

Remarquons qu'avec certains bains industriels de polissage électrolytique (par exemple les mélanges d'acides sulfurique, phosphorique, chromique, etc.) qui produisent un dégagement gazeux à n'importe qu'elle tension, on trouve un rendement constant, mais bien inférieur aux valeurs théoriques; ρ peut encore être diminué si l'on réduit la superficie anodique car cela entraîne un dégagement gazeux relativement plus important.

La loi de Faraday donne également des renseignements sur la valence des ions au cours de la dissolution anodique. Ainsi, le polissage électrolytique de l'aluminium en présence d'ions ClO_4^- sans dégagement gazeux, donnerait $\rho = 2{,}3$ en considérant $n = 3$. Comme le rendement est constant ($\partial\rho/\partial U = 0$), nous devons écarter l'hypothèse d'une attaque chimique et par conséquent, nous pouvons conclure qu'une partie au moins de l'aluminium se dissout à l'état monovalent. Pour le germanium dont les propriétés électroniques varient beaucoup avec la température, on trouve que poli électrolytiquement sans dégagement gazeux et en présence des mêmes anions Cl^- et F^-, il passe en solution à l'état tétravalent aux températures inférieures à 100° tandis qu'à 750°, il passe à l'état bivalent.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Sur l'influence de la déformation dans la recristallisation secondaire du fer doux.* Note (*) de M. **Roger Guihaumé**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Nous signalons l'existence d'un « seuil d'écrouissage » et montrons que pour un fer Armco donné, les cristaux secondaires obtenus par recuit à une température fixe ont des orientations et des dimentions variant en fonction du taux d'écrouissage.

Après une étude radiographique des orientations de gros cristaux secondaires du fer (¹), nous avons signalé dans une Note précédente (²) le rôle primordial joué par les impuretés dans l'initiation de ce phénomène. J'étudie ici le rôle de la déformation.

Dans ce but, jai fait subir à des échantillons de fer Armco, un laminage à froid d'importance variée, définie par $E\ \% = 100[1 - (f/i)]$, où i et f sont les épaisseurs initiales et finales. Ces échantillons sont, après écrouissage, traités 50 h à 875° C dans un four à atmosphère d'hydrogène purifié; le grain est alors

(²) P. Brouillet et I. Epelboin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2160.

(*) Séance du 14 juin 1954.

(¹) R. Guihaumé, M. Sternberg et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 904.

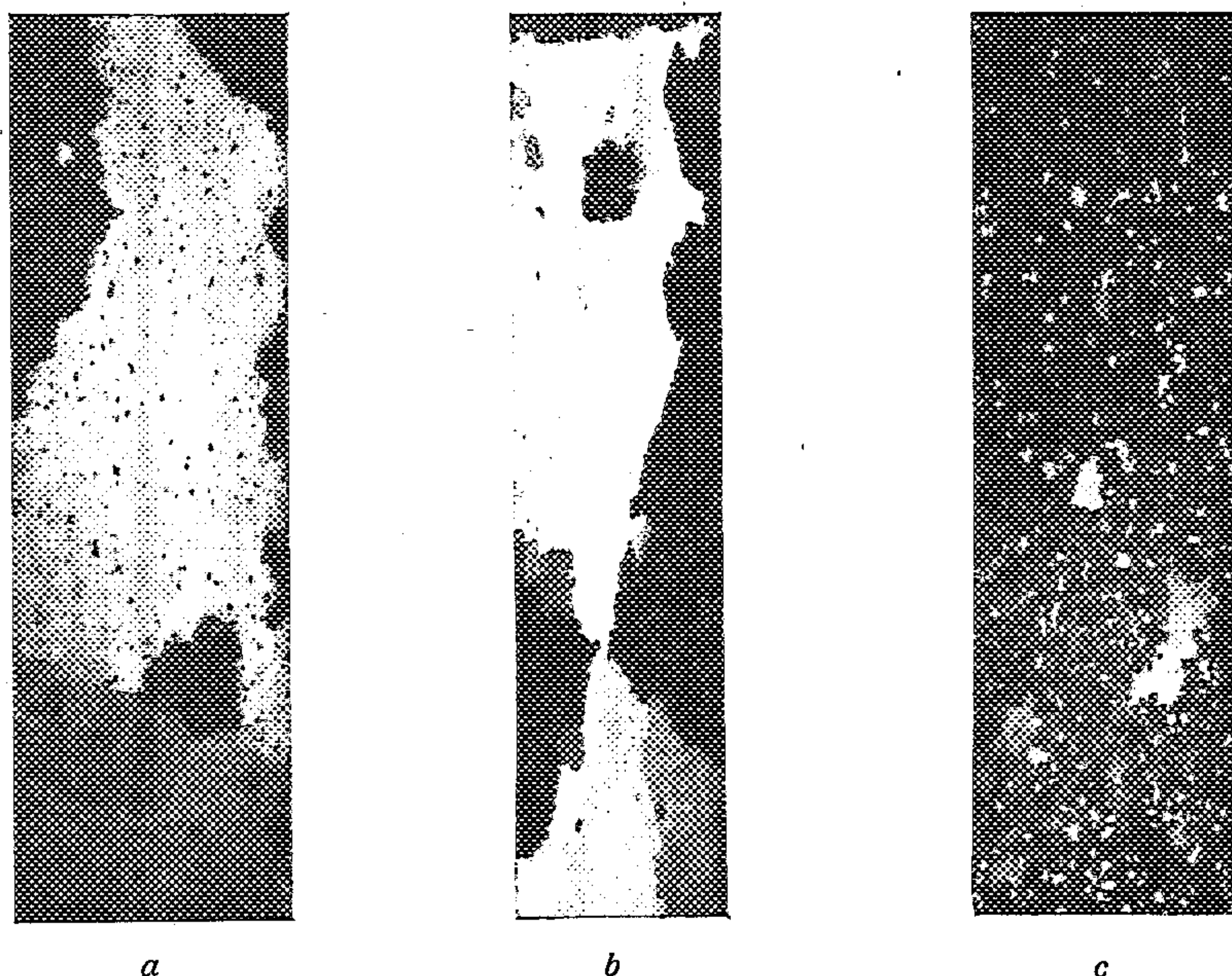
(²) R. Guihaumé, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2085.

révélé par un réactif macrographique composé de 10 % d'acide nitrique et 90 % d'alcool éthylique dans lequel on a, au préalable, dissous une certaine quantité de fer. Les résultats ont été les suivants : une plaquette de composition :

C.	P.	S.	Mn.	Co.	Ni.
0,030	0,01	0,020	< 0,05	0,09	0,07

et d'épaisseur initiale 2,78 mm a été écrouie de 83,81, 85,61, 88,85, 90,29, 91,10, 93,89, 94,96 et 95,50 %. Un essai a été conduit à 50 %.

Des échantillons prélevés à chaque stade d'écrouissage de cette plaquette subissent un traitement thermique identique; puis on mesure sur chacun le grossissement du grain. L'échantillon écroui de 50 % n'a pas donné de croissance secondaire. Pour les deux premières valeurs de E, la surface de ces grains a été de 0,5 à 12 cm² pour les trois suivantes la grosseur maximum du grain n'est plus que de 5 cm²; à partir de E = 93,89 %, on note une brusque variation, le grain secondaire est beaucoup plus petit, sa surface varie de quelques millimètres carrés à 1 cm². La figure montre trois plaquettes de cette série.



a *b* *c*

a. E = 83,81 %; *b*. E = 90,29 %; *c*. E = 94,96 %. (× 1,2).

L'exploration radiographique des échantillons montre que pour les deux premières valeurs de E, la texture (110)[001] est dominante ([1]), avec environ 40 % de cristaux d'orientation (110)[$1\bar{1}4$] ou (110)[$1\bar{1}2$]; quelques inclusions de faibles dimensions sont orientées (112)[$\bar{1}10$]. Pour les trois valeurs suivantes de E, on note une proportion croissante de cristaux (112)[$\bar{1}10$]

l'ensemble des cristaux ayant le plan (110) dans le plan de laminage, n'étant plus que de 20 à 40 %. Quelques inclusions ont l'orientation (111) [$\bar{1}$10]. Enfin, à partir de E = 93,89 % l'obtention de diagrammes de Laue en retour est beaucoup plus délicate à cause de la petitesse des grains et la statistique devient plus floue : nous avons retrouvé toutes les orientatious citées ci-dessus au milieu d'orientations non rencontrées pour des taux d'écrouissage plus faibles.

Ces résultats soulignent l'existence d'un « seuil de laminage » puisqu'il est nécessaire de faire subir au métal une déformation dont le taux, dans le cas présent, doit être au moins supérieur à 50 %.

D'autre part, nous voyons que l'augmentation du taux d'écrouissage se traduit par l'apparition de cristaux secondaires appartenant à une seconde texture et par une diminution de la dimension de ces grains. Ceci nous paraît être la conséquence d'une diminution de la différence du « temps d'incubation » pour deux germes d'orientation cristalline différente et d'une diminution de l'écart existant entre les vitesses de croissance de tels germes. Ce processus resterait valable pour la gamme des écrouissages élevés (E > 90 %) et expliquerait l'apparition de grains secondaires de faibles dimensions appartenant à plusieurs textures.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la répartition des impuretés sur le comportement micrographique des joints de grains et des sous-joints après traitements thermiques, dans le cas de deux aluminiums raffinés.* Note de MM. **Gérard Wyon** et **Jean-Mary Marchin**, transmise par M. Pierre Chevenard.

L'attaque micrographique à l'eau régale fluorée (¹), peut donner (²), des figures de corrosion fines, localisées probablement aux points d'émergence des dislocations sur la surface (³), si une association « dislocations-impuretés » y est réalisée. Ceci expliquerait les modifications d'aspect des joints et des sous-joints observées après divers traitements thermiques.

Nos essais ont porté sur deux aluminiums purs, l'un raffiné (0,004 % Fe; 0,005 % Si; 0,002 % Cu), l'autre, super-raffiné (0,0002 % Fe; 0,0009 % Si; 0,0003 % Cu). Les éprouvettes, sous forme de tôles, furent homogénéisées à 640° durant 20 jours. Après polissage électrolytique et attaque, on observe des figures de corrosion réparties régulièrement sur toute la surface des cristaux, si l'on fait abstraction des contours de macromosaïque (¹) éventuellement présents.

Nous avons ensuite réalisé des traitements de vieillissement ou de recuit, d'une durée de 20 h et à des températures échelonnées entre 250 et 600°, le

(¹) P. Lacombe et L. Beaujard, *J. Inst. Metals*, 74, 1947, p. 1.
(²) G. Wyon, *Métaux et Corrosion*, 28, 1953, p. 143.
(³) R. W. Cahn, *J. Inst. Metals*, 76, 1949, p. 121.

refroidissement étant effectué soit à l'air, soit par trempe à l'eau glacée. Les modifications d'aspect micrographique des joints et des sous-joints, après attaque aux figures de corrosion, ont été suivies en fonction du traitement thermique.

Nos expériences montrent que les chauffages à basse température font apparaître une zone privée de figures de corrosion de part et d'autre des joints de grains ordinaires et des sous-joints de macromosaïque. Cette zone est un peu plus large dans le cas du métal super-raffiné (*fig.* 1 et 2), et la vitesse de refroidissement n'a pas d'action sensible sur la largeur de la zone appauvrie.

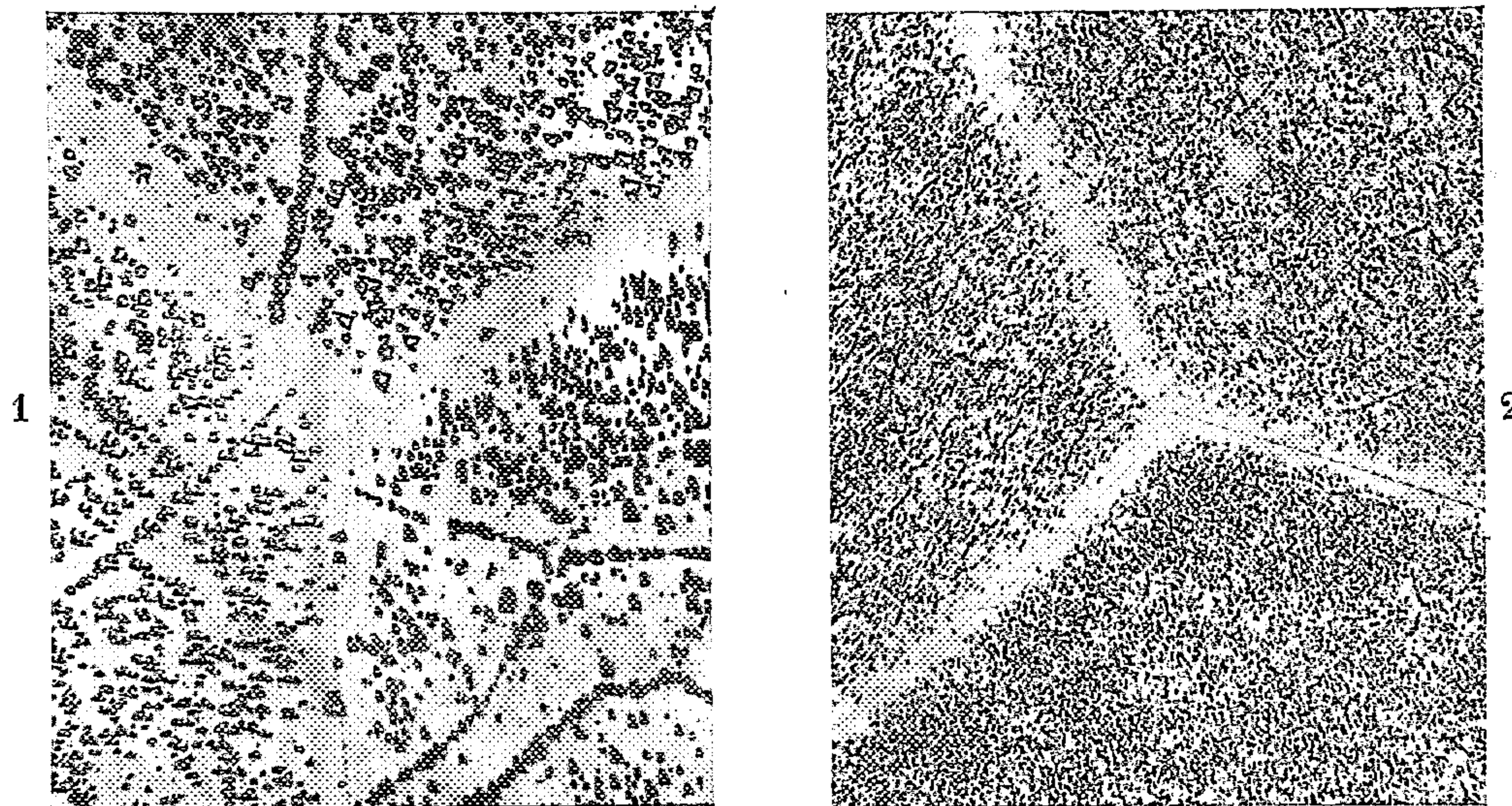


Fig. 1. — Aluminium super-raffiné après vieillissement à 300° (× 110).
Fig. 2. — Aluminium raffiné après vieillissement à 300° (× 110)
On remarquera la petite taille des figures de corrosion obtenues sur le raffiné. A 300°, le vieillissement [qui diminue la taille des figures (2)] est en effet plus important pour le métal le moins pur.

Si la température de traitement croît, la zone sans figures de corrosion diminue progressivement de largeur et finit par disparaître, cette disparition ayant lieu entre 350 et 400° pour le super-raffiné et entre 500 et 550° pour le raffiné. Lorsque cette température est atteinte pour chacun d'eux, le recuit suivi de trempe à l'eau à 0° fait disparaître micrographiquement les contours de macromosaïque initialement présents. Il suffit d'un nouveau réchauffage à une température quelconque, suivi d'un refroidissement à l'air, pour faire réapparaître les contours à leur place antérieure.

D'après ces résultats, nous pouvons dire que la disparition du liséré appauvri près des joints et des sous-joints (lorsque ce liséré a été produit par un revenu antérieur) et la non-perception micrographique de la macromosaïque après trempe, ont lieu si la température de traitement est de peu supérieure à celle

de mise en solution de l'impureté la moins soluble, c'est-à-dire du fer [respectivement 280° pour le super-raffiné et 450° pour le raffiné (4)]. Les impuretés, même à très basse teneur, jouent donc un rôle essentiel dans les modifications micrographiques observées.

Si les traitements sont conduits à des températures inférieures à celle de la courbe limite de solubilité du diagramme d'équilibre :

1° Les impuretés sont drainées par les joints de grains et les sous-joints sur une distance limitée, ce qui provoque l'apparition d'un liséré de solution solide appauvrie (les impuretés du cœur des cristaux restant fixées autour des centres de précipitation présents).

2° La mise en évidence micrographique des sous-joints de macromosaïque, sous forme d'alignements de figures de corrosion, subsiste après trempe en raison de la persistance au cours même du chauffage, des associations « dislocations-impuretés ». De telles associations deviennent très lâches aux températures supérieures à celle de mise en solution, et une trempe suffisamment énergique doit alors empêcher, au cours du refroidissement, une recondensation des impuretés sur les parois de dislocations qui deviennent invisibles à l'attaque.

Il y a lieu de noter que la distance et la répartition des dislocations jouent un rôle dans ces phénomènes de diffusion des impuretés : les dislocations réparties en parois (sous-joints) ont une énergie d'interaction plus faible avec les impuretés que celles qui sont isolées. Ce fait explique la présence de figures de corrosion dans la matrice cristalline après chauffage à température élevée suivie de trempe, donc après la disparition totale des figures situées à l'aplomb des contours de macromosaïque.

En conclusion, ces expériences montrent que l'on peut mettre en évidence micrographiquement certains phénomènes de diffusion des impuretés et des modifications structurales dans des solutions solides très diluées, à condition d'utiliser des réactifs spécifiques tels que celui qui donne des figures de corrosion dans le cas de l'aluminium.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Propriétés de certaines dérivées partielles des équations séculaires.* Note (*) de M. ISAAC SAMUEL, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Soit Y_1, Y_2, ..., Y_i, ..., Y_n les termes diagonaux du déterminant séculaire relatifs aux atomes 1, 2, ..., i, ..., n.

L'équation séculaire se présente sous la forme

$$F(Y_1, Y_2, \ldots, Y_i, \ldots, Y_n) = 0, \quad (1)$$

on démontre facilement que l'équation

$$\frac{\partial F}{\partial Y_i} = 0 \quad (2)$$

(4) J. K. EDGAR, *Trans. A. I. M. E.*, 180, 1949, p. 225.

(*) Séance du 9 juin 1954.

est l'équation de la molécule obtenue en supprimant dans la molécule initiale l'atome i.

2. Si la molécule présente des éléments de symétrie nous pouvons attribuer des termes diagonaux égaux aux atomes symétriques. Dans l'équation (1) Y_i représente le terme diagonal relatif à la $i^{\text{ième}}$ famille d'atomes dérivant les uns des autres par symétrie, l'équation (2) est maintenant l'équation séculaire de la molécule obtenue en supprimant dans la molécule initiale un quelconque des atomes de la famille i.

3. Exemples. — Nous choisirons nos exemples en utilisant la méthode de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (L. C. A. O.) sans tenir compte des intégrales de recouvrement étant entendu que la méthode s'applique à tous les cas.

a. Cas du benzène — Tous les atomes font partie de la même famille. Tous les termes diagonaux sont égaux. Désignons-les par Y. L'équation séculaire est

$$Y^6 - 6Y^4 + 9Y^2 - 4 = 0.$$

En dérivant et en divisant par 6 nous obtenons l'équation séculaire du pentadiène.

$$Y^5 - 4Y^3 + 3Y = 0.$$

b. Cas du naphtalène. — Nous avons trois familles d'atomes dérivant les uns des autres par symétrie. Attribuons le terme diagonal X aux atomes α, Z aux atomes β et Y aux atomes centraux. L'équation séculaire s'écrit :

$$\begin{aligned}X^4Y^2Z^4 &- (2X^4Y^2Z^2 + X^4Z^4 + 4X^3Y^2Z^3 + 4X^3YZ^4)\\ &+ (X^4Y^2 + 2X^4Z^2 + 4X^3Y^2Z + 8X^3YZ^2 + 4X^3Z^3 + 6X^2Y^2Z^2 + 12X^2YZ^3 + 4X^2Z^4)\\ &- (X^4 + 4X^3Y + 4X^3Z + 2X^2Y^2 + 12X^2YZ + 18X^2Z^2 + 4XY^2Z + 12XYZ^2 + 8XZ^3)\\ &+ (10X^2 + 4XY + 20XZ + Y^2 + 4YZ + 4Z^2) - 9 = 0.\end{aligned}$$

En dérivant par rapport à X, par exemple, et en divisant par 4 nous obtenons l'équation séculaire du squelette conjugué utile au calcul de la contribution des électrons π à la barrière de potentiel d'une substitution en α sur le naphtalène soit

$$\begin{aligned}X^3Y^2Z^4 &- (2X^3Y^2Z^2 + X^3Z^4 + 3X^2Y^2Z^3 + 3X^2YZ^4)\\ &+ (X^3Y^2 + 2X^3Z^2 + 3X^2Y^2Z + 6X^2YZ^2 + 3X^2Z^3 + 3XY^2Z^2 + 6XYZ^3 + 2XZ^4)\\ &- (X^3 + 3X^2Y + 3X^2Z + XY^2 + 6XYZ + 9XZ^2 + Y^2Z + 3YZ^2 + 2Z^3) + 5X + Y + 5Z = 0.\end{aligned}$$

Ce qui donne en posant $X = Z = Y$:

$$Y^9 - 9Y^7 + 26Y^5 - 29Y^3 + 11Y = 0.$$

4. Applications. — Afin de mettre en évidence l'intérêt de la méthode, nous signalons quelques applications directes. Soit $F(Y_1, Y_2, \ldots, Y_i, \ldots, Y_n) = 0$ l'équation séculaire d'une certaine molécule. Le tableau ci-dessous montre la

façon d'obtenir les équations séculaires des molécules dérivées quand on remplace un de ces atomes par un autre atome.

Modification du déterminant	L'équation séculaire devient.
Y_i remplacé par $Y_i + \alpha$,	$F + \alpha \frac{\partial F}{\partial Y_i} = 0$,
Y_i remplacé par $\alpha\, Y_i$,	$F + (\alpha - 1) Y_i \frac{\partial F}{\partial Y_i} = 0$,
Y_i remplacé par αY_i les termes non diagonaux d'indice i multipliés par β.	$\alpha Y_i \frac{\partial F}{\partial Y_i} + \beta^2\left(F - Y_i \frac{\partial F}{\partial Y_i}\right) = 0$.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Définition et signification de potentiels dans les phénomènes de rectification*. Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **Edgar Chahvékilian**, présentée par M. Paul Pascal.

En transformant convenablement les équations exprimant l'échange de matière entre phases dans les phénomènes de rectification, nous montrons la possibilité de mettre en évidence des fonctions bien définies dont dérivent les compositions en tout point de la colonne de rectification et à tout moment.

Notations :

z, cote suivant l'axe de la colonne, comptée positivement de bas en haut;
t, temps;
x_i, titre molaire de la phase liquide en constituant i, à la cote z;
y_i, titre molaire de la phase vapeur en constituant i, à la même cote;
y_i^*, titre molaire de la vapeur en équilibre avec le liquide de la section de cote z, $y_i^* = f_i(\ldots x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \ldots)$;
G, débit molaire de la vapeur dans la colonne;
L, débit molaire du liquide dans la colonne;
D, taux d'extraction en tête de colonne : $D = G - L$;
R, taux de reflux, défini par : $R = L/G$;
σ, section de la colonne;
$k_G a$, coefficient de transfert à travers le « film » de vapeur;
H, hauteur de l'unité de transfert : $H = G/k_G a$;
Q_L, quantité de liquide retenue dans la colonne, par unité de hauteur du garnissage (en moles);
Q_G, quantité de vapeur retenue dans la colonne, par unité de hauteur du garnissage (en moles);
h_L, quantité de liquide retenue dans la colonne, par élément séparateur : $h_L = HQ_L$;
h_G, quantité de vapeur retenue dans la colonne, par élément séparateur : $h_G = HQ_G$.
Les indices $i-1$, i, $i+1$ se rapportent respectivement aux constituants $i-1$, i, $i+1$.
L'indice N se rapporte au sommet de la colonne, et l'indice D, au distillat.

Considérons une colonne à garnissage travaillant adiabatiquement, et dans laquelle on distille, en discontinu, un mélange complexe dont les constituants

(*) Séance du 9 juin 1954.

présentent des chaleurs de vaporisation voisines et des chaleurs de mixtion négligeables.

En supposant, la diffusivité à travers le « film » liquide négligeable, et compte tenu de l'enrichissement local au cours du temps, la quantité globale de constituant i qui passe de la phase liquide à la phase vapeur par unité de hauteur s'écrit

$$\text{(1)} \qquad G\frac{\partial y_i}{\partial z} + Q_G\frac{\partial y_i}{\partial t} = L\frac{\partial x_i}{\partial z} - Q_L\frac{\partial x_i}{\partial t} = \sigma k_G a(y_i^* - y_i).$$

Le système des $2m$ équations telles que (1), réductible d'ailleurs à un système de $2(m-1)$ équations, définit les titres x et y des m constituants en fonction de z et de t.

En effectuant un premier changement de variables

$$\text{(2)} \qquad n = z/H \quad \text{et} \quad \tau = Dt,$$

les équations (1) s'écrivent

$$\text{(3)} \qquad \frac{\partial y_i}{\partial n} + h_G(1-R)\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = R\frac{\partial x_i}{\partial n} - h_L(1-R)\frac{\partial x_i}{\partial \tau} = y_i^* - y_i;$$

La première équation du système (3) peut se mettre sous la forme :

$$\text{(4)} \qquad \frac{\partial}{\partial n}\left[\frac{1}{1-R}(y_i - Rx_i)\right] = \frac{\partial}{\partial \tau}\left[-(h_G y_i + h_L x_i)\right]$$

Il est donc possible de trouver une fonction φ_i telle que :

$$\text{(5)} \qquad \frac{1}{1-R}(y_i - Rx_i) = \frac{\partial \varphi_i}{\partial \tau} \quad \text{et} \quad -(h_G y_i + h_L x_i) = \frac{\partial \varphi_i}{dn}.$$

En désignant par N la cote du sommet de la colonne, et en supposant la tête de colonne à condensation totale (donc $x_{iN} = y_{iD} = x_{iD}$), φ_i s'écrit :

$$\text{(6)} \qquad \varphi_i = \int_n^N (h_G y_i + h_L x_i)\, dn + \int_0^\tau x_{iD}\, d\tau + \text{const.}$$

En donnant à la constante d'intégration la valeur zéro, la fonction φ_i représente donc la quantité totale de constituant i qui se trouve au « temps » τ au-dessus de la section n — le distillat étant supposé stocké au-dessus du sommet de la colonne.

Désignons par p_i, q_i, r_i, s_i, t_i, les dérivées premières et secondes de φ_i par rapport à τ et n. Compte tenu des relations (5), l'équation (3) devient :

$$\text{(7)} \qquad (h_L - Rh_G)(1-R)s_i + h_G h_L(1-R)^2 r_i - Rt_i = (h_G R + h_L)(y_i^* - y_i).$$

En effectuant le changement de variables

$$\text{(8)} \qquad u = \frac{R}{1-R}\tau + h_L n \quad \text{et} \quad v = -\frac{\tau}{1-R} + h_G n,$$

on constate que

(9) $$\frac{\partial \varphi_i}{\partial u} = -x_i \quad \text{et} \quad \frac{\partial \varphi_i}{\partial v} = -y_i.$$

Ainsi donc, non seulement la fonction φ_i a une signification physique très précise, mais elle joue le rôle d'un potentiel dont dérivent les titres x_i et y_i en tout point de la colonne — les variables étant u et v.

Quant à la relation (7), elle devient

(10) $$-(h_G R - h_L)\, s_i = y_i^* - y_i = f_i(\ldots, -p_{i-1}, -p_i, -p_{i+1}, \ldots) + q_i$$

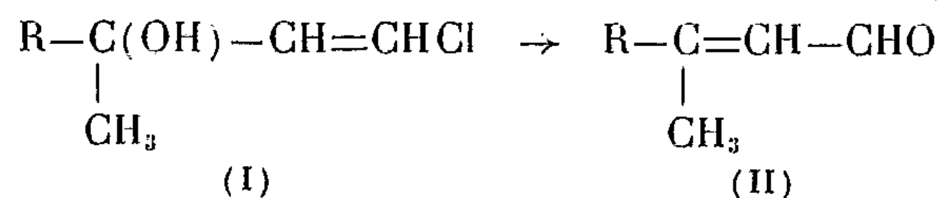
p_i, q_i et s_i désignant, ici, respectivement les dérivées $\partial\varphi_i/\partial u$, $\partial\varphi_i/\partial v$ et $\partial^2 \varphi_i/\partial u \partial v$.

Le même raisonnement appliqué aux m constituants du complexe fournit un système de m équations, réductible à un système de $m - 1$ équations, et dont l'intégration résout le problème général de la rectification dans une colonne de concentration fonctionnant adiabatiquement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'aldéhydes α.β-éthyléniques à partir des carbinols acétyléniques vrais isomères.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Jean-Marie Surzur**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les carbinols acétyléniques vrais sont chlorés en ω par les hypochlorites alcalins; les carbinols chlorés sont ensuite réduits par l'hydrure de lithium et d'aluminium en carbinols vinyliques β-chlorés qui se réarrangent sous l'action des acides minéraux en aldéhydes α.β-éthyléniques.

On sait [1], [2] que les carbinols β-chlorovinyliques (I) se réarrangent sous l'action des acides minéraux dilués pour donner, avec perte de ClH, les aldéhydes éthyléniques (II)



Les carbinols (I) étaient jusqu'à présent obtenus par action d'un magnésien sur une cétone β-chlorovinylique. Nous avons cherché une autre préparation des carbinols (I) qui ne mette pas en jeu les cétones β-chlorovinyliques, d'un maniement peu agréable.

Les hypochlorites en solution alcaline remplacent facilement l'hydrogène acétylénique par un atome de chlore [3]. Pour passer des carbinols acétylé-

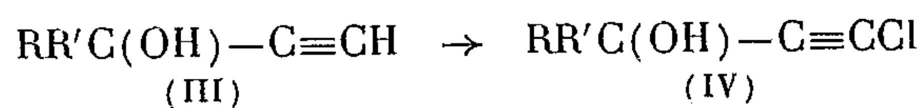
(*) Séance du 9 juin 1954.

[1] Jones et Weedon, *J. Chem. Soc.*, London, 1946, p. 937.

[2] Marc Julia, *Ann. Chim.*, (12), 5, 1950, p. 595.

[3] Strauss, Kollek et Hein, *Ber.*, 63, 1930, p. 1868.

niques (III) aux aldéhydes (II), il suffirait donc de semi-hydrogéner les carbinols chlorés (IV) en carbinols β-chlorovinyliques (I).



$$\underset{\text{(III)}}{RR'C(OH)-C\equiv CH} \rightarrow \underset{\text{(IV)}}{RR'C(OH)-C\equiv CCl}$$

Nous avons tout d'abord essayé de réaliser cette semi-hydrogénation catalytiquement. Pour étudier la réaction, nous avons fait de nombreux essais sur le diméthyléthinylcarbinol (III, $R=R'=CH_3$) avec divers catalyseurs et divers solvants en interrompant l'hydrogénation après absorption d'une molécule d'hydrogène. La principale réaction parasite étant l'hydrogénolyse de l'halogène, nous avons déterminé par titration le pourcentage d'halogène minéralisé. Pour estimer le rendement en carbinol chlorovinylique, nous avons traité le produit brut débarrassé du solvant par un excès de dinitrophénylhydrazine dans le méthanol en présence d'acide chlorhydrique, ce qui donne directement le dérivé de l'aldéhyde β.β-diméthylacrylique (²). Dans le meilleur cas (cyclohexane, Pd—CO_3Ca à 2 %) on n'a obtenu que 5 % de dérivé de l'aldéhyde.

Nous avons alors essayé la semi-hydrogénation par l'hydrure de lithium et d'aluminium recommandée par Chanley et Sobotka (⁴). Les résultats furent bien meilleurs. Les expériences déjà effectuées ont montré :

que le pourcentage de chlore minéralisé augmentait avec la température et la quantité d'hydrure employée;

que le rendement en dinitrophénylhydrazone augmentait quand la température s'abaissait,

que le meilleur résultat était obtenu avec environ 1,25 mole d'hydrure par mole de carbinol et enfin

qu'il valait mieux ajouter la solution d'hydrure à celle de carbinol que l'inverse.

On a ainsi obtenu à 0° avec le carbinol (IV, $R=R'=CH_3$) 16,5 % de chlore minéralisé et 51 % de dinitrophénylhydrazone de la diméthylacroléine, F 181-182°. La littérature (¹), (²) indique F 182-183°.

De même avec le méthyléthylchloréthinylcarbinol, on a obtenu le dérivé de la β-méthyl β-éthylacroléine (38 %) : paillettes vermillon, F 182-183° non abaissé par mélange avec un échantillon préparé par oxydation chromique du carbinol primaire correspondant (Analyse : $C_{12}H_{14}O_4N_4$; trouvé %, C 51,62; H 4,99; calculé %, C 51,79; H 5,07) (maximum d'absorption ultraviolet dans $CHCl_3$ à 3820 Å; $\varepsilon = 29\,000$).

Enfin, à partir du chloréthinylcyclohexanol, on a obtenu le dérivé du cyclohexylidène acétaldéhyde (22 %) paillettes vermillon, F 194-195°. (Ana-

(⁴) *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 4140.

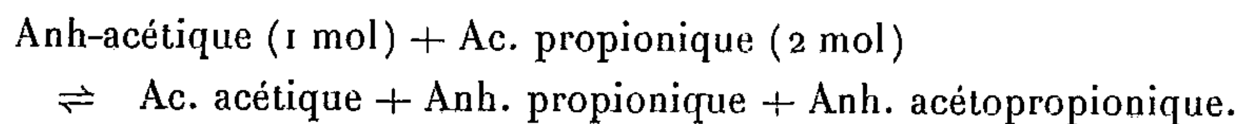
lyse : $C_{14}H_{16}O_4N_4$; trouvé %, C 55,14; H 5,30; calculé %, C 55,25; H 5,34) (maximum d'absorption ultraviolet dans $CHCl_3$ à 3830 Å; $\varepsilon = 29\,700$).

Remarquons que dans le dernier cas, la méthode aux chlorovinylcétones ne pouvait pas être appliquée.

Cette nouvelle méthode équivaut à effectuer en trois étapes simples le « réarrangement de Rupe » (III → II) dont on sait qu'il ne se produit directement qu'avec de faibles rendements en même temps que d'autres réarrangements ([5]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réaction d'équilibre entre acides et anhydrides d'acides organiques. II. Anhydride acétique et acides propionique et n-butyrique.* Note (*) de MM. **Elias Elkik** et **Henry Gault**, présentée par M. Marcel Delépine.

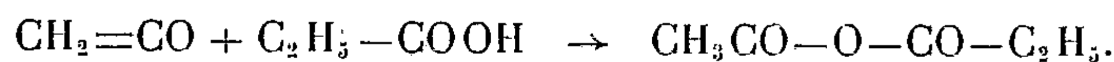
A. Dans notre étude (I) de l'équilibre entre l'anhydride acétique et l'acide propionique ([1]) suivant la réaction :


Anh-acétique (1 mol) + Ac. propionique (2 mol)
⇌ Ac. acétique + Anh. propionique + Anh. acétopropionique.

nous avions constaté que les anilides préparés à partir de même mélange, ne contenaient pas les mêmes proportions d'acétanilide et de propanilide suivant qu'on les préparait avec l'eau saturée d'aniline ou avec l'aniline sèche, le pourcentage d'acétanilide étant toujours beaucoup plus élevé en milieux aqueux.

Nous avons attribué ce phénomène à la présence de l'anhydride mixte acétopropionique qui se décomposerait de façon différente dans les deux cas envisagés.

Nous avons ainsi été amenés à préparer l'anhydride mixte acétopropionique par fixation de l'acide propionique sur le cétène suivant la réaction :


$$CH_2{=}CO + C_2H_5{-}COOH \rightarrow CH_3CO{-}O{-}CO{-}C_2H_5.$$

Pour préparer le cétène, nous avons utilisé l'appareil décrit par Dumbar ([2]).

La condensation faite, nous avons distillé le produit de la réaction sous un vide de 1 mm. Le rendement en anhydride mixte distillant entre 25 et 27° est de 23 % environ. La fraction passant au-dessus de 29°, constituée par l'anhydride propionique pur, est de 35 % environ.

([5]) Chanley, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 245.

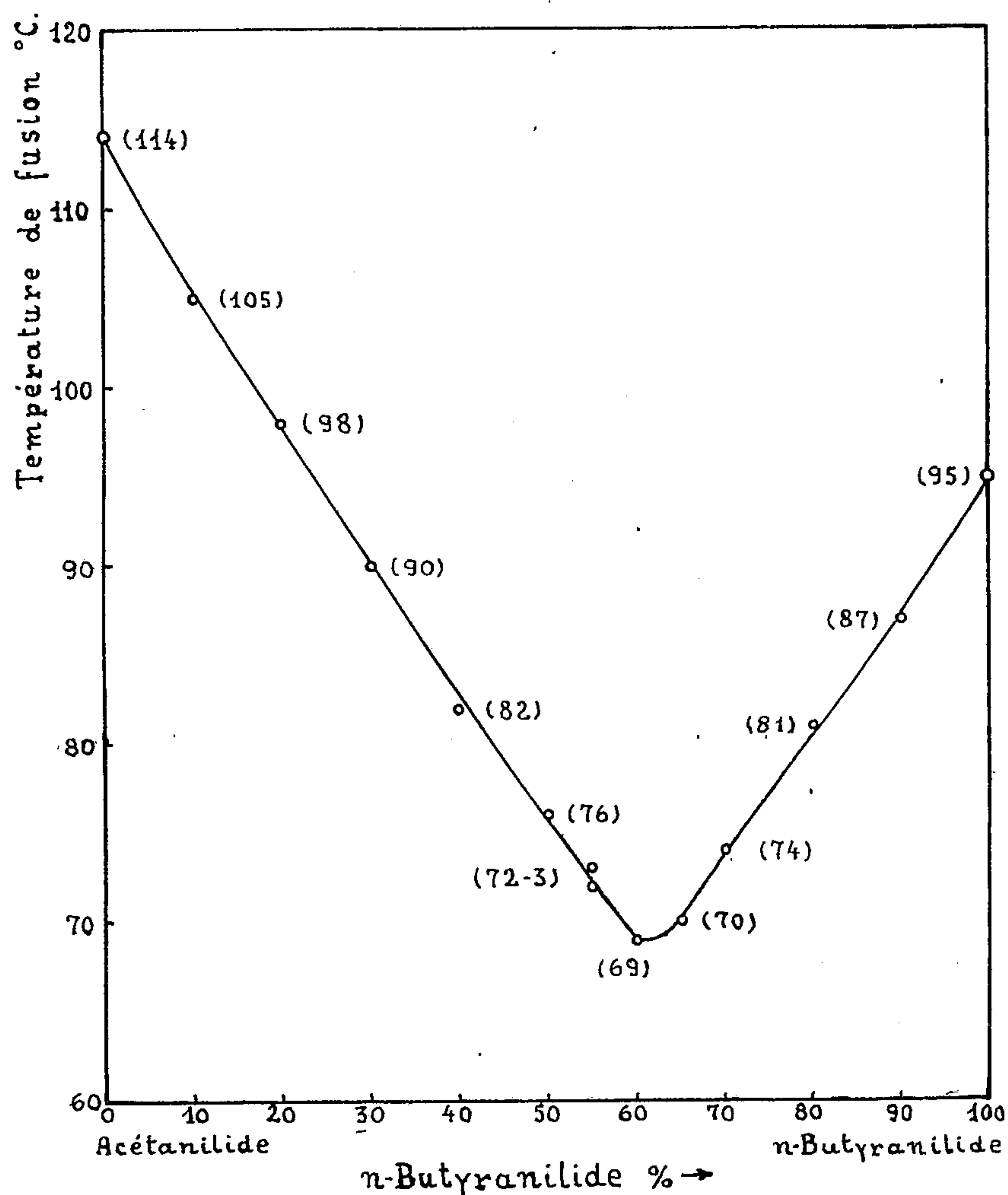
(*) Séance du 14 juin 1954.

([1]) H. Gault et E. Elkik, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2225.

([2]) *J. Org. Chem.*, 9, 1944, p. 219.

L'anhydride acétopropionique traité par l'aniline sèche, donne un mélange des deux anilides fondant à 96-97°, le point de fusion s'élevant par addition de propanilide, ce qui correspond à un mélange à 90-91 % de propanilide.

Dans l'eau saturée d'aniline, le point de fusion obtenu est de 89°; s'élevant par addition d'acétanilide : le mélange obtenu est donc à 32-33 % d'acétanilide ([1]).



Courbe de fusibilité du système. — Acétanilide-*n*-butyranilide.

De ces essais, nous pouvons déduire que :

1° L'anhydride mixte acétopropionique réagit différemment avec l'aniline suivant les caractéristiques de milieu et vraisemblement suivant la constante diélectrique du milieu. Un fait analogue a d'ailleurs été constaté par A. R. Emery et Gold ([3]) pour l'anhydride mixte acétiquechloracétique.

([3]) *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1443.

2° La forte proportion d'anhydride propionique obtenue par distillation du produit de réaction cétène + acide propionique, même à 30°, indique un réarrangement rapide de l'anhydride mixte en deux anhydrides simples (probablement en phase vapeur). L'anhydride acétique ayant un point d'ébullition trop bas à la pression de 1 mm/Hg, nous n'avons pu jusqu'à présent le récupérer entièrement. D'autres essais sont en cours pour étudier complètement cette réaction et feront l'objet d'une prochaine publication.

B. En vue d'étudier la réaction entre l'anhydride acétique et l'acide *n*-butyrique par le même procédé, nous avons dressé la courbe de fusibilité du système acétanilide/*n*-butyranilide. Nous avons obtenu la courbe ci-dessus dont l'étalement sur plus de 70° permet une détermination suffisamment précise de la composition du mélange d'anilides.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles synthèses dans la série des acides ortho-toluiques substitués.* Note de M. **Daniel Peltier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans trois précédentes Notes (1), (2), (3), nous avons publié la synthèse de quelques acides ortho-toluiques substitués et de leurs esters méthyliques. Nous donnons ici la préparation de quelques dérivés encore manquants et celle de composés substitués par de nouveaux groupements :

1° *Dérivés acétaminés.* — L'acétamino-4 méthyl-2 benzoate de méthyle, préparé par acétylation de l'ester amino-4 fond à 108° ($C_{11}H_{13}O_3N$).

2° *Dérivés hydroxy.* — L'acide hydroxy-4 méthyl-2 benzoïque est obtenu par diazotation de l'acide amino-4, puis chauffage rapide de la solution (4) (F 178°). Son ester méthylique, non signalé, fond à 109° ($C_9H_{10}O_3$).

3° *Dérivés méthoxy.* — L'action du sulfate neutre de méthyle sur les acides hydroxy correspondants (2), (4) permet d'obtenir : le méthoxy-3 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_{10}H_{12}O_3$), E 138° sous 16 mm; le méthoxy-4 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_{10}H_{12}O_3$), E 143° sous 16 mm, et le méthoxy-6 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_{10}H_{12}O_3$), E 140° sous 18 mm.

4° *Dérivés éthoxy.* — Des quatre acides ortho-toluiques substitués par un groupement OC_2H_5, seul le dérivé 4 avait été obtenu par une méthode indirecte (5). Nous avons d'abord préparé leurs esters méthyliques par action du sulfate neutre d'éthyle sur les esters méthyliques des acides hydroxy correspondants puis la saponification par la soude alcoolique des esters éthoxy nous a conduit aux différents acides éthoxy.

---

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1660.
(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1972.
(3) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 357.
(4) O. Jacobsen, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 17, 1884, p. 162.
(5) J. F. Eijkman, *Chem. Zentral.*, 1, 1904, p. 1597.

L'acide éthoxy-3 méthyl-2 benzoïque ($C_{10}H_{12}O_3$), fond à 125°; son ester méthylique ($C_{11}H_{14}O_3$) distille à 138° sous 17 mm.

L'acide éthoxy-4 méthyl-2 benzoïque ($C_{10}H_{12}O_3$), fond à 146° ([5]); son ester méthylique ($C_{11}H_{14}O_3$) distille à 150° sous 16 mm et fond à 25°.

L'acide éthoxy-5 méthyl-2 benzoïque ($C_{10}H_{12}O_3$), fond à 95° ([2]); son ester méthylique ($C_{11}H_{14}O_3$) distille à 148° sous 18 mm et fond à 24°.

L'acide éthoxy-6 méthyl-2 benzoïque ($C_{10}H_{12}O_3$), fond à 93°; son ester méthylique ($C_{11}H_{14}O_3$) distille à 139° sous 16 mm.

5° *Acides-amides et diacides.* — A partir des acides ortho-toluiques, cyanés en 4 ou 5, dont nous avons signalé ([1]), ([2]) la préparation, nous avons pu obtenir les acides méthyl-2 benzoïques, substitués en 4 ou 5 par les groupements $CONH_2$ et CO_2H. L'acide ortho-toluique cyané est dissous dans la soude et transformé en acide-amide par l'eau oxygénée; on passe ensuite au diacide, soit par action de l'acide sulfurique concentré, soit par la méthode de Bouveault.

L'acide amido-4 méthyl-2 benzoïque ($C_9H_9O_3N$) fond à 240-242°. Le méthyl-2 dicarboxy-1-4 benzène ($C_9H_8O_4$) fond à 323-325° avec sublimation; son diester méthylique ($C_{11}H_{12}O_4$) fond à 71° ([6]).

L'acide amido-5 méthyl-2 benzoïque ($C_9H_9O_3N$) fond à 255-258° et son ester méthylique ($C_{10}H_{11}O_3N$), préparé à partir de l'ester cyané correspondant, fond à 173°. Le méthyl-2 dicarboxy-1-5 benzène ($C_9H_8O_4$) fond à 320-322°avec sublimation; son diester méthylique ($C_{11}H_{12}O_4$) fond à 77° ([7]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Lactones transannulaires et acides dihydroanthracène-carboxyliques mésoéthyléniques.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Jean-Marie Farthouat**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les acides alcools mésodihydroanthracéniques *cis* peuvent être déshydratés de deux manières différentes : en lactones transannulaires par pyrolyse, en acides dihydroanthracène carboxyliques mésoéthyléniques par l'acide sulfurique en solution acétique. On passe des lactones aux acides mésoéthyléniques par action des acides plus ou moins dilués.

Les acides alcools mésodihydroanthracéniques *cis* II, précédemment obtenus dans l'action des organomagnésiens sur l'anhydride I ([1]) étaient susceptibles de se déshydrater de deux manières différentes. D'une part, on pouvait prévoir la formation par estérification interne de lactones transannulaires du type IV;

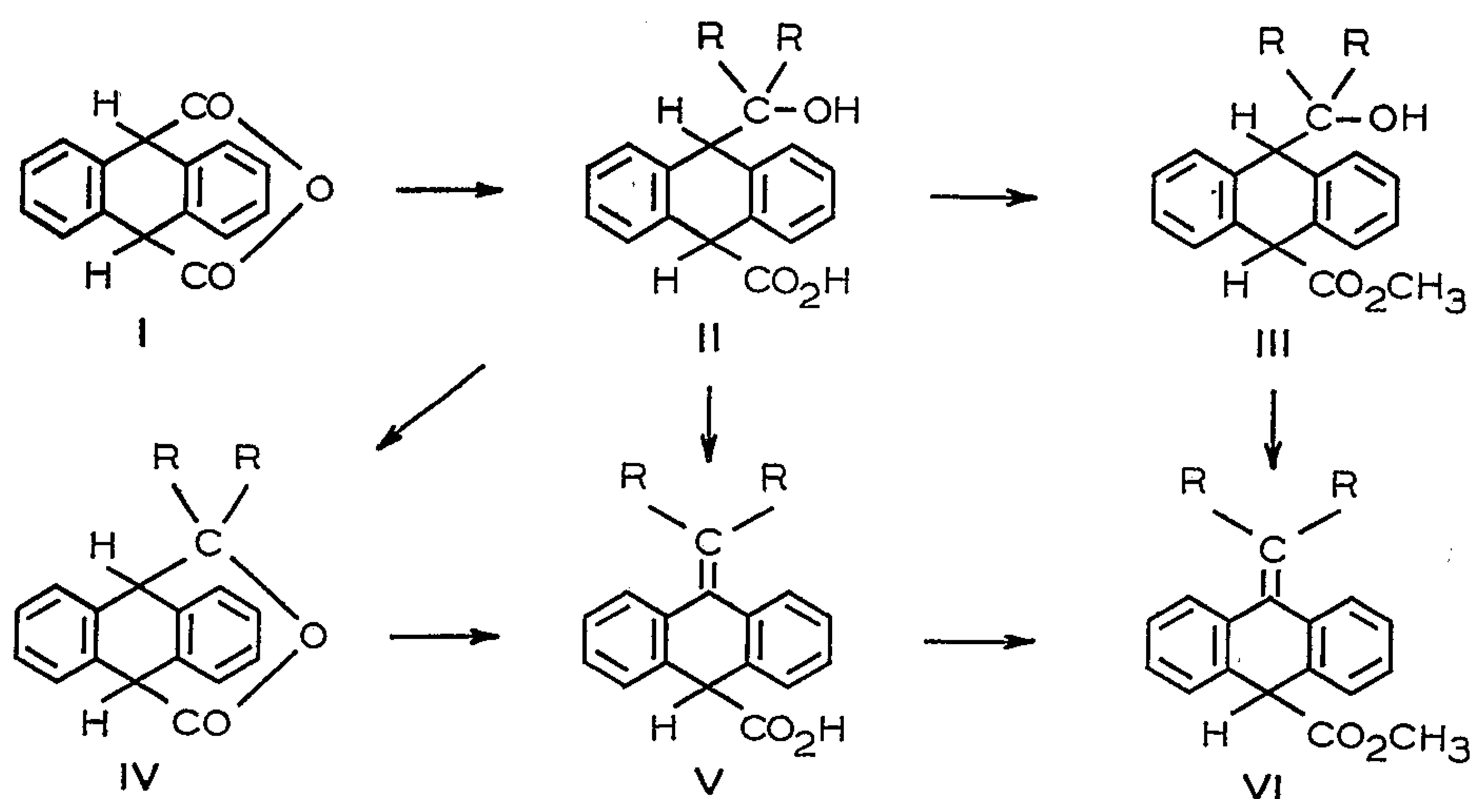
([6]) A. Quilico et L. Panizzi, *Gazz. Chem. Ital.*, 79, 1949, p. 89.

([7]) K. Adler et M. Schumacher, *Ann. der Chem.*, 570, 1950, p. 230.

(*) Séance du 14 juin 1954.

([1]) J. Rigaudy et J.-M. Farthouat, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1173.

d'autre part, l'élimination de l'OH avec l'atome d'H situé en α aboutissant à des acides dihydroanthracène carboxyliques mésoéthyléniques V, devait intervenir facilement.



Nous avons constaté que par l'emploi de conditions appropriées il est possible d'orienter la déshydratation préférentiellement dans un sens ou dans l'autre.

La simple pyrolyse dans le vide des acides alcools II conduit avec des rendements élevés aux lactones IV. La lactone diméthylée IV($R=CH_3$), $C_{18}H_{16}O_2$, F_{inst} 163° se forme ainsi quantitativement à 200°; pour la lactone diphénylée IV ($R=C_6H_5$), $C_{28}H_{20}O_2$, F_{inst} 305°, il faut chauffer à 270° et le rendement n'est que de 70 %. Une tendance très nette à la lactonisation se manifeste lorsque les substituants sont des méthyles car la lactone se forme déjà en faible quantité au cours de la recristallisation de l'acide alcool correspondant.

Ceci confirme la facilité de fermeture d'une branche triatomique de cycle entre les deux sommets méso de l'anthracène. Comme pour l'anhydride I, on constate sur les modèles que cette fermeture peut s'effectuer sans tension notable, le groupement transannulaire $—CR_2—O—CO—$ prend alors une configuration gauche tandis que le squelette dihydroanthracénique se trouve fortement plié vers l'arrière.

L'hydrolyse alcaline de ces lactones s'accompagne d'un phénomène de scission aboutissant à l'acide dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-9 et à la cétone R_2CO. La scission est même si facile pour la lactone diphénylée qu'elle nous a interdit le retour à l'acide alcool. Pour la lactone diméthylée, ce retour est possible lorsqu'on effectue le traitement aux alcalis à froid.

Le second mode de déshydratation des acides alcools qui conduit aux acides mésoéthyléniques V, a été réalisé par addition d'acide sulfurique pur (5 %) à la solution acétique des acides alcools. On laisse reposer plusieurs jours à température ordinaire puis on traite sur glace ce qui donne les acides V, avec

des rendements de 90 %, accompagnés d'un faible pourcentage de lactones correspondantes.

Les acides V s'estérifient par reflux dans le méthanol chlorhydrique en esters méthyliques VI, qui ont également été obtenus par déshydratation sulfurique des esters alcools III en solution acétique.

On a ainsi préparé les composés suivants :

— Acide isopropylidène-9 dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-10 V ($R = CH_3$), $C_{18}H_{16}O_2$, F_{inst} 209°. Ester méthylique VI ($R = CH_3$), $C_{19}H_{18}O_2$, F_{inst} 92°.

— Acide benzhydrylidène-9 dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-10 V ($R = C_6H_5$), $C_{28}H_{20}O_2$, F_{inst} 323-324°. Ester méthylique VI ($R = C_6H_5$), $C_{29}H_{22}O_2$, F_{inst} 212-213°, puis 218-219°.

Enfin on peut passer des lactones IV aux acides mésoéthyléniques V par chauffage au reflux dans HCl 2 N pour la lactone diméthylée (Rdt 90 %), dans SO_4H_2 dilué au 1/2 pour la lactone diphénylée (Rdt 70 %).

MÉTALLOGÉNIE. — *Présence de la scheelite dans la minéralisation du gîte de cuivre de M'Zaïta (région de Debdou, Maroc oriental).* Note de MM. **Jules Agard** et **Robert Moussu**, transmise par M. Paul Fallot.

La scheelite se présente dans une roche à pyroxène et grenat provenant vraisemblablement du métamorphisme d'un banc calcaire situé au sein des schistes métamorphiques qui forment l'auréole du granite d'Alouana. Elle est associée à la pyrite, à la chalcopyrite, à la blende, à la magnétite, au quartz et parfois à la chlorite. Ce type de gisement est nouveau dans le Maroc oriental.

Le gîte de cuivre de M'Zaïta, à 5 km à l'Ouest de Debdou, est situé dans l'auréole métamorphique du granite hercynien d'Alouana, intrusif, d'après P. Russo ([1]), dans une série paléozoïque essentiellement schisteuse; il a fait l'objet de travaux de recherches minières de 1927 à 1930.

Il comprend : d'une part, des filons de quartz à structure « en peigne », avec blende, pyrite et chalcopyrite et, d'autre part, au *Jebel Jdaj* un gîte de type particulier.

Les caractères de ce dernier, signalés dès 1928 par M. A. Lannoy (minerai disséminé dans des roches à pyroxène et grenat, paragénèse comprenant : pyrite, chalcopyrite, blende, magnétite, oligiste) ([2]), ainsi que la proximité du massif de granite suggéraient qu'il s'agissait d'un gîte pyrométasomatique comparable à ceux d'Azegour, du Tichka, du Jebel Aouam, de Sidi bou Othmane et de Sibara, dans lesquels la scheelite a été découverte

([1]) *Carte géologique provisoire du Nord-Est marocain au* 200 000e, 1937 (inédite, arch. Serv. Mines Maroc).

([2]) Document inédit. Serv. Mines, Maroc, 1928.

au cours de ces dernières années [3]. Une récente visite du gisement a montré l'exactitude de cette supposition.

Le granite forme un affleurement de 8 km² allongé suivant la direction Est-Ouest; c'est un granite riche en quartz, à orthose et rare oligoclase, avec comme seul élément ferromagnésien, de la biotite en faible quantité. Plusieurs filons de microgranite, de direction Est-Sud-Est, recoupent les schistes métamorphiques au Sud du granite, au voisinage du gîte de cuivre; leurs relations avec le granite n'ont pu être établies.

Le métamorphisme de contact s'est manifesté dans une série essentiellement schisteuse, en donnant des micaschistes à biotite et muscovite, des schistes à cordiérite et, plus rarement, des schistes à andalousite, déjà signalés par J. Lebailly [4].

Par contre, au Jebel Jdaj, centre des principales recherches de cuivre, affleure une vaste lentille d'une roche verdâtre, que l'on peut rattacher aux « skarns » ou « tactites », provenant du métamorphisme de roches carbonatées. Elle est constituée essentiellement de pyroxène et de grenat. Le pyroxène, grossièrement cristallin, est du diopside; le grenat, de grain plus fin, de couleur brun orangé, est du grossulaire. Très rarement, du quartz hydrothermal remplit de petites cavités d'allure géodique entre les cristaux de diopside ou de grossulaire; il est souvent traversé de fines aiguilles d'amphibole. Des mouches de pyrite et de chalcopyrite sont capricieusement disséminées dans la roche, alors que la magnétite s'y présente en masses plus compactes. La scheelite, en mouches blanches de 0,5 à 3 mm, est surtout concentrée dans le pyroxène. Mise en évidence, sur le terrain, à la lampe de Wood, sa détermination a été confirmée par un essai microchimique (essai avec le nitrate thalleux et avec la cinchonine), une mesure d'indice (1,92) et ses caractéristiques optiques en plaque mince.

On la rencontre aussi dans une roche bicolore, rose ou verte, associée aux « tactites » précédentes dans leur gisement, et constituée d'orthose, plus ou moins remplacée par du quartz et de la chlorite. L'orthose se présente en plages résiduelles assez altérées. Dans les agrégats de quartz, on observe des cavités géodiques, tapissées de cristaux pyramidés de ce minéral, et remplies d'une chlorite, qui a les caractéristiques optiques de la pennine et que la scheelite accompagne. La nature de la roche originelle envahie par le quartz et la chlorite n'est pas discernable. Une telle association de la chlorite avec la scheelite a été signalée par Paul F. Kerr [5] dans les gîtes

---

(3) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 2155; 232, 1951, p. 92, 2121 et 2123; 234, 1952, p. 123 et 862. *Notes Serv. Géol. Maroc*, 2, 1949, p. 159.

(4) Document inédit. Bureau de Recherches et de Participations minières, 1950.

(5) Tungsten mineralization in the United States *Geological Society of America*, Memoir 15, 1946, p. 43.

de métamorphisme de contact des États-Unis. La chlorite est également signalée, accompagnant d'autres minéraux de haute température : molybdénite, cassitérite, magnétite, grenat, pyroxène, dans divers gîtes de contact, non tungstifères. L'origine hydrothermale de haute température de cette chlorite est donc probable.

Cette découverte de scheelite, tout en complétant nos connaissances sur la paragénèse de haute température du gîte de cuivre du Jebel Jdad, permet aussi, dans le cadre de la province métallogénique à wolfram, associée aux granites hercyniens du Maroc, de mettre en évidence un nouveau type de gisement, situé géographiquement entre les gîtes filoniens de wolframite d'Hassian ed Diab à l'Est, et du Tazzeka à l'Ouest.

GÉOPHYSIQUE. — *Couleur du ciel crépusculaire au zénith.* Note (*) de M. **Yves Le Grand** et M[lle] **Jacqueline Lenoble**, présentée par M. Jean Cabannes.

La couleur bleue du ciel crépusculaire au zénith, due à l'action sélective de la diffusion et à l'absorption de l'ozone, varie peu comme longueur d'onde dominante (480 mμ) quand le Soleil baisse de $+4^\circ$ à -4°, mais sa pureté passe par un minimum pour le Soleil à l'horizon.

E. O. Hulburt (1) a signalé dans un article récent que la couleur bleue du ciel zénithal, quand le Soleil baisse sur l'horizon et surtout quand il est au-dessous de l'horizon, serait due essentiellement à l'absorption de l'ozone dans la bande de Chappuis. Il nous a semblé bon de reprendre ce calcul avec un peu plus de précision, en tenant compte en particulier des diffusions multiples dont l'action est loin d'être négligeable.

Précisons d'abord les données employées : le rayonnement émis par le Soleil sera considéré comme celui d'un corps noir à 6 000° K (éclairement S aux confins de l'atmosphère); l'ozone est réparti entre 10 et 40 km suivant une loi parabolique avec maximum à 25 km et son coefficient d'absorption α a la valeur mesurée par M[me] A. Vassy (2); le coefficient de diffusion moléculaire μ est donné par la formule de Rayleigh-Cabannes; dans les diffusions multiples nous admettrons un coefficient de diffusion isotrope $\overline{\mu} = k/4\pi$.

On a utilisé pour la simplification des formules l'atmosphère homogène réduite d'épaisseur $\mathcal{H} = 8$ km et calculé la luminance du ciel au niveau de la mer ($H = 0$) (3). L'épaisseur d'air $L(H)$ et l'épaisseur d'ozone $l(H)$ traversées par le rayonnement arrivant à l'altitude H sont calculées en tenant compte de

(*) Séance du 14 juin 1954.

(1) *J. Opt. Soc. Amer.*, 43, 1953, p. 113.

(2) *Ann. de Phys.*, 16, 1941, p. 145.

(3) Le calcul de Hulburt est fait pour une station à 2 800 m.

la courbure de la terre ; on en déduit immédiatement l'intensité de diffusion primaire vers le bas :

$$I_1(H) \simeq S\mu\left(\frac{\pi}{2}\right) e^{-kL(H)} e^{-\alpha l(H)};$$

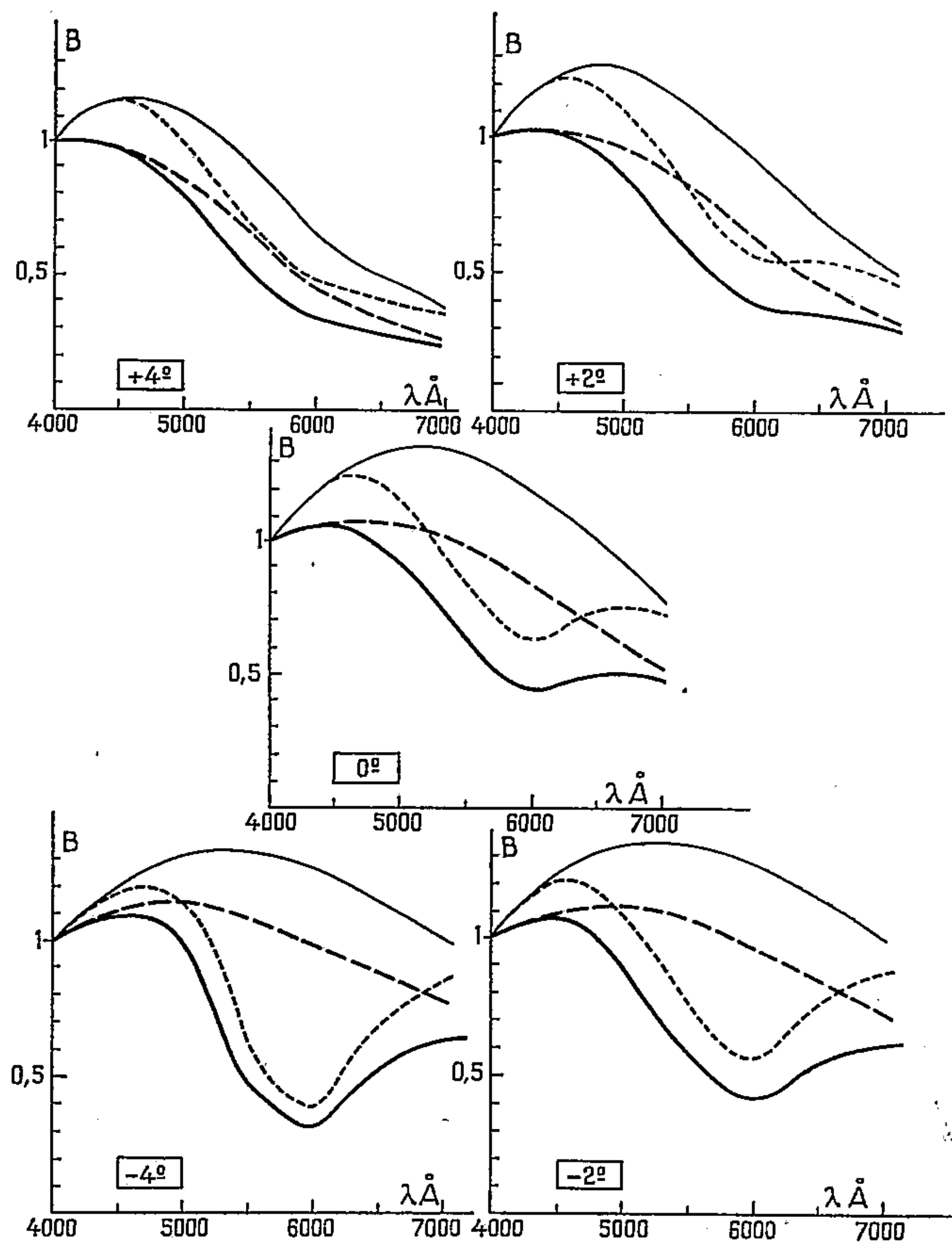
les termes de diffusion multiple s'obtiennent par itération :

$$I_{n+1}(H) \simeq 2\pi\bar{\mu}\int_0^{\mathcal{H}} I_n(H')E_1\{k\,|H'-H|\}\,dH',$$

où E_1 est l'exponentielle intégrale ([4]). La luminance du ciel zénithal vu du sol se déduit de l'intensité par la formule

$$B = \int_0^{\mathcal{H}} I(H)\, e^{-kH} e^{-\alpha x(H)}\, dH,$$

$x(H)$ étant l'épaisseur d'ozone traversée à la verticale entre l'altitude H et le sol.



Luminance du ciel zénithal au crépuscule.

———— Diffusion primaire sans ozone. - - - - - - - - Diffusion primaire avec ozone.
— — — — — Diffusion totale sans ozone. ━━━━ Diffusion totale avec ozone (cas réel).

([4]) Un terme contenant α devrait intervenir dans E_1 mais son rôle est sensiblement négligeable.

La figure montre pour des hauteurs du Soleil $\theta = +4^\circ, +2^\circ, 0^\circ$ (horizon), $-2^\circ, -4^\circ$ la répartition spectrale de la luminance du ciel zénithal, la valeur à 4 000 Å étant prise comme unité ; à titre de comparaison on a tracé les courbes que l'on obtiendrait en l'absence d'ozone et en négligeant les diffusions multiples (avec et sans ozone).

Le tableau I donne les coordonnées trichromatiques x et y de cette lumière du ciel zénithal crépusculaire dans le système classique de la C.I.E. (Commission Internationale de l'Éclairage).

θ.	x.	y.	P_e.	P_c.
+ 4°	0,242	0,260	0,31	0,16
+ 2°	0,252	0,276	0,26	0,13
0°	0,267	0,278	0,20	0,10
— 2°	0,262	0,266	0,25	0,12
— 4°	0,242	0,257	0,32	0,17

On peut aussi représenter ces mêmes résultats calorimétriques au moyen de la longueur d'onde dominante et de la pureté, en prenant comme lumière blanche de référence la source étalon C de la C. I. E.; on trouve que la longueur d'onde dominante reste sensiblement constante et très voisine de 480 mμ; le tableau I contient aussi la pureté, qui peut s'exprimer soit par la pureté d'excitation P_e (rapport de longueurs dans le diagramme chromatique), soit par la pureté colorimétrique P_c (rapport du flux lumineux monochromatique au flux lumineux total). On constate que la pureté passe par un net minimum à 0°, l'action des diffusions multiples expliquant sans doute sa croissance pour le Soleil au-dessus de l'horizon et l'action de l'ozone pour le Soleil au-dessous de l'horizon.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Transformation du point végétatif d'*Aster sinensis *L. en méristème d'inflorescence*. Note de Mme **Arlette Lance**, présentée par M. Roger Heim.

Chez *Aster sinensis*, le passage de l'état végétatif à l'état reproducteur est caractérisé par une dédifférenciation générale de l'apex. Le méristème inflorescentiel provient de territoires inactifs durant la croissance végétative. Les réceptacles floraux tirent leur origine de divisions particulières du *corpus*, tandis que la *tunica* fournit les ébauches des pièces florales.

Nous avons précédemment montré [1] l'existence de trois régions fonctionnellement différentes dans le point végétatif d'*Aster sinensis* : 1° L'anneau initial qui édifie l'essentiel de la tige feuillée; 2° Le méristème d'attente inactif, comprenant la région apicale axiale de la *tunica* et du *corpus* sous jacent; 3° Enfin, le méristème médullaire qui construit la moelle.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1442.

Nous préciserons ici quel est le comportement de ces trois territoires lors de l'édification du méristème reproducteur.

A la fin de la période de croissance végétative, l'apex se différencie progressivement. Les vacuoles grandissent, les mitochondries et les chondriosomes s'associent en éléments assez longs. Cette évolution est cependant plus marquée dans la région axiale de l'apex que sur ses flancs. Des plastes, souvent amylifères, se différencient dans la *tunica*, le *corpus* et les bords de l'anneau initial.

Lorsque la plante a formé une douzaine de feuilles, quelques mitoses apparaissent au sommet de l'apex, puis se généralisent dans la *tunica* axiale et le *corpus*. La *tunica* végétative, bisériée, est bientôt le siège de cloisonnements anticlines qui en accroissent la surface. Au-dessous, le *corpus* central se divise activement dans le sens péricline. Il donne des files de cellules d'aspect cambial. Sur les bords, les cloisonnements sont à la fois péríclines et anticlines comme l'a noté Lawalree ([2]). Par cette prolifération, l'apex s'allonge et s'élargit considérablement.

L'anneau initial fonctionne encore, mais ne joue aucun rôle dans cette transformation. Par des cloisonnements périclines sous-épidermiques, situés sur les flancs du méristème et à sa base, il initie les premières bractées. Le méristème médullaire qui se différencie en cellules de moelle, est remplacé par des files de cellules issues du *corpus*. Grâce à elles, s'édifient les tissus centraux du pédoncule floral. La *tunica* s'harmonise avec la croissance du réceptacle par des mitoses anticlines réparties uniformément sur toute sa surface. Le méristème inflorescentiel, haut de 170 μ, large de 250, s'aplatit dès lors et ne s'allonge plus. Il est encore recouvert par les dernières bractées édifiées par l'anneau initial qui s'épuise peu à peu. Le méristème d'attente, formé de la *tunica* axiale et du *corpus*, joue donc un rôle primordial dans l'édification du méristème d'inflorescence. Une vacuolisation s'amorce dans les cellules centrales du *corpus* et progresse de bas en haut. Le méristème inflorescentiel est alors recouvert d'une tunica bisériée faite de petites cellules. Le *corpus* s'étend au-dessous en six ou sept assises méristématiques. Tandis que la vacuolisation s'accentue, le « manchon méristématique » et le « porte-méristème » de Grégoire se dessinent. Contrairement à l'opinion de cet auteur, le premier dérive bien de la *tunica* et le second du *corpus* végétatifs. Ces observations sont en accord avec celles de Philipson et Lawalree ([2]), toutefois, comme chez *Myosurus* [Buvat ([3])], les régions de la *tunica* et du *corpus* qui sont actives dans l'édification du méristème reproducteur sont différentes de celles qui fonctionnent dans le point végétatif.

([2]) *La Cellule*, 52, 1948, p. 215-294.

([3]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 813.

Des divisions périclines de la première assise du *corpus* initient progressivement les protubérances florales, de bas en haut. Le *corpus* est donc responsable de la pulvérisation de l'apex inflorescentiel en méristèmes floraux. Les pièces florales naissent ensuite de cloisonnements périclines de la seconde assise tunicale. Les réceptacles de chacune des fleurs de l'inflorescence se forment donc à partir du *corpus*, comme dans le cas d'une fleur terminale. Le *corpus* mérite par cela le nom de *proméristème réceptaculaire* et la *tunica*, celui de *proméristème sporogène* [Buvat ([3])].

Le passage au stade floral est marqué cytologiquement par une accentuation progressive de l'état méristématique faisant suite à la différenciation générale de la fin de la croissance végétative. Cette dédifférenciation, intéressant à la fois le chondriome, le cytoplasme et le noyau, se propage à partir des cellules de l'anneau initial. Dès l'apparition des mitoses dans le sommet de l'apex, on note un accroissement du rapport nucléoplasmique et des nucléoles. Les vacuoles se réduisent en un fin réseau et le chondriome a tendance à se disperser en éléments ténus. Les plastes disparaissent presque totalement, en particulier du *corpus* où ils étaient très nombreux. Plus tard, les caractères méristématiques se maintiennent principalement dans les cellules superficielles, alors que, dans le tissu central vacuolisé, de nouveaux plastes se différencient.

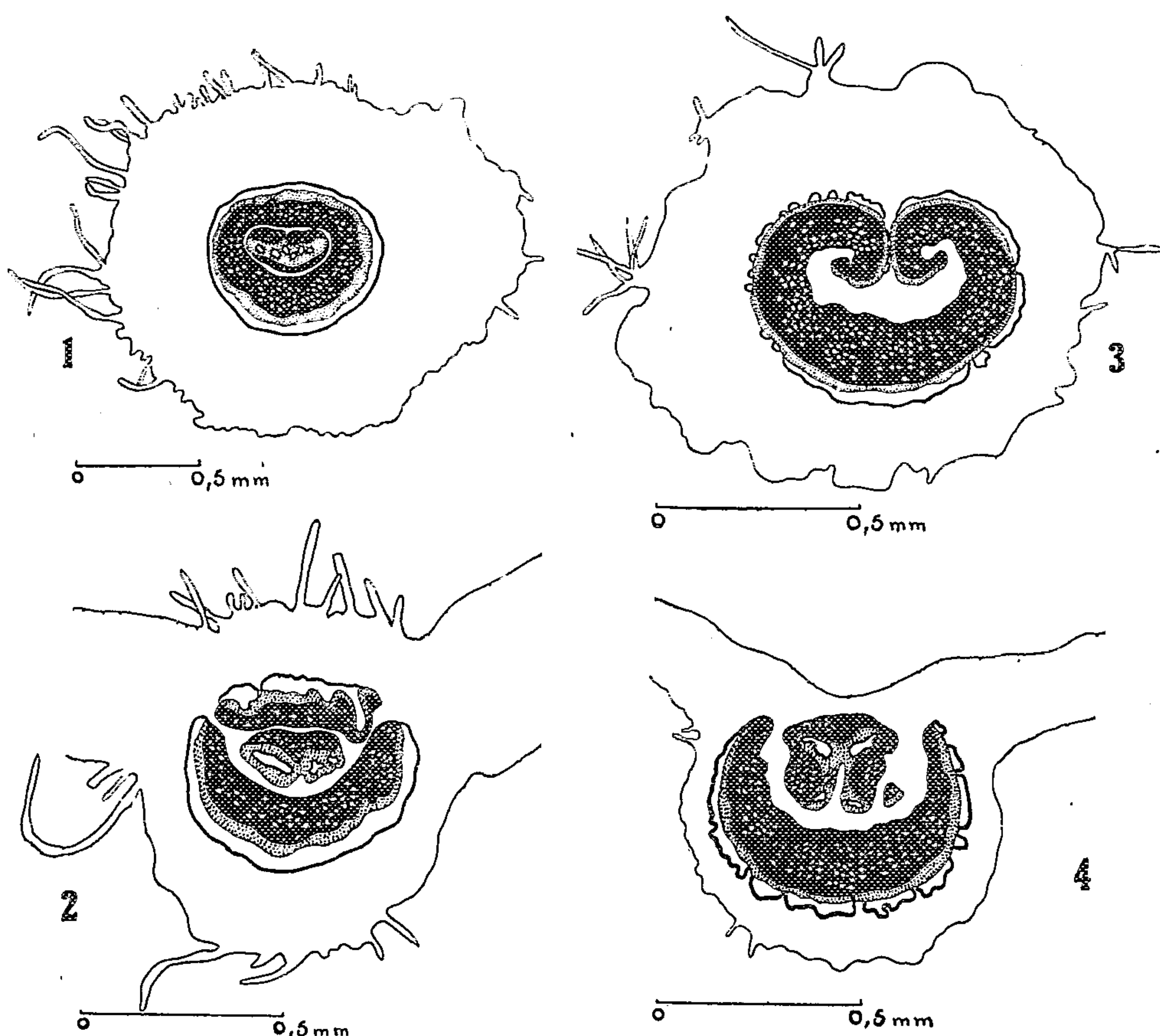
En résumé, nous avons constaté, chez *Aster sinensis*, une dédifférenciation générale de l'apex au moment du passage à l'état reproducteur. Nous avons noté l'édification du méristème inflorescentiel aux dépens de la partie inactive de la *tunica* et du *corpus* du point végétatif, donc, l'initiation des fleurs par un territoire différent de celui qui a construit la tige et les feuilles. Enfin, c'est le *corpus* qui segmente le méristème d'inflorescence en méristèmes floraux, tandis que la *tunica* se réserve l'initiation des pièces florales elles-mêmes.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Les affinités des Chlænacées d'après les données de l'anotomie comparée.* Note de M. **Charles Dehay**, présentée par M. Henri Humbert.

A l'occasion de la révision de la famille des Chlænacées, M. A. Cavaco ([1]) faisait remarquer « l'extrême variabilité des caractères végétatifs et floraux d'un genre à l'autre » et l'absence de formes de transition entre eux. Or, il se trouve que, sur le plan de l'anatomie comparée, cette famille fait preuve au contraire d'une certaine homogénéité; l'appareil libéro-ligneux foliaire, en particulier, appartient à un type bien caractérisé et ses tendances

([1]) *Mém. Instit. Scient. Madagascar*, série B, 4, 1952, p. 61-92; *Flore de Madagascar, Chlænacées*, 1952.

générales se montrent identiques dans la plupart des genres. Il s'agit, le plus souvent, d'un appareil relativement complexe, de structure nodale trilacunaire, dont un bon exemple nous est fourni par *Leptolæna diospyroidea* (H. Bn) Cavaco. Dans la région moyenne du pétiole, il apparaît en section transversale (*fig.* 1) sous la forme d'un anneau libéro-ligneux



Aspects de l'appareil libéro-ligneux foliaire des Chlænacées en section tranversale. — 1 et 2 : *Leptolæna diospyroides* (H. Bn.) Cavaco, pétiole (1) nervure médiane 1er mériphylle (2). — 3 et 4 : *Schizolæna parviflora* (Gér.) H. Perr., mêmes niveaux.

continu, à xylème très abondant et entouré d'un manchon de fibres périlibériennes. A l'intérieur de ce système principal, la région médullaire est presque entièrement remplie par un massif libéro-ligneux inverse, à liber central et xylème périphérique avec fibres incluses, comme on l'observe si souvent chez les Tiliacées [2] et plus encore chez les Sterculiacées [3].

---

[2] C. Dehay, *Ann. Scien. Nat. Bot.*, 10e série, 17, 1935, p. 157.
[3] C. Dehay, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 91, 1944, p. 27.

dans le premier mériphylle (*fig.* 2) le système principal est différencié en arcs postérieur et antérieur, mais le système médullaire garde son importance et ses particularités (faisceau inverse à fibres incluses).

A ce type d'organisation vasculaire se rattachent la plupart des espèces des genres *Leptolæna*, *Sarcolæna*, *Xyloolæna*, *Eremolæna*, *Perrierodendron*, qui à cet égard font preuve d'une remarquable homogénéité. On sait que ce type général dérive d'une chaîne ouverte ([4]) dont les ailes s'enroulant en crosses abandonnent en position médullaire des faisceaux inverses. Or, nous trouvons chez les Chlænacées quelques exemples — rares il est vrai — d'un tel dispositif demeuré à ce stade inachevé. C'est le cas de *Schizolæna parviflora* (Gér.) H. Perr. (= *Rhodolæna parviflora* Gér.) (*fig.* 3 et 4). Quelques types intermédiaires établissent d'ailleurs le passage entre ces deux extrêmes : Les crosses sont encore bien visibles dans le pétiole, mais avec intrusion d'un massif médullaire inverse à fibres incluses dans quatre espèces.

Au total, sur 33 espèces étudiées, une seule ne répond pas exactement au type général, bien qu'elle en découle, et quatre autres sont intermédiaires. Néanmoins, les tendances générales de l'appareil libéro-ligneux foliaire mentionnées précédemment y sont encore très marquées.

En résumé, si, au point de vue floral, les Chlænacées se montrent « éminemment polyphylétiques », tenant à la fois des Théales et des Tiliales, il apparaît que les tendances de l'appareil libéro-ligneux foliaire les rattachent uniquement aux Tiliales. Cette opinion se trouve d'ailleurs confirmée par l'histologie (trichome abondant, poils en bouquets, mucilages). En outre, cette famille, d'un haut endémisme et considérée à juste titre comme une famille très ancienne en voie d'extinction, fait preuve, au point de vue floral, d'une certaine diversité qui entraîne une coupure assez marquée entre les différents genres, et qui contraste avec l'homogénéité de la famille sous le rapport de l'appareil libéro-ligneux foliaire.

Ainsi, tandis que l'appareil floral évoluait dans des directions diverses, l'appareil vasculaire, beaucoup plus stable, plus « conservateur », demeurait dans la ligne ancestrale, soulignant une grande cohésion entre les divers représentants de la famille. Cette remarque confirme donc la grande inertie phylétique de l'appareil vasculaire, encore récemment évoquée par P. Ozenda ([5]) et qui se traduit par la persistance de structures ancestrales, l'évolution de cet appareil présentant toujours un retard considérable sur celle de la fleur et ne dépendant probablement pas des mêmes facteurs que cette dernière.

([4]) C. Dehay, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 11, 1940, p. 45-130.

([5]) *Public. Éc. Norm. Supér. Biologie*, 2, 1949, p. 110.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'hydrazide maléique sur la teneur en saccharose de fragments de tissus de Betterave à sucre cultivés* in vitro. Note de M[lle] **Monique Richez** et M. **Roger Gautheret**, présentée par M. Roger Heim.

L'hydrazide maléique réduit les pertes de saccharose que subissent les tissus de Betterave à sucre au cours de leur survie *in vitro*.

Mac Ilrath (¹) a montré pour la première fois que l'hydrazide maléique exalte l'élaboration de saccharose par le Cotonnier. Naylor (²) a observé le même phénomène sur le Maïs. Wittwer et Hansen (³), puis Mikkelsen (⁴) et ses collaborateurs ont enfin tenté d'utiliser cette propriété pour améliorer la productivité et la conservation de la Betterave à sucre.

Les propriétés saccharigènes de l'hydrazide maléique ont été mises en évidence d'une manière plus directe sur des cultures de tissus de Topinambour [Phouphas et Goris (⁵)] ou de Carotte [Phouphas (⁶)]. Nous avons entrepris des essais similaires sur des tissus de Betterave sucrière.

Ces essais consistèrent à suivre l'évolution des sucres (saccharose, glucose et fructose) contenus dans des fragments de racines cultivés aseptiquement sur des milieux gélosés renfermant de l'hydrazide maléique et parfois du glucose. Des expériences préliminaires furent réalisées avec diverses doses de glucose (5 à 10 %) et d'hydrazide maléique (10^{-7} à 10^{-4}). Ces expériences eurent pour objet de comparer diverses formes d'hydrazide maléique : hydrazide libre ou à l'état de sels de sodium, de méthylamine et de diéthanolamine.

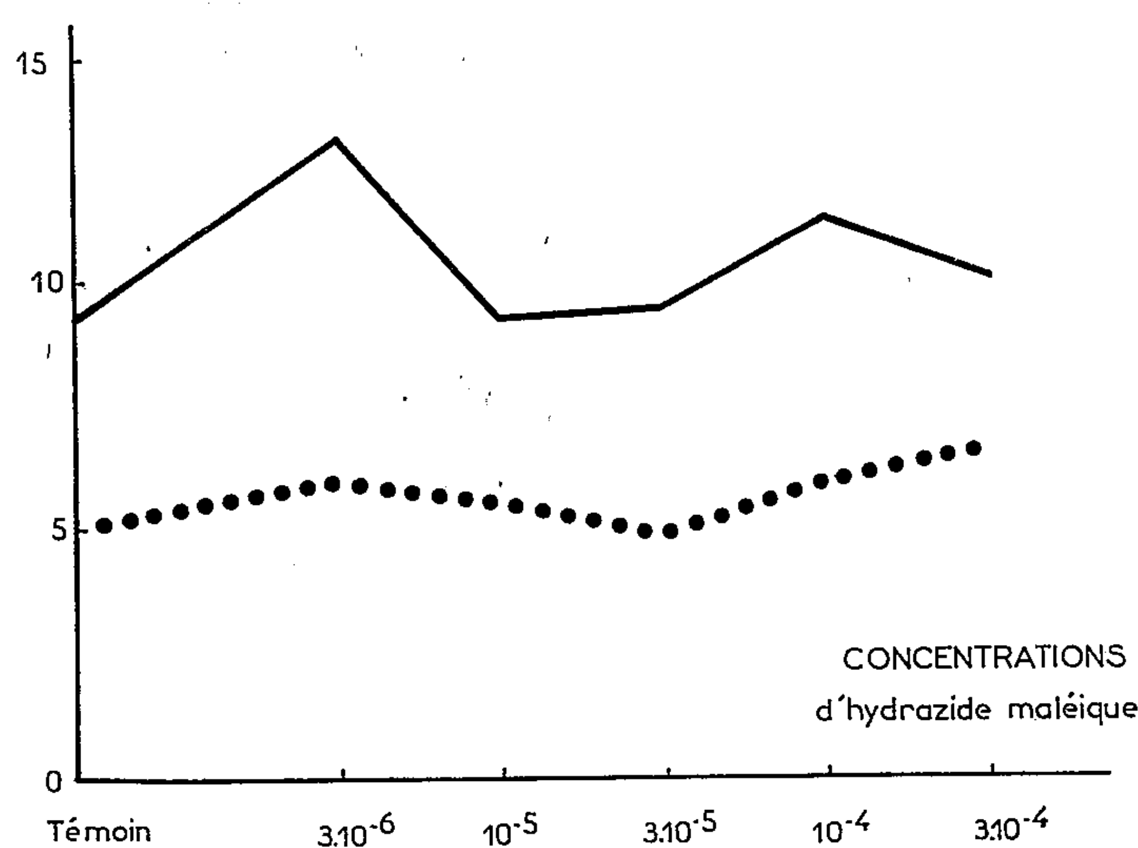
Le sucre des explantats disparaissait au cours de la culture mais cette disparition pouvait être réduite par l'hydrazide maléique. L'hydrazide libre et le sel de diéthanolamine étaient plus actifs que les autres produits. Cette action de l'hydrazide devenait nette au bout d'un mois, puis des phénomènes de nécrose troublaient les résultats.

Parfois, les résultats étaient peu cohérents et nous avons entrepris d'autres expériences comportant huit répétitions pour chaque condition : les données fournies par ces nouveaux essais firent l'objet d'une analyse statistique.

Nous avons utilisé deux séries de milieux, les uns dépourvus de sucre, les autres renfermant 6 % de glucose. Certains étaient additionnés d'hydrazide maléique libre à des doses allant de 3.10^{-6} à 3.10^{-4}. Les déterminations de richesse glucidique furent faites au départ et au bout de 30 jours de culture.

(¹) *Amer. J. Bot.*, 37, 1950, p. 816.
(²) *Arch. Bioch. and Biophys.*, 33, 1951, p. 340.
(³) *Agr. J.* 43, 1951, p. 340.
(⁴) *Agr. J.* 44, 1952, p. 535.
(⁵) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2002.
(⁶) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 808.

Les dosages étant très nombreux, nous avons utilisé une technique simplifiée comportant les opérations suivantes : extraction à l'alcool, concentration à sec, reprise par l'eau, défécation par le sous-acétate de plomb, séparation du liquide, ajustement à un volume donné et lecture polarimétrique. Les résultats furent exprimés en grammes de saccharose pour 100 g de tissus frais ou sec en supposant implicitement que le seul sucre présent dans les tissus était du saccharose.



Action de l'hydrazide maléique sur la teneur en saccharose des tissus de Betterave sucrière cultivés *in vitro*. — La courbe en *trait plein* correspond à un milieu contenant 6 % de glucose. La courbe en *pointillés* correspond à un milieu non sucré.

Cette évaluation était entachée d'une erreur puisque nous négligions les réducteurs. Afin de préciser l'importance de cette erreur, nous avons réalisé dans quelques cas, une analyse complète en dosant les trois sucres par la méthode mixte (lecture polarimétrique suivie de deux dosages des réducteurs par la méthode de Bertrand réalisés l'un directement sur l'extrait, l'autre après action d'invertase). Le taux des réducteurs représentait en moyenne 10 à 20 % des sucres totaux; mais les proportions de glucose et de fructose étaient telles que leur action sur la déviation polarimétrique se compensait à peu près. En négligeant leur présence, c'est-à-dire en calculant la dose de saccharose directement à partir de la lecture polarimétrique initiale, l'erreur commise n'excédait pas 5 %.

Les résultats de cette expérience ont été résumés par des courbes. L'essai réalisé sur milieu glucosé (6 %) était hautement significatif (au seuil de 0,01) de telle sorte qu'on peut tenir compte de la courbe correspondante (en trait

plein). On voit que l'hydrazide maléique réduit la perte de sucre pour une dose de l'ordre de 3.10^{-6}. Il cesse d'être efficace pour des doses de l'ordre de 3.10^{-5} et 10^{-4} mais redevient actif à 3.10^{-4} ce qui pour le moment est inexplicable. L'essai réalisé sans sucre (courbe en pointillés) n'était pas significatif et la courbe correspondante a donc simplement une valeur indicative. On remarquera qu'elle a le même aspect général que celle relative au milieu glucosé.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les irones de l'huile essentielle de rhizômes d'*Iris germanica *L. du Maroc.* Note (*) de MM. **Yves-René Naves** et **Pierre Ardizio**, présentée par M. Marcel Delépine.

La fraction cétonique d'une huile essentielle d'iris du Maroc, de pouvoir rotatoire lévogyre (alors que celle de l'iris de Florence est dextrogyre) n'a conduit qu'aux dérivés des néo-γ-irone, α-irone et β-irone dextrogyres ou inactives et ne renfermait pas d'iso-α-irone.

Nous avons pu disposer d'une huile essentielle d'iris obtenue par M. Laurent Crabalona à partir de rhizômes d'*Iris germanica* L. provenant de la région au Sud de Marrakech et sommairement décrite par lui et son fils Jean (1).

On n'a guère jusqu'à présent étudié que les produits de l'*Iris pallida* Lam., qui est l'iris de Florence, car l'*Iris germanica* L., connu communément sous le nom d'iris de Vérone, n'est guère utilisé pour en produire l'essence, dont l'odeur est médiocre.

Rappelons que l'on a rencontré dans l'essence d'iris de Florence, dont la fraction neutre a pour PR (2) : + 15° à + 38°,50, l'α-irone, la néo-α-irone, la γ-irone, la néo-γ-irone et l'irone β dextrogyres ou racémiques, à l'exception de la néo-α-irone, parfois lévogyre (au plus — 8°,24) (3). L'analyse d'un grand nombre d'échantillons d'essence, par les méthodes les plus sûres, a montré qu'à côté d'une proportion toujours faible d'irone β, ils renfermaient de 10 à 53 % d'irones γ par rapport à la totalité des irones (4).

Or, l'essence d'*Iris germanica* étudiée par M. Crabalona lui a livré un mélange d'irones lévogyre (— 21°,16) auquel correspondait un mélange de phényl-4-semicarbazones lui aussi lévogyre (— 3°,50).

(*) Séance du 14 juin 1054.

(1) L. et J. Crabalona, *Parfums, Cosmétiques, Savons*, mai 1954, p. 15.

(2) PR signifie $[\alpha]_D^{20}$, déterminé pour les solides en solution dans $CHCl_3$, $C = 4$ à 8.

(3) Bibl. : Naves, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. D 101 ; 1953, p. M 552.

(4) Y.-R. Naves, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 2197; *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. M 552.

Nous savons qu'aux phényl-semicarbazones lévogyres des irones γ correspondent des cétones dextrogyres ([5]) et le fort pouvoir rotatoire lévogyre de l'ensemble des irones constaté par M. Crabalona n'aurait pu s'expliquer, en ne considérant que les irones décelées jusqu'à présent dans l'*Iris florentina* que par la présence dans l'*Iris germanica* d'α-irone, d'iso-α-irone ou d'irone β lévogyres, les pouvoirs rotatoires de ces cétones étant de même sens que ceux de leurs phénylsemicarbazones.

Nous avons traité l'huile essentielle préparée par M. Crabalona au moyen d'acétate de lithium, en suivant une technique propre à éviter toute isomérisation notable d'irones ([6]); la fraction cétonique a été ensuite isolée par distillation, au titre de 90 % en irones (par oximation); son pouvoir rotatoire était de — 16°,40; sa teneur en irones γ, déterminée par ozonolyse selon Dœuvre-Naves ([7]), de 48,6 % (moyenne de 49,2-49,2-47,6), tandis que l'ozonolyse selon Ruzicka donnait 80,3 et 79,6 %; l'absence dans son spectre IR de la bande de 1082 cm^{-1} montrait l'absence de proportion notable d'iso-α-irone et la teneur en irone β était, d'après le spectre ultraviolet, de moins de 3 %.

Les phénylsemicarbazones préparées à partir de cette fraction ont été séparées, au prix de 230 recristallisations dans l'alcool ou dans l'hexane. Les dérivés suivants ont été isolés : de néo-α-irone, F 181-182°; PR nul — de néo-γ-irone, F 178-179°; PR — 4°,1 — d'α-irone (mélangé de 5 % du précédent, suivant l'ozonolyse), F 158-160°; PR + 1°,74; et deux fractions intermédiaires F 160-166°; PR + 1° et nul.

La purification du dérivé d'α-irone n'a pas été menée à terme en raison des pertes qu'entraîne l'isomérisation continue en dérivé de néo-α-irone ([8]). Les fractions demeurées dans les eaux-mères ont été hydrolysées par la solution aqueuse bouillante d'acide phtalique et, du mélange de semicarbazones préparé à partir du produit de l'hydrolyse, nous avons isolé celle de l'irone β, F 168-169°, PR nul. Toutes ces préparations ont été éprouvées par spectrométrie IR des poudres entre 5 et 15 μ.

Ainsi donc, l'examen des dérivés obtenus montre que les irones auxquelles ils correspondent ne sauraient être qu'inactives ou sinon et pour une très faible part, dextrogyres. L'irone ou isomère d'irone à fort pouvoir rotatoire lévogyre nous demeure inconnu.

([5]) SEIDEL et RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 1826; les PR des phénylsemicarbazones d'α- et de γ-irones ont été intervertis dans *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 912.

([6]) Y.-R. NAVES, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 907.

([7]) Y.-R. NAVES, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. M 552.

([8]) Y.-R. NAVES, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. M 669.

PHYSIOLOGIE. — *Rôle déterminant d'un facteur alimentaire simple dans l'obtention certaine du cancer du foie chez le Rat Wistar ingérant un cancérigène (p-diméthylaminoazobenzène).* Note (*) de Mlle **Éliane Le Breton**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Un certain régime équilibré, contenant un cancérigène, ne provoque *aucun* cancer du foie chez le Rat, l'ingérant sa vie durant. Il suffit d'y abaisser le rapport choline/glycérides pour obtenir l'hépatome chez *tous* les rats. Cette déficience simple doit permettre de dégager celles des perturbations cellulaires qui déclenchent inexorablement le processus cancéreux.

En 1935, Yoshida et Sasaki ont obtenu les premiers cancers hépatiques expérimentaux chez le Rat par introduction dans le régime d'un colorant azoïque. Depuis, de nombreuses recherches ont été faites, avec différents cancérigènes, notamment le paradiméthylaminoazobenzène (D. A. B.), pour étudier l'influence des divers facteurs nutritifs sur la fréquence et la rapidité d'évolution de l'hépatome expérimental chez le Rat. Malgré les conditions expérimentales variables et complexes, le rôle important de quelques constituants se dégage nettement : la chute de teneur du régime en riboflavine, choline, protéines, ou l'augmentation de teneur en certains lipides favorise le processus cancéreux. En 1946, Copeland et Salmon ([1]) obtiennent, pour la première fois, après 16 mois d'ingestion d'un régime sans cancérigène, 10 % d'hépatomes chez une souche de Rats très sensible à la carence en choline. Le régime est totalement privé de ce facteur, mais contrairement à leur conclusion souvent citée, il ressort de ce travail et de publications ultérieures, qu'*une double déficience en choline et riboflavine* est toujours réalisée là où il y a hépatome; parfois il s'y ajoute comme cause une qualité discutable des protéines du régime ([2]).

Avec G. et J. Clément ([3]) nous avons montré que dans un régime standard, bien équilibré contenant 5 % de cholestérol, le D. A. B. ne manifeste aucune action cancérigène même après une ingestion prolongée toute la vie du Rat (30 à 36 mois). Partant de ce régime, nous nous sommes attachée à réaliser une déficience *simple* qui soit *déterminante* de l'hépatome en présence de D. A. B., afin

---

(*) Séance du 14 juin 1954.

([1]) *Am. J. Path.*, 22, 1946, p. 1059.

([2]) Engel, Copeland et Salmon, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 49, 1947; p. 49; Schaefer, Copeland, Salmon et Hale, *Cancer Res.*, 10, 1950, p. 786.

([3]) Composition du régime *standard* pour 100 g : caséine, 17, lactalbumine, 3; glucides, 60 (saccharose et lactose); saindoux purifié, 10; levure de bière séchée, 2,5; mélange salin, 5; agar agar, 2,5; choline, 0,200; riboflavine, 0,002; toutes les autres vitamines B ainsi que A. D. E. en quantités équilibrées; D. A. B., 0,06. A 100 g de ce mélange on ajoute 5 g de cholestérol amorphe. Voir *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2006.

de limiter au maximum la diversité des troubles provoqués dans la cellule hépatique. Nous avons montré qu'il suffit de modifier le rapport choline/glycérides, pour obtenir le cancer du foie chez *tous* les animaux. Le déséquilibre est obtenu soit par suppression de la choline, soit par substitution de saindoux à une part du saccharose en maintenant constante la teneur en *tous les autres constituants* pour 100 cal du régime.

Régime.	Cholestérol ajouté à 100 g (g).	Choline pour 100 g (mg).	Glycérides pour 100 g (g.)	Nombre de rats.	Nombre d'hépatomes.	Hépatomes (%).	Délai d'apparition du premier cancer (mois).
Standard....	5	200	10	100	0	0	–
A.........	5	0	10	20	20	100	11^e
A'.........	0	0	10	20	20	100	9^e
B.........	5	200	20	30	30	100	9^e
C.........	5	0	20	30	30	100	7^e
C'.........	0	0	20	30	30	100	7^e

Le tableau montre que le simple abaissement du rapport choline/glycérides, à la moitié de sa valeur, suffit à provoquer l'hépatome chez *tous* les rats malgré la teneur élevée du régime en protéines riches en méthionine (0,680 g pour 100 g de régime). La présence de cholestérol retarde l'apparition de l'hépatome. C'est la première fois, pensons-nous, que par modification d'un seul facteur alimentaire, on obtient de façon certaine le cancer du parenchyme hépatique.

L'aspect des hépatomes obtenus est caractéristique, très différent de celui des hépatomes dus à une déficience en protéines. Leur étude morphologique fera l'objet d'une prochaine publication.

L'intérêt du déséquilibre alimentaire étudié est double :

1° il conduit à l'hépatome dans tous les cas, permettant de suivre avec certitude les modifications du foie au cours de l'installation et de l'évolution du cancer chez des animaux différents;

2° il se présente *a priori* comme devant engendrer au niveau de la cellule hépatique une séquence de phénomènes anormaux, moins nombreux et moins complexes que ceux résultant par exemple de l'ingestion d'un régime pauvre en protéines, où la carence concerne tous les acides aminés indispensables.

Nous pouvons par suite espérer que les recherches, poursuivies par nos collaborateurs à l'échelle cellulaire, sur l'évolution en fonction du temps de la constitution et de la morphologie du tissu hépatique de rats ingérant les régimes A et B, permettront de préciser ceux des déséquilibres cellulaires qui déclenchent inéluctablement chez tous les rats la prolifération cellulaire cancéreuse.

Conclusion. — Il suffit, dans un régime standard contenant du *p*-diméthyl-

aminoazobenzène, qui ne conduit jamais à l'obtention du cancer hépatique chez le Rat, d'abaisser le rapport choline/glycérides pour obtenir l'hépatome chez tous les animaux.

PHYSIOLOGIE. — *Le métabolisme protéique de l'Ascaris du Porc,* Ascaris lumbricoides *Linné,* 1758, *est-il ammoniotélique ou uréotélique?* Note (*) de MM. **Raymond Cavier** et **Jean Savel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La prétendue ammoniotélie de l'Ascaris est inhérente aux conditions artificielles de survie du Nématode *in vitro*. Les auteurs décrivent un montage qui leur a permis, en réduisant le ravitaillement hydrique, de se rapprocher des conditions normales d'existence de l'Ascaris dans l'intestin de l'hôte. Ils démontrent que le parasite oriente alors son catabolisme azoté vers l'uréotélie.

Chez l'Ascaris, maintenu en survie *in vitro* et complètement immergé dans une solution saline convenable, l'excrétion azotée montre une nette prédominance de l'azote ammoniacal (0,27 mg/g par 24 h) sur l'azote uréique (0,025 mg/g par 24 h) (³).

Or, l'excrétion directe de l'ammoniaque n'est possible que chez les êtres possédant, comme les animaux aquatiques, une active circulation d'eau, qui leur permet d'éliminer rapidement cette substance dont l'accumulation dans l'organisme serait dangereuse.

Tel ne semble pas être le cas pour l'Ascaris que nous avons toujours trouvé dans les anses intestinales, en pelotons serrés, au milieu d'une bouillie épaisse et trop peu abondante pour permettre une circulation d'eau de quelque importance.

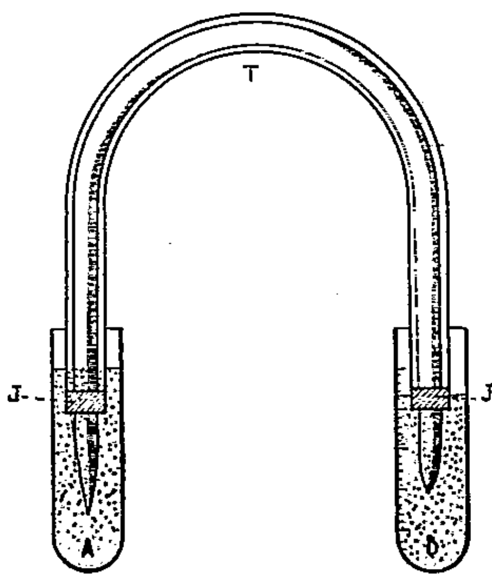
Dans les expériences suivantes, nous avons cherché à maintenir l'Ascaris dans des conditions de vie où l'apport hydrique lui serait mesuré tout en faisant régner autour de lui une ambiance saturée d'eau compatible avec son existence.

Nous avons imaginé le dispositif suivant (*fig.* 1). Des ascaris d'un poids connu, sont glissés dans des tubes de verre (T) recourbés en U, d'une longueur légèrement inférieure à celle de leurs corps si bien que les extrémités antérieure et postérieure dépassent, de part et d'autre, de deux à trois centimètres. L'étanchéité est assurée par des joints en caoutchouc (J) immobilisant l'Ascaris sans cependant l'étrangler et lui interdisant tout mouvement de translation. L'extrémité antérieure des animaux est immergée dans un tube en verre (A) rempli de la solution saline aseptique habituellement utilisée (¹). L'extrémité postérieure est plongée dans un tube de 45 ml gradué (B) contenant le même liquide; chaque Ascaris dispose de sa paire de tubes et le niveau du liquide dépasse largement, dans chacun d'eux, l'abouchement du tube en U.

(*) Séance du 14 juin 1954.

(¹) R. Cavier et J. Savel, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1403.

De plus, l'intérieur du tube en U contient quelques gouttes d'eau au moment de l'introduction de l'animal afin de maintenir la saturation en vapeur d'eau de l'atmosphère où vit l'animal en expérience. Tout le dispositif est placé sous une cloche en même temps qu'un cristallisoir rempli d'eau et installé dans une



étuve réglée à 37° C. Au bout de 24 h, le contenu des tubes collecteurs B est noté; par soustraction, on calcule le volume du liquide excrété. Dans chaque échantillon on effectue des dosages d'azote ammoniacal, d'azote uréique, d'azote polypeptidique, d'azote urique. Les résultats obtenus, exprimés en milligrammes pour 100 g d'Ascaris frais, sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I. — *Les excreta azotés chez l'Ascaris maintenu en anhydrobiose relative* (exprimés en milligrammes d'azote pour 100 g et par 24 h).

	Poids de l'Ascaris (g).	Volume du liquide excrété (ml).	Azote soluble.	ammoniacal.	uréique.	polypeptidique.	urique.
	4,32	10	37,5	9	20	7,8	0
	3,78	9	36,2	9,8	17,8	8,2	0
	5,07	11	40,8	10,4	22,1	6,5	–
	4,47	10	39,3	11	20,7	7,0	–
	4,11	9	37	10,5	18,5	7,2	–
	3,98	8,5	37,8	11,8	17,3	8,1	–
	4,89	10,5	42	13,9	21,7	5,7	–
	4,71	10	38,1	8,7	21	8	–
Moyennes	4,41	9,75	38,2	10,6	19,9	7,3	0
Pourcentage de l'azote total.	–	–	–	27	51,5	–	–

L'examen de ces chiffres nous permet de faire les constatations suivantes :

1° La restriction hydrique s'accompagne d'une diminution de l'excrétion de l'azote ammoniacal (27 %) par rapport à celle qu'on observe chez l'Ascaris immergé (69 %).

2° Par contre, l'azote uréique augmente considérablement puisqu'il passe de 7 à 51,5 % de l'azote soluble total.

En outre, il faut signaler l'existence d'une circulation d'eau réduite mais suffisante pour l'élimination de l'urée, molécule très diffusible : 0,5 ml d'eau entraîne un milligramme d'azote uréique.

Enfin, nous n'avons jamais décelé d'azote, dans les tubes A, sous quelque forme que ce soit; ce fait semble refuser définitivement au « pore excréteur » de l'Ascaris tout rôle fonctionnel. Ainsi, suivant les circonstances où il se trouve et surtout, selon le ravitaillement en eau dont il dispose, l'Ascaris peut adopter les modalités de son élimination azotée au mieux de ses conditions de vie. Nous pouvons supposer que dans son biotope normal, le milieu intestinal, où le ravitaillement en eau est limité, l'Ascaris excrète principalement de l'urée et montre une nette tendance à l'uréotélie. A l'appui de cette hypothèse, nous ajouterons que nous avons pu mettre en évidence chez ce Nématode, un cycle uréoformateur comparable à celui qui fonctionne chez les Vertébrés supérieurs (²), (³).

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Situation et connexions des cellules neurosécrétrices chez* Phalangium opilio *L.* Note de M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Louis Fage.

Mise en évidence de cellules neuro sécrétrices dans les ganglions cérébroïdes et dans la masse sous-œsophagienne de cet Opilion ; les cellules protocérébrales sont réunies par une « voie neurosécrétrice » à une formation glandulaire incluse dans le névrilemme postérolatéral des ganglions cérébroïdes.

L'anatomie microscopique et l'architectonie des centres nerveux des Opilions sont bien connues grâce aux recherches classiques de Saint-Rémy (¹), Holmgren (²), Hanström (³), (⁴), mais nos connaissances sur l'histologie de la cellule nerveuse chez ces animaux sont très sommaires et les publications citées ne comportent aucune indication relative à un phénomène de neurosécrétion chez les Opilions. Or, des recherches récentes (⁵), (⁶) établissent l'existence, chez les Aranéides dipneumones, de cellules neurosécrétrices et d'une « voie neurosécrétrice » (⁵), qui relie les péricaryones neurosécréteurs protocérébraux

(²) R. Cavier et J. Savel, *Journées biochimiques*, Naples, 1954 (sous presse).
(³) J. Savel, *Thèse Doct. Pharm.*, (État) Paris, 1954, (sous presse).

(¹) *Thèse Doct. Sciences*, Paris, 1890.
(²) *Kungl. Svenska Vetenskapskad. Hdl.*, 56, 1916, p. 1.
(³) *Thèse Doct. Sciences*, Lund, 1919.
(⁴) *J. comp. Neurol.*, 35, 1923, p. 236.
(⁵) M. Gabe, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1265.
(⁶) R. Legendre, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1267.

aux organes de Schneider, formations dont la nature glandulaire est rendue probable par leurs particularités histologiques ([7]). Il y avait donc lieu de reprendre l'étude des centres nerveux des Opilions au moyen des méthodes de mise en évidence élective des produits de neurosécrétion.

Ces méthodes, en particulier l'hématoxyline chromique-phloxine ([8]) et la fuchsine-paraldéhyde ([9]) montrent des cellules neurosécrétrices dans la masse ganglionnaire abdominale, dans les ganglions des quatre paires de pattes, dans ceux des pédipalpes et dans les ganglions cérébroïdes de *Phalangium opilio* L.

Les cellules neurosécrétrices de la masse nerveuse sous-œsophagienne occupent un emplacement qui rappelle de près celui qui a été décrit chez les Aranéides ([5]). Elles siègent dans l'écorce ganglionnaire ventrale, assez près de la ligne médiane. Les cellules neurosécrétrices protocérébrales forment quatre groupes paramédians, disposés symétriquement par rapport au plan sagittal. Les deux groupes antérieurs se trouvent au voisinage des *corpora pedunculata;* les deux groupes postérieurs occupent une position ventrale par rapport au neuropile des centres optiques primaires.

La taille des cellules neurosécrétrices de *Phalangium* correspond à celle des neurones plasmochromes banaux. Leurs noyaux ne diffèrent en rien de ceux de la cellule nerveuse banale, mais les particularités cytoplasmiques en permettent l'identification. Les corps de Nissl sont beaucoup moins abondants que dans les neurones ordinaires de même taille; ils occupent une position marginale très caractéristique et le cytoplasme contient, en abondance variable, un produit de sécrétion conservé par tous les fixateurs aqueux et doué des mêmes affinités tinctoriales que le produit de neurosécrétion des Vertébrés et des autres Arthropodes.

L'abondance du produit et son emplacement au sein de la cellule varient suivant les stades du cycle sécrétoire; le fonctionnement de toutes les cellules neurosécrétrices n'est pas synchrone, si bien que les divers aspects peuvent coexister chez un même individu. Dans certaines cellules, le produit de sécrétion est représenté par des grains très petits, fortement colorables par l'hématoxyline chromique de la méthode de Gomori et par la fuchsine-paraldéhyde; dans d'autres, on trouve de grosses mottes et le terme de cette « mise en charge » est représenté par l'accumulation de produit de neurosécrétion dans tout le cytoplasme.

Le cheminement axonal est peu net dans la masse ganglionnaire sous-œsophagienne, où le produit n'est décelable que dans le segment initial des axones issus des cellules neurosécrétrices. Ce cheminement est, au contraire, très net dans le cas des cellules neurosécrétrices protocérébrales. Les axones

---

([7]) R. LEGENDRE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1283.

([8]) G. GOMORI, *Amer. J. Path.*, 17, 1941, p. 395.

([9]) M. GABE, *Bull. Micro. appl.*, Paris, 3, 1953, p. 153.

issus des péricaryones des deux groupes antérieurs décrivent une courbe à concavité aborale et dorsale; ils rejoignent le pont stomodéal et cheminent dans le sens aboral, de part et d'autre de l'œsophage. Les axones des deux groupes postérieurs se dirigent directement dans le sens aboral, en cheminant de part et d'autre d'une volumineuse trachée médiane. Ces trajets sont marqués par des gouttelettes et des flaques du produit de neurosécrétion; les aspects rappellent point par point les descriptions classiques données à propos des Vertébrés et des autres Arthropodes.

Chacun des quatre nerfs ainsi formés parvient au bord aboral du ganglion cérébroïde; à ce niveau, les fibres décrivent une courbe à concavité antérolatérale et les deux nerfs de chaque côté se rendent à une formation incluse dans le névrilemme postérolatéral du ganglion cérébroïde.

Ce dernier organe, pair et symétrique, a la forme générale d'une plaque circulaire. Il comporte des cellules grossièrement arrondies, mesurant en moyenne 18 μ de diamètre, à noyaux volumineux et clairs. Les cytoplasmes contiennent, en abondance variable, un produit de sécrétion fait de grains très fins, fortement acidophiles. Ce produit est dépourvu de toute affinité pour l'hématoxyline chromique dans les conditions techniques de la méthode de Gomori, ainsi que pour la fuchsine-paraldéhyde. Le produit de neurosécrétion, très abondant dans la région de la courbe que décrivent les nerfs, s'accumule entre les cellules le long des terminaisons nerveuses.

Le système formé par les cellules neurosécrétrices protocérébrales de *Phalangium* et par les plaques paraganglionnaires rappelle donc de près les systèmes neurosécréteurs protocérébraux des autres Arthropodes (*pars intercerebralis-corpora cardiaca* des Insectes, organe de Hanström-glande du sinus des Crustacés Malacostracés, cellules neurosécrétrices protocérébrales-glande cérébrale des Chilopodes, cellules neurosécrétrices protocérébrales-organes de Schneiner des Aranéides).

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Étude électrophorétique des protéines de l'hémolymphe du* Bombyx mori *au cours de son cycle de croissance.* Note de Mme **Andrée Drilhon**, présentée par M. Paul Portier.

Les protéines de sangs d'insectes n'étaient jusqu'ici connues que par leurs valeurs globales, Il en était de même en ce qui concerne la protéinémie des Lépidoptères au cours de leurs métamorphoses. Nous avions également déterminé leurs points isoélectriques, mais l'étude des différentes fractions protidiques se heurtait aux exigences quantitatives des méthodes chimiques.

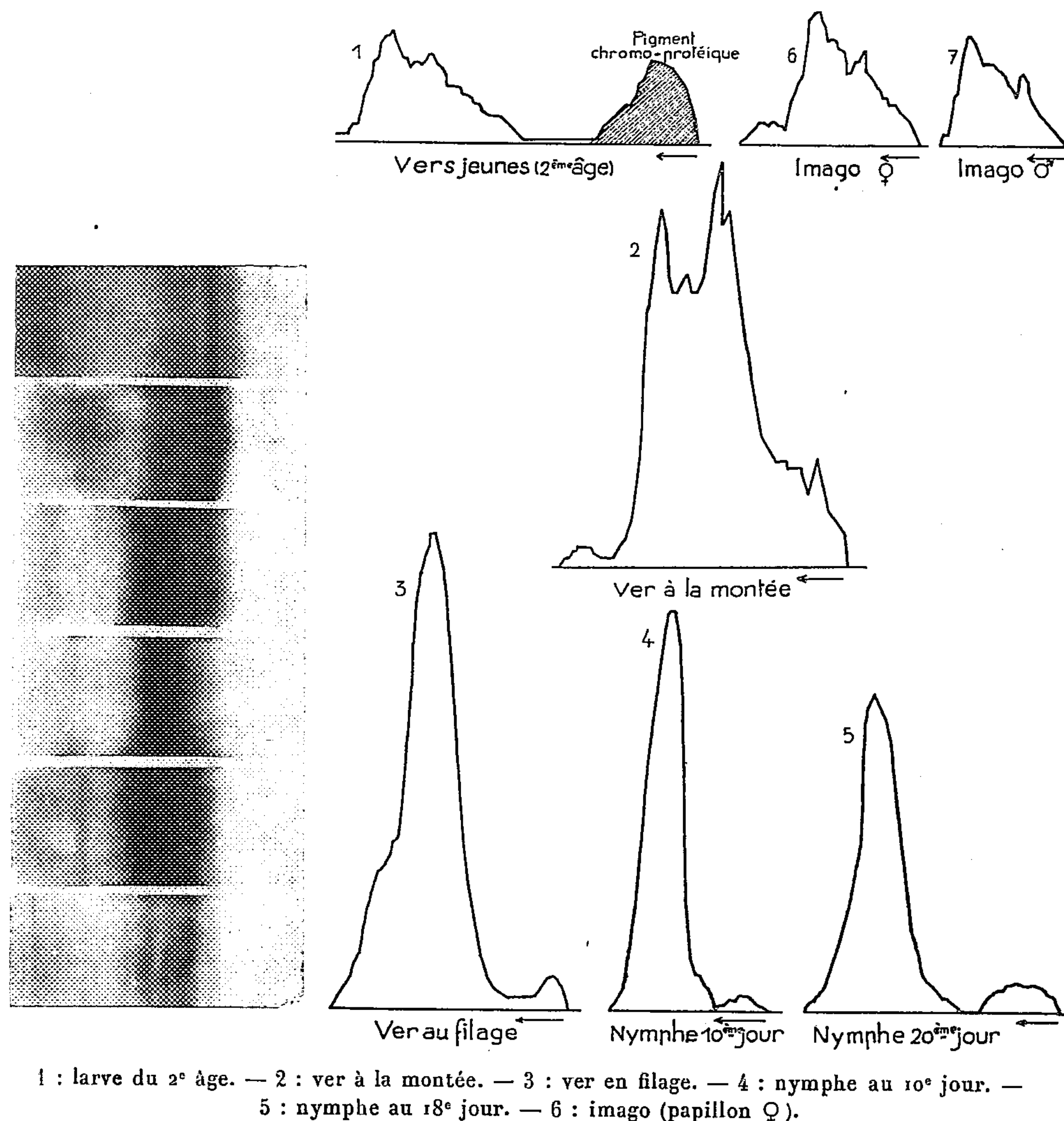
L'électrophorèse sur papier constitue une microméthode d'analyse qui permet une investigation fructueuse dans le domaine de la Physiologie com-

---

(1) A. Drilhon et G. Florence, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 28, 1946, nos 1 et 3, p. 160.

parée. Quelques résultats ont déjà fixé l'allure des diagrammes d'insectes adultes : ce sont ceux de Schistocerca ([2]) de Drosophila ([3]) et de Periplaneta ([4]).

Nous apportons dans cette Note l'étude des variations des différentes fractions protidiques chez le *Bombyx mori* suivi depuis le premier stade larvaire jusqu'à



1 : larve du 2e âge. — 2 : ver à la montée. — 3 : ver en filage. — 4 : nymphe au 10e jour. — 5 : nymphe au 18e jour. — 6 : imago (papillon ♀).

l'éclosion de l'imago. Les diagrammes ont été établis à l'aide de l'appareil Elphor H, avec le tampon véronal sodique à pH 8,6 et le papier Whatmann n° 1 durant 18 h. L'examen des papiers en lumière ultraviolette a toujours précédé la coloration au noir d'amide; en effet, un certain nombre de substances fluo-

([2]) F. J. Bowen et B. A. Kirby, *Arch. Inst. Phys.*, 61, 1953, n° 3.

([3]) Ch. Wunderly et H. Gloor, *Protoplasma*, 42, 1953, n° 3.

([4]) A. Drilhon, recherches inédites.

rescentes migrent dans le champ électrique et peuvent être isolées par ce procédé. Chez les larves jeunes et jusqu'au premier tiers de la nymphose on peut mettre en évidence à 2 cm du départ dans le sens du courant, un pigment chromoprotéique jaune flavonique, puis à 6 cm une intense fluorescence violette des ptérines, et enfin à 8 et 9 cm une ligne vert jaune due à la flavine.

L'hémolymphe, rapidement recueillie par piqûre avec une pipette de verre effilée est centrifugée avant la mélanisation. Nous avons fixé la quantité à utiliser à 0,03 cm^3, afin que nos diagrammes soient comparables entre eux. Nous avons suivi jour après jour les animaux d'un même élevage.

Au cours de la croissance larvaire, deux fractions protéiques s'individualisent : une fraction importante, la plus distale, comparable aux albumines des Mammifères et une autre fraction plus lente mais accolée aux albumines qui, par sa mobilité pourrait être assimilée aux α-globulines.

Jusqu'au cinquième âge, la figure électrophorétique montre une augmentation quantitative très nette du taux protéique. Mais c'est à la montée et au début du filage que le diagramme atteint son maximum. Diverses fractions se séparent dans la partie attribuable aux globulines (la photographie n° 2 le montre clairement ainsi que les courbes électrophorétiques ci-dessus).

Après la formation du cocon et durant les 18 jours de la métamorphose, on assiste alors à une diminution progressive de la fraction albumine jusqu'à sa disparition presque totale. Il ne reste au 16e jour que la faible bande lente liée aux pigments et une énorme fraction d'euglobulines correspondant au point isoélectrique 6,6.

Puis en quelques jours on assiste à l'édification des protides imaginales. La bande distale d'albumine se retrouve, la fraction des globulines se scinde et c'est le diagramme définitif de l'imago qui présente trois petites bandes de globulines et une bande d'albumine très bien séparées. Le diagramme de la femelle est toujours plus important que celui du mâle.

On peut conclure de cette étude que les protéines larvaires du *Bombyx mori* ne sont pas les mêmes que celles de l'imago. D'autre part, il apparaît que la plus grande diversité dans le nombre des fractions et dans leur mobilité peut être observée chez les diverses classes d'insectes étudiées jusqu'ici.

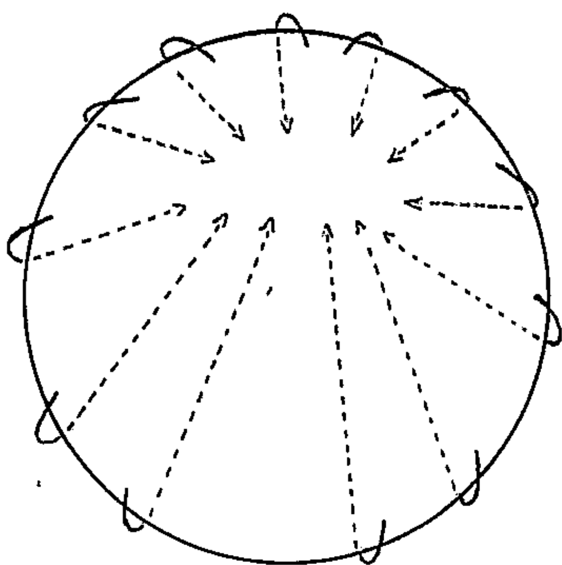
EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Données nouvelles sur la formation de l'endoblaste chez l'embryon de Cane, d'après les marques à l'encre de Chine.* Note (*) de M. HUBERT LUTZ, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le blastoderme de l'œuf de Cane, d'abord en continuité directe avec le vitellus qui l'entoure, a tendance, pendant les premières heures de l'incubation,

(*) Séance du 14 juin 1954.

à se séparer de celui-ci; il y a alors formation d'un sillon périblastodermique. Ce fait peut être observé *in vivo* et sur coupes histologiques. A partir de ce moment, le bord postérieur, puis les bords latéraux et antérieur s'enroulent, en même temps que s'effectue la mise en place de l'endoblaste (1) et (2). D'autre part, des marques colorées au sulfate bleu de Nil ont montré qu'il existe, à la surface du blastoderme, des mouvements morphogénétiques centrifuges. J'en avais conclu qu'il existe tout autour du blastoderme un véritable bord d'enroulement, Ce matériel superficiel forme-t-il l'endoblaste embryonnaire proprement dit ou, au contraire, ne forme-t-il que l'endoblaste extra-embryonnaire? Seule l'étude expérimentale, effectuée avec une technique appropriée, peut démontrer l'étendue des mouvements morphogénétiques, ainsi que les relations entre l'endoblaste embryonnaire et l'endoblaste extra-embryonnaire.

D'une façon générale, les marques colorées sont très fugaces et s'estompent rapidement; les colorants vitaux sont plus ou moins toxiques et ne permettent pas de colorer électivement un feuillet du blastoderme. Spratt (3) préconise l'emploi de marques au charbon; mais j'ai pu constater que ces marques ont tendance à s'infilter entre les membranes cellulaires. Par contre, des particules d'encre de Chine présentent de nombreux avantages : ce produit n'est pas toxique; il est indélébile; de plus les particules sont extrêmement *fines* et « *collent* » aux cellules; elles restent visibles après plusieurs jours d'incubation, même après fixation et coloration des coupes histologiques.



Des marques, placées près du bord postérieur, s'enroulent autour de ce bord. Après 14 h d'incubation, le bord postérieur est moucheté de particules d'encre de Chine. L'étude histologique permet de retrouver ces marques sur la face inférieure de l'endoblaste extra-embryonnaire et de l'endoblaste embryonnaire.

(1) H. Lutz, *Bull. Biol.*, 87, 1953, p. 34-67.
(2) H. Lutz et Reyrolles, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1480.
(3) *J. exp. Zool.*, 103, 1946, p. 259-304.

Elles forment alors des plages plus ou moins continues, toujours situées à la face inférieure des cellules endoblastiques ; on en trouve depuis le bord postérieur jusqu'aux deux tiers antérieurs du blastoderme. Il semble impossible que de telles plages puissent simplement résulter d'une infiltration entre les membranes cellulaires, d'autant plus qu'il existe un grand décalage entre les marques apposées sur le feuillet superficiel et les particules retrouvées sur la face inférieure de l'endoblaste embryonnaire ; d'ailleurs, s'il y avait infiltration, on devrait, au moins dans certains cas, retrouver des marques entre le feuillet superficiel et le feuillet interne, ce que je n'ai jamais constaté.

Après 56 h d'incubation, on observe la formation d'un embryon normal à 30 somites ; il est possible, après clarification, de retrouver les marques d'encre de Chine : elles forment une ligne droite tout le long de la gouttière intestinale.

Des marques, apposées près du bord antérieur du blastoderme, donnent des résultats analogues. Après 10 à 14 h d'incubation, le bord antérieur du blastoderme est nettement mis en relief par les particules d'encre de Chine. Après avoir décollé le blastoderme du vitellus sous-jacent, on retrouve des marques à la face inférieure du blastoderme ; mais, comme le montre l'étude histologique, les déplacements morphogénétiques, au niveau de cette région, sont de faible amplitude.

Dès lors, il est possible de représenter schématiquement la mise en place de l'endoblaste. Ce feuillet se forme par enroulement de matériel superficiel autour des bords postérieur, latéraux et antérieur ; mais le bord postérieur joue un rôle primordial : c'est à ce niveau que les mouvements sont les plus intenses.

Cependant, à la suite d'une fissuration menée perpendiculairement à l'axe présumé, le bord antérieur, dont l'activité était jusque-là plus ou moins inhibée par la présence du bord postérieur, peut accroître son activité. Les particules d'encre de Chine, placées près du bord antérieur, subissent alors un déplacement beaucoup plus intense; elles s'enroulent autour du bord antérieur. Il est alors fréquent d'en trouver non seulement au niveau de l'endoderme extra-embryonnaire et du rebord vitellin, mais encore sur la face inférieure de l'endoblaste embryonnaire jusqu'au voisinage de la fissure.

La technique des marques effectuées avec des particules d'encre de Chine, met donc en relief : 1° les mouvements morphogénétiques qui existent à la surface du blastoderme pendant les premières heures de l'incubation de l'œuf de Cane; 2° l'enroulement de matériel superficiel autour des bords du blastoderme, aboutissant à la formation de l'endoblaste, principalement au bord postérieur; 3° la continuité entre le matériel endoblastique extra-embryonnaire et le matériel embryonnaire; ils ont même origine.

Le feuillet interne est donc formé à partir de matériel superficiel qui s'enroule autour des bords du blastoderme.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Influence de l'isolement à partir de la maturité sexuelle sur la biologie des* Lumbricidæ. Note de M. **Jean Michon**, présentée par M. Maurice Caullery.

Après avoir établi pour les *Lumbricidæ* les normes du développement type (1), (2), (3) dans lequel les animaux, élevés par lots de la naissance à la mort, ont la possibilité de s'accoupler et en font largement usage, j'ai recherché quelles pourraient être les conséquences de l'isolement sexuel, toutes choses étant égales par ailleurs, dès l'apparition du clitellum, qui extériorise le plein développement de l'appareil génital. Voici les résultats obtenus avec ces nouveaux élevages qui permettent de préciser d'une part, les modalités de la reproduction, d'autre part certaines caractéristiques du développement post-embryonnaire.

En ce qui concerne la reproduction, il est classiquement admis que l'hermaphrodisme ne supprime pas la fécondation croisée. Chez les Lumbriciens notamment, celle-ci est considérée comme indispensable, la formation de cocons embryonnés exige l'accouplement de deux individus. Mais Janda et Gavrilov ont signalé des exceptions à cette règle pour trois espèces, *Dendrobæna octædra* Sav., *Eisenia fœtida* Sav., puis *Eiseniella tetrædra* Sav. f. *typica*. La reproduction uni-parentale, impliquant soit l'autofécondation, soit la parthénogenèse, est-elle répandue chez les *Lumbricidæ*? Pour répondre à cette question, j'ai isolé à la fin de la phase clitellaire, au maximum de différenciation du clitellum et des autres caractères sexuels somatiques, coïncidant avec le développement complet des caractères sexuels primaires, vingt individus de chacune des formes suivantes : *Lumbricus herculeus* Sav., *L. castaneus* Sav., *L. rubellus* Hoffm., *Dendrobæna subrubicunda* Eisen, *Eiseniella tetrædra* Sav. f. *typica*, *Eisenia fœtida* Sav., parmi les « homodynames »; *Allolobophora terrestris* Sav. f. *typica* et f. *longa* Ude, *A. chlorotica* Sav., *A. caliginosa* Saf. f. *typica*, parmi les « amphodynames ». J'ai exploré les milieux d'élevages avec le plus grand soin tous les quatre jours. Je n'y ai jamais rencontré un seul cocon, pour aucune des espèces en observation. La reproduction uni-parentale est sans doute exceptionnelle chez les *Lumbricidæ*.

En ce qui concerne le développement post-embryonnaire, quand il est direct (seule possibilité chez les formes « homodynames », l'une des deux éventualités réalisables chez les « amphodynames »), j'ai constaté, chez

(1) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 924

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2347.

(3) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2545.

tous les individus des deux catégories isolés, la persistance du clitellum et des autres caractères sexuels somatiques. L'activité génitale interne, correspondant au fonctionnement des gonades, se maintient également, comme le prouvent les dissections montrant des vésicules séminales volumineuses, remplies d'éléments sexuels. Ainsi, malgré la suppression de l'accouplement, la phase clitellaire conserve certains de ses caractères.

D'autres subissent des modifications : le taux de croissance est abaissé, la durée raccourcie, d'où une diminution (de moitié chez *Lumbricus herculeus*) du poids maximum réalisé à la fin de cette phase. L'isolement sexuel est donc défavorable à la croissance pendant la phase clitellaire et fait obstacle à la réalisation des dimensions maxima spécifiques. *Eisenia fœtida* représente toutefois une exception à cette règle, avec un taux de croissance triple.

Pendant la phase ultime, post-clitellaire, l'intensité de la décroissance est plus faible. Ce ralentissement de la désassimilation est cependant moins marqué que celui qui affecte l'assimilation, à l'exception d'*E. fœtida.*

La longévité est modifiée par la suppression des rapports sexuels : si elle est allongée chez trois formes, *E. fœtida*, *A. terr.* f. *longa* et *A. chlorotica*, elle est diminuée chez les sept autres. Donc, d'une manière générale, la reproduction normale semble plus favorable à la durée totale de la vie que sa suppression expérimentale, qui entraîne un raccourcissement d'un mois environ chez la plupart des Lumbriciens. Si la longévité moyenne de chaque espèce est déterminée génétiquement, mes présentes recherches et celles que j'ai effectuées concernant les répercussions des variations de la température et de l'alimentation, montrent qu'elle est cependant susceptible, chez les *Lumbricidæ* comme chez les représentants de divers groupes zoologiques (Daphnies ou Rats par exemple), de varier dans une certaine mesure, sous l'influence de conditions physiologiques ou écologiques particulières. La durée relative de la croissance reste constante.

Ce qui précède s'applique aussi bien aux élevages réalisés à la température optimum (28° pour *E. fœtida*, 18° pour toutes les autres formes) qu'à ceux effectués à une température plus basse de 10° environ.

Chez les *Lumbricidæ* « amphodynames », il est toujours possible, chez les animaux isolés comme chez ceux qui ont la possibilité de s'accoupler, de transformer le développement direct en développement indirect avec diapause. Celle-ci peut être introduite pendant toute la phase clitellaire par le procédé expérimental déjà décrit ([4]). Son déclenchement, ses diverses caractéristiques et ses conséquences sur la biologie des individus ne sont pas influencés par l'isolement à partir de la maturité sexuelle.

([4]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1455.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Détermination des acides organiques de l'urine par chromatographie sur papier*. Note (*) de M. **Roger Nordmann**, Mlle **Odette Gauchery**, M. **Jean-Paul du Ruisseau**, Mme **Yvette Thomas** et M. **Jo Nordmann**, transmise par M. Maurice Javillier.

Description d'une méthode déterminant les acides organiques de l'urine par chromatographie sur papier, après élimination des substances interférentes à l'aide d'une résine d'échange anionique. Étude du chromatogramme de l'urine humaine normale.

Nous avons mis au point une technique d'identification des acides organiques dans l'urine par chromatographie sur papier, technique présentant des avantages considérables : économie de temps, mise en évidence d'acides non encore reconnus dans l'urine.

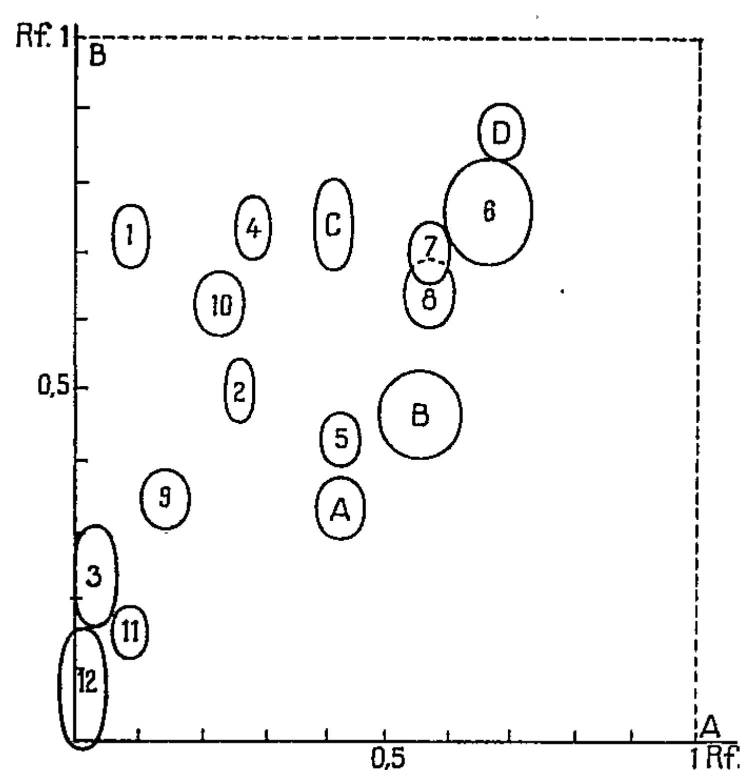
A. *Élimination des substances interférentes*. — Elle a été réalisée grâce à une résine d'échange anionique : nous utilisons des colonnes de Dowex 2 de 10 cm de hauteur de 0,8 cm de diamètre, la taille des particules de résine étant de 0,17 à 0,25 mm (80 à 60 mesh U. S. A.). Après « purification » (1), la résine est transférée dans le cycle formiate par 100 cm^3 de formiate de sodium M et 500 cm^3 d'eau. On fait passer sur une telle colonne 5 cm^3 de l'échantillon d'urine, puis 50 cm^3 d'eau (vitesse d'écoulement 1 cm^3/mn). Après rejet de l'effluent, l'élution est réalisée par l'acide formique 6 N. Les chromatographies effectuées sur les fractions successives de 10 cm^3 d'éluat ayant montré que les acides organiques (sauf une partie de l'acide aconitique) sont totalement élués dans les 50 premiers centimètres cubes, nous éluons les anions fixés sur la colonne par 50 cm d'acide formique 6 N. Contrairement aux chlorures, les sulfates et phosphates sont élués avec les acides organiques. Après chaque utilisation, la régénération de la résine est réalisée par 5 cm^3 de formiate 3 M, 100 cm^3 d'eau et 50 cm^3 d'acide formique 6 N. L'utilisation de Dowex 2 dans le cycle formiate avec élution par l'acide formique permet ainsi d'éliminer en une seule opération, substances non ionisées, ampholytes, cations et chlorures. Elle évite le passage sur résines cationiques, sur lesquelles les acides organiques peuvent être adsorbés par des forces non ioniques.

B. *Technique de la chromatographie*. — Pour minimiser l'influence des variations de dilution de l'urine, on chromatographie une quantité d'éluat correspondant à 2 000 μg de créatinine (dosée dans l'urine avant passage sur colonne). L'éluat évaporé à sec au bain-marie à 100°C, on reprend le résidu par un volume tel que 100 mm^3 correspondent à la quantité d'urine contenant 2 000 μg de créatinine. On dépose alors 100 mm^3 de cette solution au voisinage

(*) Séance du 14 juin 1954.

(1) R. Nordmann, O. Gauchery, J.-P. du Ruisseau, Y. Thomas et J. Nordmann (à paraître).

d'un angle d'une feuille de papier Whatman n° 1 de 40×40 cm et l'on réalise la chromatographie (technique ascendante) à température constante (24° C) en deux dimensions, les solvants successifs étant A : éthanol absolu (80 vol), ammoniaque 22° Bé (5 vol), eau (15 vol); B : propanol (50 vol), eucalyptol (50 vol), acide formique (20 vol) eau (quantité minima permettant l'obtention d'un trouble persistant ([2]). On révèle en pulvérisant une solution alcoolique de vert de bromocrésol ou d'indicateur universel de pH. Il est évident qu'il se produit, tant au cours de la concentration des éluats que de la chromatographie, des pertes pour les acides dont le point d'ébullition est bas. L'acide acétique disparaît ainsi totalement; les acides lactique et β-hydroxybutyrique sont retrouvés, mais avec pertes notables.



A : première dimension alcaline. — B : deuxième dimension acide.

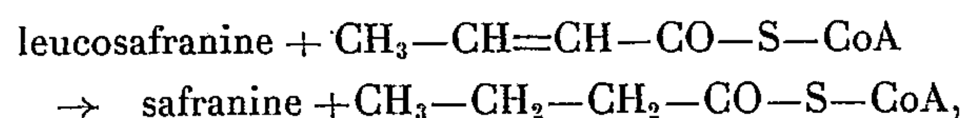
C. *Résultats*. — Après avoir déterminé individuellement, dans chacun des deux solvants, le Rf de 78 acides témoins que nous décrivons ailleurs ([1]), nous avons effectué des chromatogrammes en deux dimensions de mélanges de ces acides en y incorporant des ions PO_4^{---} et SO_4^{--} en quantités analogues à celles de l'urine. L'identification des spots des chromatogrammes urinaires a été réalisée d'une part par comparaison avec ces acides témoins, d'autre part à l'aide de diverses révélations différentielles ([1]). Plus de 300 chromatogrammes d'échantillons d'urine humaine ont été effectués jusqu'ici. Quatre des spots présents sur les chromatogrammes d'urine normale n'ont pu être identifiés. L'un d'eux (*fig.* 1, spot D) est vraisemblablement un acide phénolique : il donne avec la *p*-nitraniline diazotée, le réactif de Millon et le perchlorure de fer des colorations analogues à celles de l'acide *p*-hydroxybenzoïque, mais son Rf en phase alcaline est légèrement plus élevé. Les trois autres (A, B, C) ne sont pas

([2]) R. I. Cheftel, R. Munier et M. Macheboeuf, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 380.

révélés par les réactifs des phénols et ne donnent pas non plus les réactions des glucides, des phosphates et des purines; ils ne sont pas révélés par la ninhydrine, Le spot B donne avec le réactif d'Ehrlich une coloration jaune apparaissant lentement. Nous tentons actuellement d'isoler par chromatographie sur résine d'échange anionique et sur colonne de cellulose les acides formant ces spots encore inconnus, de façon à en obtenir une quantité suffisante pour une identification précise. *Nous avons établi par contre que l'on peut trouver dans les chromatogrammes d'urine normale* (*fig.* 1) *onze spots ayant le même Rf dans les solvants utilisés et les mêmes caractéristiques de révélations différentielles que les acides suivants :* 1, *Aconitique ;* 2, *α-cétoglutarique ;* 3, *Citrique ;* 4, *Glutarique ;* 5, *Glycolique ;* 6, *Hippurique ;* 7, *β-hydroxybutyrique ;* 8, *Lactique ;* 9, *Malique ;* 10, *Succinique ;* 11, *Tartrique.* Il faut signaler cependant que la séparation des spots lactique et β-hydroxybutyrique laisse à désirer. Le spot 12 correspond aux sulfates et phosphates.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le mécanisme de la formation des acides gras inférieurs chez les Clostridies.* II. *Éthylènehydrogénase. Activation du crotonate par l'adénosinetriphosphate et le coenzyme A.* Note de M. **Jekisiel Szulmajster**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans une Note précédente [1], nous avons démontré que, chez *Clostridium saccharobutyricum*, les premiers stades de la synthèse de l'acide butyrique sont les mêmes que ceux trouvés chez les animaux supérieurs. Dans la présente Note nous étudions, avec des extraits de *Cl. saccharobutyricum*, la transformation du crotonyl-CoA en butyryl-CoA.



$$\text{leucosafranine} + CH_3{-}CH{=}CH{-}CO{-}S{-}CoA \rightarrow \text{safranine} + CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}S{-}CoA,$$

Nous démontrons également que le crotonate n'est hydrogéné par ces extraits qu'après avoir été activé par l'adénosinetriphosphate (ATP) et le coenzyme A (CoA) en présence d'ions Mg^{++}, et essayons de donner une explication du mécanisme de cette réaction d'activation.

Extraits bactériens. — Les bactéries (*Cl. saccharobutyricum*) lavées et centrifugées sont broyées, en mélange avec de la neige carbonique, dans la presse de D. E. Hughes [2]. Le broyat est repris dans du KCl à 1 % et centrifugé à 13000 r.p.m. à froid. Le liquide surnageant est immédiatement lyophylisé. Cet extrait est conservé à — 15° dans des tubes scellés sous vide. Pour certaines expériences, l'extrait a été dialysé 5 h à + 2° contre du KCl à 1 %, contenant 0,01 % d'acide ascorbique.

(1) J. Szulmajster, B. Nisman et G. Cohen, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 164.

(2) *Brit. J. Exp. Path.*, 32, 1951, p. 97.

Éthylènehydrogénase. — Nous avons mis en évidence cet enzyme dans l'extrait en utilisant comme substrat l'analogue de W. Seubert et F. Lynen ([3]), le S-crotonyl-N-acétylthioétanolamine



$$CH_3-CH=CH-CO-S-CH_2-CH_2-NH-CO-CH_3$$

(mis à notre disposition par les auteurs). Cette substance peut remplacer dans de telles expériences, le crotonyl-CoA naturel. L'activité de l'enzyme est mesurée spectrophotométriquement, par la variation de l'absorption à 546 mμ, due à la recoloration de la leucosafranine (*fig* 1).

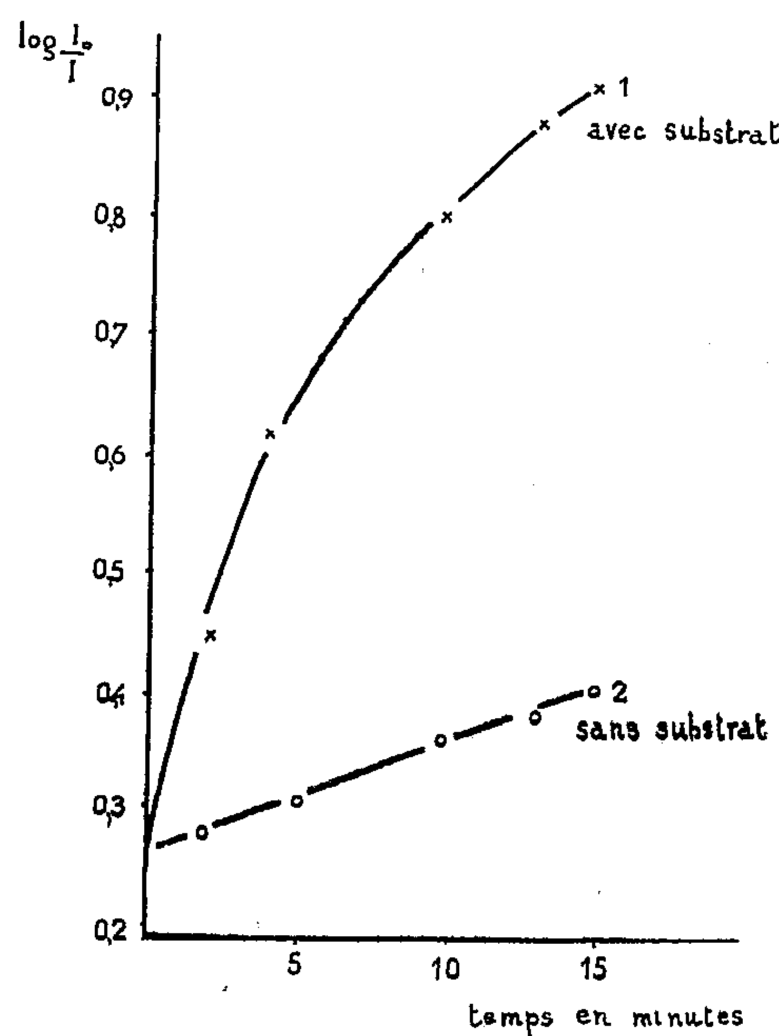


Fig. 1.

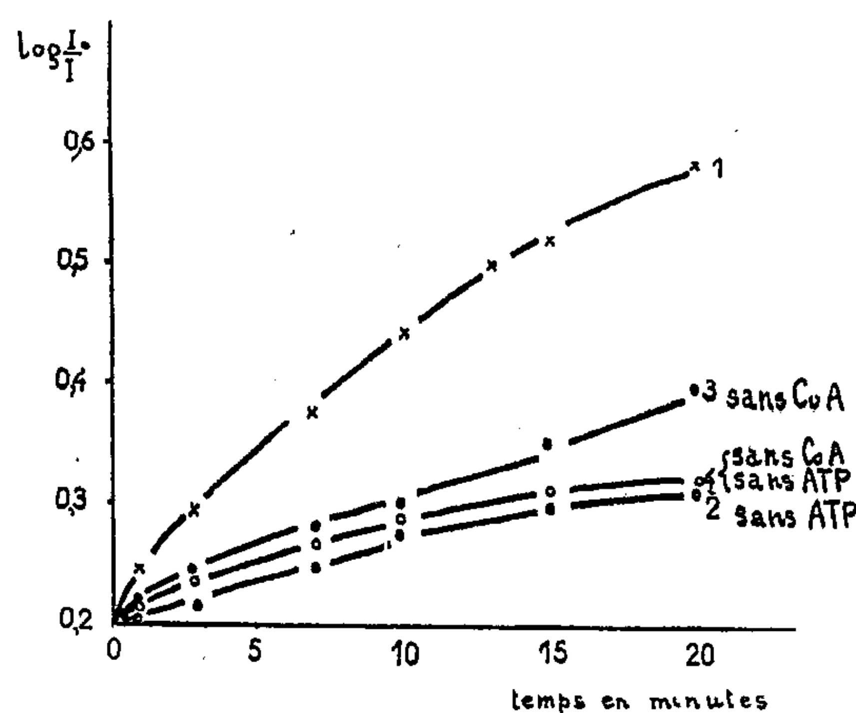


Fig. 2.

Fig. 1. — Test optique de l'éthylènehydrogénase. La cuve de Beckman contient : 0,2 cm³ d'extrait (1,6 mg de protéine); 0,8 μM de S-crotonyl-N acétyl-thioéthanolamine; 0,5 μM de leucosafranine T, dans 2,3 cm³ de tampon phosphate M/15, pH 7,1. Les lectures sont faites au spectrophotomètre Beckman à 546 m μ, à l'abri de l'air.

Fig. 2. — La cuve de Beckman contient : 0,2 cm³ d'extrait (1,6 de protéine); 10 μM de crotonate de Na; 0,1 μM de CoA; 4,5 μM d'ATP; 5 μM de glutathion; 0,5 μM de leucosafranine T dans 2,3 cm³ de tampon phosphate M/15, pH 7,1. Lectures à 546 m μ, à l'abri de l'air.

Activation du crotonate par ATP, CoA *et* Mg^{++}. — La figure 2 montre que l'on peut, dans le test précédent utiliser comme substrat le crotonate, à condition de compléter le système avec de l'ATP, du CoA et des ions Mg^{++}. L'estérification du crotonate est, d'autre part, mise en évidence par la formation d'hydroxamate correspondant (tableau I).

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2787.

TABLEAU I.

On a incubé 60 mn à 37°, 0,3 cm^3 d'extrait non dialysé (correspondant à 5 mg de protéine); 0,2 cm^3 d'ATP (5,6 μM); 0,1 cm^3 de CoA (environ 0,1 μM); 0,1 cm^3 de glutathion (5 μM); 0,1 cm^3 de crotonate de Na (20 μM); 0,05 cm^3 d'hydroxylamine pH 7,2 (50 μM) et 40 μM de FNa. Les chiffres sont exprimés en micromoles.

Expérience.	Hydroxamate formé.	P minéral libéré.	Pyrophosphate inorganique formé (*).	AMP formé (**).	$\frac{\text{P minéral}}{\text{hydroxamate}}$.	$\frac{\text{AMP}}{\text{hydroxamate}}$.
1..........	4,0	2,9	0	1,88	0,72	0,47
2..........	4,4	3,3	0	1,72	0,75	0,40

(*) Pyrophosphate dosé d'après A. Kornberg (4).
(**) AMP dosé d'après H. M. Kalckar (5).

Les expériences résumées dans le tableau I montrent que, même en présence de FNa (inhibant la pyrophosphatase), il y a libération de phosphore minéral au cours de la réaction, formation d'adénosine monophosphate et absence totale de pyrophosphate inorganique.

Ces résultats suggèrent que la synthèse du crotonyl-CoA serait couplée avec la formation d'orthophosphate.



$$\text{Crotonate} + \text{CoA} + \text{ATP} \rightarrow \text{Crotonyl-CoA} + \text{ADP} + \text{P}. \quad (a)$$



$$\text{ADP} \rightarrow \text{AMP} + \text{P}. \quad (b)$$

L'adénosine diphosphate formée dans la première réaction serait en partie dégradé en AMP et P minéral. Ceci expliquerait que le rapport P/hydroxamate soit plus élevé que le rapport AMP/hydroxamate.

MICROBIOLOGIE. — *Un facteur de croissance pour* Lactobacillus lactis *formé au cours du chauffage du lait à l'autoclave.* Note de MM. **Jean-Emmanuel Auclair** et **André Portmann**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le chauffage du lait à l'autoclave (120°, 20 mn) provoque l'apparition d'une substance qui stimule la croissance de *Lactobacillus lactis*. Ce facteur de croissance, dont l'effet stimulant est comparable à celui de l'adénine, semble se former par réaction entre le lactose et certains composés azotés du lait.

En étudiant la production d'acide lactique par *Lactobacillus lactis* O 37 dans du lait chauffé pendant 20 mn à des températures variant de 60 à 120°, nous avons observé que la production d'acide devenait beaucoup plus importante lorsque le lait avait été chauffé au-dessus de 100°. Cet accroissement d'activité présenté par le lactobacille dans le lait autoclavé n'est pas dû à la destruction

(4) *J. Biol. Chem.*, **182**, 1950, p. 779.
(5) *J. Biol. Chem.*, **167**, 1947, p. 445.

d'une substance antibactérienne analogue à la lacténine [1] mais à l'apparition d'une substance qui stimule la croissance de ce germe.

Pour étudier quantitativement l'effet stimulant de différentes préparations, la méthode suivante a été utilisée : des dilutions de l'échantillon à essayer sont préparées dans du lait chauffé à 90° où, malgré la destruction de la lacténine, le lactobacille ne croît que faiblement. En mesurant l'acidité développée après une incubation de 18 h dans ces dilutions successives ensemencées avec la souche de lactobacille O 37, on obtient une réponse graduée (pH en fonction de la dilution).

Par comparaison avec la courbe obtenue avec un échantillon standard de lait autoclavé, on peut évaluer la quantité de substance stimulante contenue dans l'échantillon à doser.

Quantité de substance stimulant la croissance de Lactobacillus lactis (O 37) *contenue dans différentes préparations.*

Un échantillon de lait chauffé à 120° pendant 20 mn contient, par définition, 100 unités de substance stimulante par millilitre.

Lait chauffé à 120° pendant 20 mn	100
» 120° » 40 »	175
» 135° » 20 »	600
Dialysat de lait autoclavé concentré au 1/10e du volume initial	900
Dialysat de lait cru, chauffé à 120° pendant 20 mn	140
Lait cru dialysé, puis chauffé à 120° pendant 20 mn	0
(Urée + lactose) chauffés à 120° pendant 20 mn	70–33
(Lait dialysé + lactose) chauffés à 120° pendant 20 mn	65–35
(Caséinate de sodium + lactose) chauffés à 120° pendant 20 mn.	40
Peptone 10 %	2 000
Adénine 0,01 %	100–85

Nous avons pu ainsi constater que la quantité de substance stimulante formée au cours du chauffage du lait augmente quand on accroît la température ou le temps de chauffage.

Il s'agit d'une substance dialysable : on peut en obtenir une préparation concentrée par dialyse de lait autoclavé contre de l'eau distillée et concentration sous vide du « dialysat » c'est-à-dire du liquide qui se trouve à l'extérieur de la membrane du dialyseur.

Si, au lieu de lait autoclavé, on dialyse contre de l'eau distillée du lait cru ou chauffé à 90° et que l'on concentre sous vide le « dialysat » ainsi obtenu, on constate que ce dernier ne présente pas d'activité stimulante. Mais si l'on chauffe ce dialysat à 120°, il acquiert une activité comparable à celle du lait normal autoclavé. Quant au lait dialysé (celui qui reste à l'intérieur du dialyseur), il ne possède aucune activité stimulante, ni avant ni après chauffage à 120°.

Il semble donc que le chauffage à 120° de la fraction dialysable du lait pro-

(1) J. E. Auclair et A. Hirsch, *J. Dairy Res.*, 20, 1953, p. 45.

voque l'apparition d'un facteur de croissance normalement absent du lait simplement chauffé à 90°.

En supposant que ce facteur de croissance ait pu se former par interaction du lactose avec certaines substances azotées non protéiques du lait, nous avons chauffé séparément en présence de lactose à 5 % (concentration du lactose dans le lait) divers acides aminés, de l'urée et de l'acide urique, à des concentrations semblables à celles que l'on trouve normalement dans le lait ([2]).

Seul le chauffage de l'urée en présence de lactose a provoqué l'apparition d'une substance stimulant l'activité du lactobacille.

Nous avons constaté d'autre part que, si l'on ajoute à du lait chauffé à 90° et dialysé du lactose à la concentration de 5 % et si l'on chauffe le mélange à l'autoclave, celui-ci possède après le chauffage un effet stimulant très net. Il en est de même si l'on chauffe une solution de caséinate de sodium préparée à partir de caséine isoélectrique (Difco) dialysée au préalable, en présence de lactose : on provoque ainsi l'apparition d'une substance qui est elle-même dialysable et qui augmente considérablement l'activité du lactobacille dans le lait chauffé à 90°.

Il est donc probable que l'effet stimulant du lait autoclavé provient de l'interaction du lactose et de certains composés azotés (protéiques et non protéiques) du lait au cours du chauffage à l'autoclave.

Parmi différentes substances (peptone, acides aminés, facteurs de croissance) connues pour activer la croissance des lactobacilles, nous avons recherché si certaines d'entre elles favorisant la croissance de la souche O 37 dans du lait chauffé à 90°, pourraient être responsables de ce phénomène. Seules la peptone et les bases puriques, et en particulier l'adénine, ont montré une activité comparable à celle du lait autoclavé.

D'autre part l'examen des courbes obtenues en mesurant les effets stimulants du lait autoclavé et de l'adénine montre que ces effets sont additifs. Il est donc possible qu'il y ait une relation entre l'action des bases puriques et celle des substances formées au cours du chauffage du lait à l'autoclave.

CHIMIE MICROBIENNE. — *Signification générale des substances lytiques non reproductibles en série accompagnant la production des bactériophages.* Note (*) de MM. **Jacques Panijel** et **Joseph Huppert**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons montré dans nos précédentes Notes ([1]) que lors de l'infection de *E. Coli* Fb par le phage Fcz, le milieu de culture (milieu 70) s'enri-

([2]) K. M. Shahani et H. H. Sommer, *J. Dairy Sc.*, 34, 1951, p. 1010.

(*) Séance du 9 juin 1954.

([1]) J. Panijel, et J. Huppert, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 745 et 1452.

chissait progressivement en une substance caractéristique capable de provoquer la lyse des bactéries vivantes ou tuées par des moyens appropriés, c'est-à-dire par des méthodes préservant l'intégrité des mécanismes d'autolyse bactérienne.

1. Nous avons été amenés à nous demander si les surnageants de lyse par des phages autres que Fcz, et notamment les phages de la série T, débarrassés de leurs débris bactériens par centrifugation et non par filtration, ne manifestaient pas une activité analogue qui, en raison de la facilité avec laquelle la substance responsable s'adsorbe sur les parois inertes (verre, porcelaine des bougies Chamberland, etc.) aurait pu jusque-là échapper aux investigations.

Les résultats ont été conformes à ces prévisions et nous avons pu montrer que des lysats titrant de 5.10^8 à 5.10^9 phages/cm³ dosés selon notre méthode habituelle ([2]) présentent une activité lytique nette, tandis que des lysats de même titre, préparés par filtration, n'ont qu'une activité extrêmement faible ou le plus souvent nulle. Il en est de même pour le phage tempéré λ, préparé soit par lyse induite de *E. Coli* K 12, soit par infection de *E. Coli* K 12S.

2. On peut se demander si la libération de ces substances est continue, c'est-à-dire s'effectue pendant toute la durée de l'infection ou si elle ne procède pas par sauts successifs correspondant aux périodes de lyse bactérienne. Le tableau ci-dessous qui concerne Fcz montre bien que c'est au moment de la lyse bactérienne et en même temps que les phages sont libérés dans le milieu, que celui-ci s'enrichit également en substance lytique.

Temps (mn).	Nombre de bactéries par centimètre cube.	Nombre de bactéries infectées par centimètre cube.	Titre en phage libre du surnageant par centimètre cube.	Pouvoir lytique du surnageant (*) (%).
0	2.10^8	–	1.10^7	0
5	–	7.10^6	2.10^6	0
15	–	–	1.10^5	0
30	–	–	3.10^7	0
45	–	–	$1,4.10^9$	35

(*) % de lyse de 1 cm³ d'une suspension de poudre acétonique de *E. Coli* Fb à 8.10^8 bact./cm³ par 0,1 cm³ de surnageant.

3. La production de la substance passe donc par une phase de latence analogue à celle du phage; aussi importait-il d'étudier dans quelles conditions s'effectue sa synthèse intrabactérienne. La substance agissant en relation avec les enzymes d'autolyse propres de la bactérie, on pouvait penser que la réduction en poudre acétonique, qui préserve ces derniers, pourrait également laisser intacte la substance en voie de synthèse au

([2]) J. Huppert et J. Panijel, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1168.

sein de la cellule bactérienne. C'est ce que l'expérience vérifie. Des cultures bactériennes (*E. Coli* B ou *E. Coli* Fb) en croissance exponentielle reçoivent un nombre de phages suffisant pour infecter toutes les bactéries présentes (multiplicité 5) : à différents temps entre le temps d'infection (temps 0) et le temps de la première « burst size » (variable selon le phage) des aliquots sont prélevés, congelés, centrifugés et réduits en poudres acétoniques. Ces poudres acétoniques mises en suspension en milieu 70 glycériné, subissent une autolyse plus ou moins rapide. Ces autolysats, débarrassés des débris bactériens par centrifugation, sont ensuite testés pour leur activité lytique par la méthode habituelle. Les résultats sont les suivants : dans le cas de *E. Coli* B infecté par T 3 à 30° (temps de latence = 21′) l'activité lytique apparaît dans l'autolysat de la poudre acétonique des bactéries prélevées à la 8e minute de l'infection et augmente progressivement jusqu'à la lyse bactérienne. Pour les bactéries infectées par T 4 à 37° (temps de latence = 24′), c'est entre la 10e et la 18e minute que l'activité apparaît. On peut vérifier au surplus que ni les poudres acétoniques, ni les autolysats actifs ne contiennent de phage.

4. Il semble donc d'après ces expériences que la synthèse de la substance lors de l'infection par divers phages virulents, accompagne, ou du moins ne précède que de peu, l'apparition du premier phage intrabactérien Nous nous réservons de préciser ultérieurement ce point.

En revanche, une étude identique, effectuée avec la bactérie lysogène *E. Coli* K 12, dont les échantillons sont prélevés à des temps variables après induction par rayonnement ultraviolet (effet Lwoff), nous a montré que, dans ce cas, la synthèse de la substance débute à 37° entre la 33e et la 36e minute alors que le premier phage infectieux apparaît seulement à la 50e minute. Toutes choses égales d'ailleurs, nous n'avons jamais pu mettre en évidence une telle substance après irradiation ultraviolette soit de bactéries non lysogènes (*E. Coli* B, *E. Coli* Fb), soit de bactéries lysogènes non inductibles (*E. Coli* Lisbonne). On peut se demander si le fait que l'apparition de la substance, chez *E. Coli* K 12 irradié, précède nettement le premier phage infectieux, ne constitue pas un événement lié à l'inductibilité de certains systèmes lysogènes.

En conclusion, les faits rapportés dans cette Note montrent que la synthèse, au cours des processus de multiplication phagique, de substances non reproductibles en série, capables de déclencher la lyse bactérienne, présente un caractère général; il est cependant trop tôt pour se prononcer sur le rôle précis que joueraient de telles substances dans le mécanisme de la synthèse des bactériophages et dans le comportement des complexes bactéries-bactériophages.

A 16 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Muséum national d'histoire naturelle, la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union internationale pour la protection de la nature** qui se tiendra à Copenhague, du 25 août au 3 septembre 1954, est ainsi composée :

M. **Roger Heim**, Membre de l'Académie, Président de la délégation et MM. **François Merveilleux du Vignaux**, **Jacques Berlioz**, **Clément Bressou**, **François Bourlière**, **Gustave-Henri Lestel**, **Jean Lhoste**, **Jean-Jacques Petter**, **Robert-Daniel Etchecopar**.

La séance est levée à 16 h 55 m.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 JUIN 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Gaston Dupouy** signale à l'Académie la présence de M. **Satyendranath Bose**, Professeur à l'Université de Calcutta, Membre du Conseil de la Recherche scientifique et industrielle de l'Inde. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

GÉOMÉTRIE DES ENSEMBLES. — *Les points inflexionnels.*
Note de M. **Arnaud Denjoy**.

L'auteur définit les points inflexionnels d'un continu ou d'un ensemble parfait dans un plan. Leur ensemble est un $F_{\sigma\delta\sigma}$. L'extension dans les espaces cartésiens à plus de deux dimensions serait facile. Il est vraisemblable que l'ensemble des directions inflexionnelles a une mesure linéaire nulle.

Dans le plan U_2 soit Γ un continu (ou même un ensemble parfait quelconque). Nous donnerons le nom de « figure de recouvrement » de Γ en un de ses points M à un continu $f(\rho)=f(M, \rho)$ ainsi caractérisé : 1° $f(\rho)$ est fermé et contenu dans le cercle (fermé) $c(M, \rho)$ de centre M, de rayon ρ et dont nous désignons par $\gamma(M, \rho)$ la circonférence; 2° $f(\rho)$ est symétrique par rapport à M et est formé de deux continus φ, φ' symétriques par rapport à M et n'ayant que M en commun; φ (et aussi φ') est la réunion d'une région (ouvert connexe) et de sa frontière; 3° la frontière de $f(\rho)$ contient un diamètre A'MA de $c(M, \rho)$; φ, φ' se trouvent en totalité d'un même côté respectivement de MA, MA'; selon que ce côté est le positif ou le négatif, on distingue les $f(\rho)$ en $f^+(\rho)$ et $f^-(\rho)$; 4° $f(M, \rho)$ contient la totalité de l'ensemble $c(M, \rho)$. Γ formé des points de Γ non extérieurs à $c(M, \rho)$.

Toute figure limite d'une suite de figures de recouvrement égales $f(M_n, \rho)$ est une figure de recouvrement $f(M, \rho)$ égale aux précédentes, M étant la limite des M_n. Donc, *les points* M *où il existe une figure de recouvrement égale à une figure donnée* $f(\rho)$ *forment un ensemble fermé.*

Les figures f dont nous nous servirons seront telles que, si P est un point de φ (de φ') situé à la distance r de M, le prolongement du rayon MP de P jusqu'à $\gamma(M, \rho)$ et aussi l'arc de $\gamma(M, r)$ compris entre P et MA (et MA') sont dans φ (dans φ').

Dès lors l'ensemble commun à une famille $f_i(M, \rho)$ de figures de recouvrement de Γ, de même rayon ρ, de même sens, relativement à un même point M de Γ, est une figure de recouvrement $f(M, \rho)$ de même nature. La base A'MA de f est la borne stricte, du côté ayant le signe commun aux f_i, des bases $A'_i MA_i$ des diverses f_i; A'MA est commun à tous les f_i, et tout diamètre de $c(M, \rho)$ jouissant de la même propriété est au-delà (dans le sens considéré) de A'MA, s'il en est distinct.

La figure de recouvrement élémentaire sera la *pale* (double) formée de deux secteurs du cercle $c(M, \rho)$ limités par la base A'MA et par un autre diamètre B'MB de $c(M, \rho)$. Si θ est l'ouverture de la pale, nous la désignons par $p(M, \theta, \rho)$. Sa base reste encore à définir. Nous supposerons $\theta < \pi/6$; $p(M, \rho)$ désignera toute pale d'ouverture $\pi/6$ et de rayon ρ, de centre M. Nous distinguons les pales en p^+ et p^-.

Soit $e(\rho)$ l'ensemble des points N de Γ admettant une pale de recouvrement $p(N, \rho)$; $e(\rho)$ est fermé. Quel que soit M dans $e(\rho)$, il est impossible que deux points de $e(\rho)$. $c(M, \rho) = e(M, \rho)$ se projettent orthogonalement sur la base A'MA de $p(M, \rho)$ en un même point. Choisissons cette base de façon que $p(M, \rho)$ ait un signe invariable. Prenons A'MA pour axe des x, avec M pour origine. Soit $\eta(M, \rho)$ la projection de $e(M, \rho)$ sur A'MA, (x, y) les coordonnées orthogonales d'un point variable de $e(M, \rho)$; y/x a le signe de $p(M, \rho)$ et $|y' - y| < 2|x' - x|$, x décrivant $\eta(M, \rho)$. En complétant η par ses contigus sur lesquels on fait varier y linéairement, on voit que, quel que soit $\rho > 0$, *$e(\rho)$ est situé sur un nombre fini de courbes de longueur finie.*

Il peut se faire que l'un des deux secteurs composant la pale de recouvrement $p(M, \rho)$ ne contienne aucun point de Γ; M est alors un *sommet* de Γ. Les sommets sont *dénombrables.*

Au point M de Γ considérons les droites indéfinies limites de droites indéfinies MM', quand le point M' de Γ tend vers M. Ces droites forment le contingent (le faisceau dérivé) de Γ complété par symétrie par rapport à M. Soit $\pi - \omega$ le plus grand angle contigu à ce faisceau total H(M). Pour que Γ admette en M une pale de recouvrement $p(M, \theta, \tau)$ d'ouverture donnée θ et de rayon existant $\tau > 0$ (le sens de la pale étant indifférent), la condition $\omega(M) \leqq \theta$ est nécessaire et $\omega(M) < \theta$ suffisante.

Pour que Γ ait au point M une tangente bilatérale (ou un point de rebroussement) il faut et il suffit que, si petit que soit $\theta (> 0)$, il existe une pale de recouvrement $p(M, \theta, \tau)$.

Nous disons que M est un *point inflexionnel* de Γ si Γ possède au point M une tangente bilatérale T'MT (MT et MT' appartiennent tous deux au faisceau dérivé) et si cette tangente porte la base A'MA d'une pale de recouvrement $p(M, \rho)$ pour une valeur appropriée de ρ. Cette pale sera dite *normale*

relativement au point inflexionnel M. Le point inflexionnel sera dit *positif* ou *négatif* en même temps que sa pale normale.

Aux points inflexionnels s'ajoutent ci-après les points de *rebroussement spéciaux* (dénombrables) I que leur tangente (unilatérale) ne traverse ni en I ni au voisinage de I.

Pour $\theta < \pi/6$ et $\tau < \rho$, nous désignons par $g(M, \rho, \theta, \tau)$ une figure ainsi obtenue : $p(M, \rho)$ et $p(M, \theta, \tau)$ étant de même sens et de bases portées par la même droite, g coïncide avec $p(M, \rho)$ pour $\tau \leqq r \leqq \rho$ et avec $p(M, \theta, \tau)$ pour $0 \leqq r < \tau$. C'est une figure du type précisé plus haut. Les g se distinguent en g^+ et g^-.

Nous ferons varier les ρ, θ, τ sur des suites ρ_n, θ_s, τ_m décroissant à zéro. On supposera $\theta_0 = \pi/6$ $(s \geqq 1)$, $\tau_m = \rho_{m+1}$, $\rho \geqq \rho_m$.

Soit $E^+(\rho, \theta, \tau)$ l'ensemble fermé composé des M admettant pour figure de recouvrement une $g^+(M, \rho, \theta, \tau)$; Γ admet une pale de recouvrement $p^+(M, \rho)$ et une autre, de même base (prolongée), $p^+(M, \theta, \tau)$; ρ et θ *étant invariables*, $E^+(\rho, \theta, \tau)$ croît (ne décroît pas) quand τ décroît. Soit $E^+(\rho, \theta)$ l'ensemble réunissant tous les $E^+(\rho, \theta, \tau)$; $E^+(\rho, \theta) = \sum_m E^+(\rho, \theta, \tau_m)$ est un F_σ. C'est l'ensemble des points N de Γ où : 1° il existe une pale de recouvrement $p^+(N, \rho)$; 2° le faisceau H(N) s'écarte d'au plus θ de la base de $p^+(N, \rho)$ et il est du côté positif (non négatif) de cette base [*a fortiori* $\omega(N) \leqq \theta$].

Laissant ρ *invariable*, faisons décroître θ à zéro; $E^+(\rho, \theta)$ ne croît pas. L'ensemble commun aux $E^+(\rho, \theta)$ soit $E^+(\rho) = \prod_s E^+(\rho, \theta_s)$ est un $F_{\sigma\delta}$. Je dis que $E^+(\rho)$ *est l'ensemble des points inflexionnels* (ou de rebroussement spéciaux) de Γ *admettant une pale de recouvrement normale* $p^+(M, \rho)$.

En effet, si M est dans $E^+(\rho)$, M est dans $E^+(\rho, \theta_s)$ quel que soit s. Donc $\omega(M) \leqq \theta_s$ et $\omega(M) = 0$; Γ possède une tangente T′MT au point M (unilatérale si M est un rebroussement). D'autre part, cette tangente est toujours du côté positif (sauf coïncidence), et à une distance angulaire inférieure à θ_s, de la base d'une $p^+(M, \rho)$. Il suit de là que la pale $p^+(M, \rho)$ ayant pour base T′MT est une figure de recouvrement de Γ.

Réciproquement, tout point inflexionnel (ou de rebroussement spécial) de Γ admettant une pale de recouvrement normale $p^+(M, \rho)$ est évidemment dans $E^+(\rho)$.

L'ensemble $E^+(\rho)$ croît (ne décroît pas) *quand* ρ *décroît*. Donc *l'ensemble des points inflexionnels* (ou de rebroussement spéciaux) *positifs*, soit $E^+ = \sum_n E^+(\rho_n)$, *est un* $F_{\sigma\delta\sigma}$. *Il en est de même* de l'ensemble E^- des points négatifs, donc *de la réunion de tous*, soit $E = E^+ + E^-$.

Exemple. — Soit C la courbe décrite par $J(x, y)$, si $y=f(x)$, $f''(x)$ étant continu positif. Soit JT la tangente positive à C, t un scalaire fonction croissante continue de x et Γ la courbe décrite par $M = J + t\, dJ/dx$; JT traverse Γ au point M; JT sera tangente inflexionnelle au point M moyennant $dt/dx = \infty$. L'ensemble des x correspondants est dans le cas le plus général un $F_{\sigma\delta}$, ρ étant ici infini.

$\mu(x, h, h') = \min[t(x+\lambda) - t(x)]/\lambda$ pour $0 < h' < |\lambda| < h$ est continu en x, décroissant en h'; $\mu(x, h) = \lim_{h'=0} \mu(x, h, h')$ est semi-continu en x. L'ensemble $E(A, h)$ où $\mu(x, h) \geqq A$ est fermé et croissant en h. L'ensemble $E(A) = \Sigma E(A, h)$ est un F_σ. L'ensemble où les dérivés inférieurs de $t(x)$ valent au moins A contient $E(A)$ et est inclus dans $E(A-\varepsilon)$ si $\varepsilon > 0$; $E(A)$ décroît quand A croît. $\Pi E(A)$ est un $F_{\sigma\delta}$; c'est l'ensemble $dt/dx = +\infty$.

L'ensemble des points d'inflexion de Γ est $E^+(\infty)$. Les x correspondants forment un ensemble de mesure nulle. Il en est de même des directions des tangentes inflexionnelles.

Si Γ est une courbe décrite par M, douée d'une tangente faisant l'angle α avec une direction fixe, si $d\alpha/ds$ existe en chaque point, aux points d'inflexion : $d\alpha/ds = 0$. *L'ensemble des α correspondants à la mesure zéro.*

Il est vraisemblable que cette dernière conséquence est générale.

Dans l'espace à trois dimensions on peut définir des points inflexionnels en remplaçant la pale $p(M, \rho)$ par des fragments de sphères $c(M, \rho)$ limités par des trièdres de sommet M, d'arêtes doublement indéfinies, de faces infiniment petites, l'une des arêtes et le plan de l'une des faces jouant le rôle de bases. On peut songer à des extensions analogues dans tout ensemble cartésien. L'ensemble des points inflexionnels où $\rho > \varepsilon > 0$ a une longueur finie. Il serait important de montrer que l'ensemble des directions inflexionnelles a toujours la mesure linéaire zéro.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres infrarouges d'absorption des composés* $(COCs)_2$. Note (*) de MM. **Ralph Setton**, **Jean Lecomte** et **Louis Hackspill**.

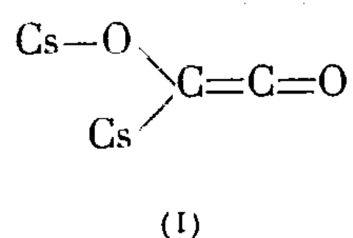
L'interprétation du spectre d'absorption des deux isomères $(COCs)_2$ conduit à confirmer les conclusions fournies par les réactions chimiques quant à la structure des deux composés. Les valeurs des nombres d'ondes montrent que les doubles liaisons sont « diminuées », et les liaisons simples « renforcées ».

Dans une Note précédente [1], l'un de nous a montré que deux composés peuvent se former, lorsque l'oxyde de carbone réagit sur le cæsium, pour donner soit un composé bleu (I), obtenu lorsque le CO est très pur, soit un composé jaune (II), qui se forme lorsque le CO contient des traces d'oxygène ou bien lorsque l'on met la forme (I) en présence d'oxygène.

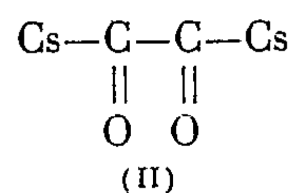
(*) Séance du 21 juin 1954.

(1) R. Setton, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2323.

Afin de vérifier ces structures, qui avaient été établies d'après les propriétés chimiques des deux composés, leurs spectres d'absorption dans l'infrarouge ont été déterminés. La préparation des échantillons à soumettre à l'analyse spectrale est rendue très difficile du fait de la très grande affinité des deux composés et du cæsium lui-même pour l'oxygène et la vapeur d'eau.



(I)



(II)

Technique expérimentale. — L'un de nous a donc mis au point un appareil permettant d'effectuer les opérations suivantes :

a. de distiller sous vide une mince couche de cæsium métallique sur une plaque de sel gemme d'environ 17 × 12 × 5 mm;

b. de faire réagir de l'oxyde de carbone avec le métal, de manière à obtenir ainsi une faible épaisseur de composé sur la plaque de sel gemme;

c. de recouvrir ensuite la préparation d'une deuxième lamelle de sel gemme servant de couvre-objet;

d. d'immerger l'ensemble dans un bain de cire fondue, afin de sceller ensemble les bords des deux plaques, sans toutefois en recouvrir les faces par où doit passer le rayon infrarouge;

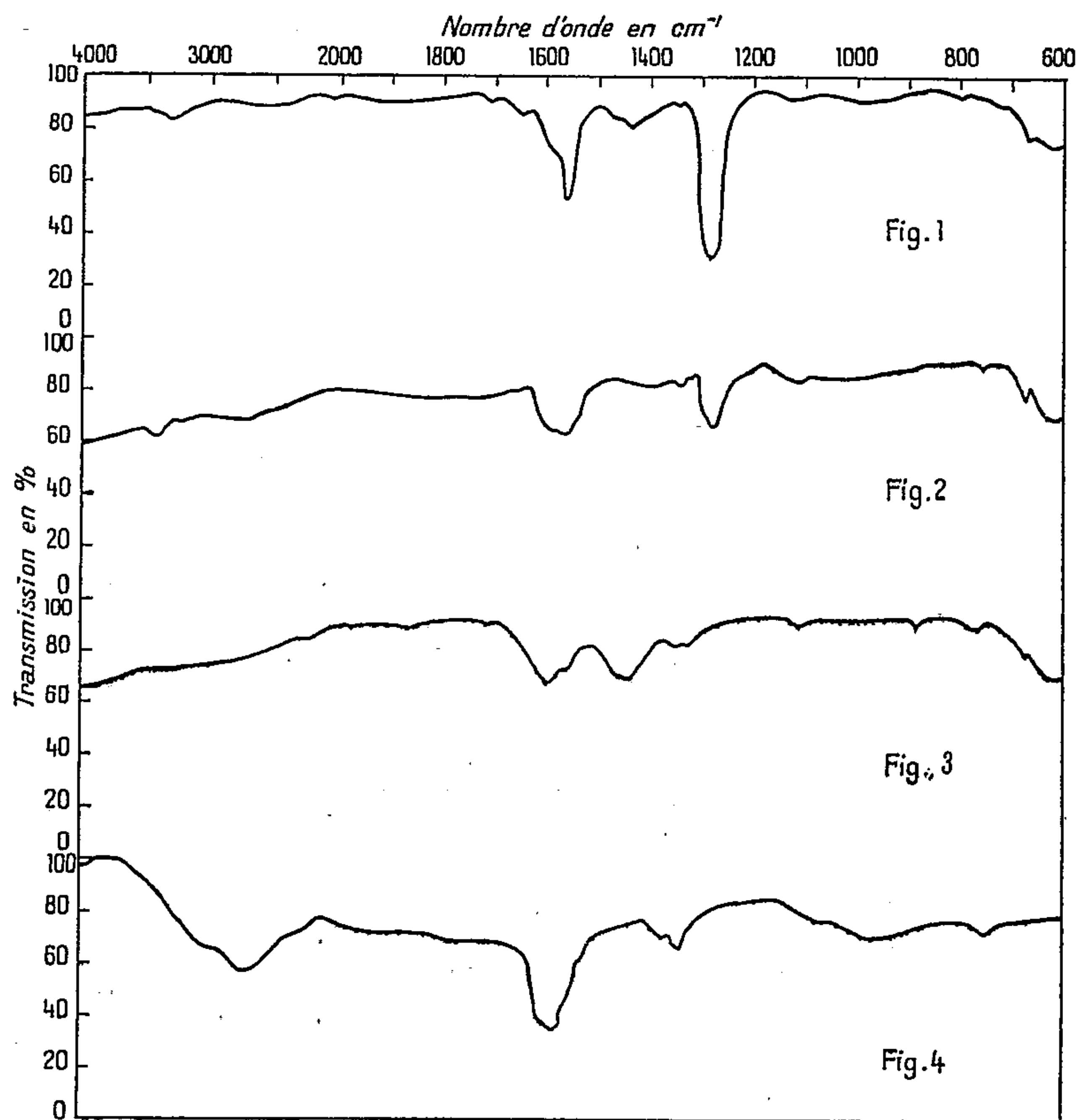
e. de sortir l'ensemble des deux plaques du bain.

L'appareil, dont les détails seront publiés ailleurs, comprend entre autres un moteur électrique de 12 W, très fortement démultiplié, à deux sens de rotation, travaillant sous vide.

Les courbes enregistrées avec un Perkin-Elmer 21, muni d'un prisme en chlorure de sodium, sont représentées dans les figures 1 à 4.

Interprétations des résultats. — Les spectres de métaux carbonyle (nickel, fer, etc.), obtenus par d'autres auteurs, indiquent la présence de bandes très fortes dans la région de 2 000 à 2 200 cm^{-1} et parfois entre 1 800 et 1 850 cm^{-1}. Elles sont, on le sait, caractéristiques respectivement de triples liaisons C≡O et de doubles liaisons C=O. Nous ne trouvons absolument rien d'analogue dans les courbes reproduites ici. C'est donc que les liaisons entre le carbone et l'oxygène appartiennent, avec ces composés du cæsium, à d'autres types, dont ne rendent pas compte les formules chimiques. Une comparaison utile peut se faire avec les spectres infrarouges du groupement carboxyle ionisé, dans des sels métalliques d'acides organiques, étudiés systématiquement par l'un de nous en collaboration avec M. Cl. Duval. Il n'existe alors plus une « simple » liaison C—O, ni une « double » liaison C=O, mais une résonance produisant deux liaisons égales, comprises chacune entre une simple et une double liaison. Elles se traduisent par deux bandes généralement comprises entre 1 350

et 1550 cm^{-1}, qui correspondent aux vibrations de valence du groupement triatomique angulaire COO, sa vibration de déformation se plaçant dans la région 800-900 cm^{-1}.



Absorption des composés $(CO\,Cs)_2$ dans l'infrarouge.

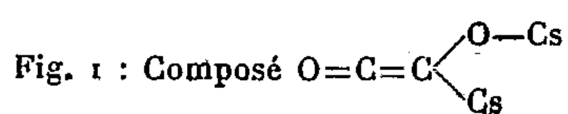
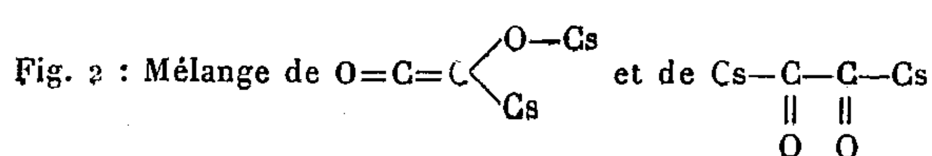
Fig. 1 : Composé 

Fig. 2 : Mélange de 

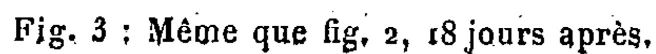
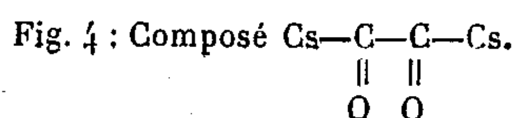

Fig. 3 : Même que fig. 2, 18 jours après.

Fig. 4 : Composé 

L'existence dans la figure 1, de deux maxima assez forts vers 1560 et 1585 cm^{-1}, signifierait alors que les liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène, marquées C = C et C = O dans la formule (I) sont, en réalité, inférieures à une « double liaison ». Par contre, la bande forte de 1275 cm^{-1}, que l'on peut, en première approximation, attribuer à la « simple » liaison C — O, se trouve à un nombre d'ondes un peu plus grand que celui qui s'observe, par exemple, avec les esters d'acides organiques, ce qui signifierait, pour le composé du cæsium, un renforcement de cette « simple liaison ».

La figure 4, qui se rapporte à la formule (II), présente trois bandes à 1345, 1380 et 1590 cm^{-1} qui correspondent, avec des déplacements, à celles que nous venons d'observer pour la formule (I). Ces déplacements, indiquent que les liaisons entre les atomes se sont modifiées. Probablement le premier et le dernier maximum se rapportent aux vibrations de valence des deux groupements carbone-oxygène, une fois en phase et une fois en opposition de phase : leur position rappelle celle que l'on rencontre avec le carboxyle ionisé : il s'agit donc probablement aussi d'une liaison intermédiaire entre une simple et une double liaison. On remarquera que la bande de 1275 cm^{-1} de la figure 1, et attribuée à une simple liaison C — O renforcée, s'est déplacée vers de plus grands nombres d'ondes, indiquant une augmentation de la liaison carbone-oxygène.

Pour le mélange des deux formes (I) et (II), la figure 2 permet de reconnaître la forme (I) avec les maxima de 1275, 1560 et 1585 cm^{-1}, mais l'intensité relative de ces derniers se trouve modifiée, et nous rencontrons de nouvelles bandes faibles vers 1340 et 1390 cm^{-1}, dont nous reparlerons ci-après.

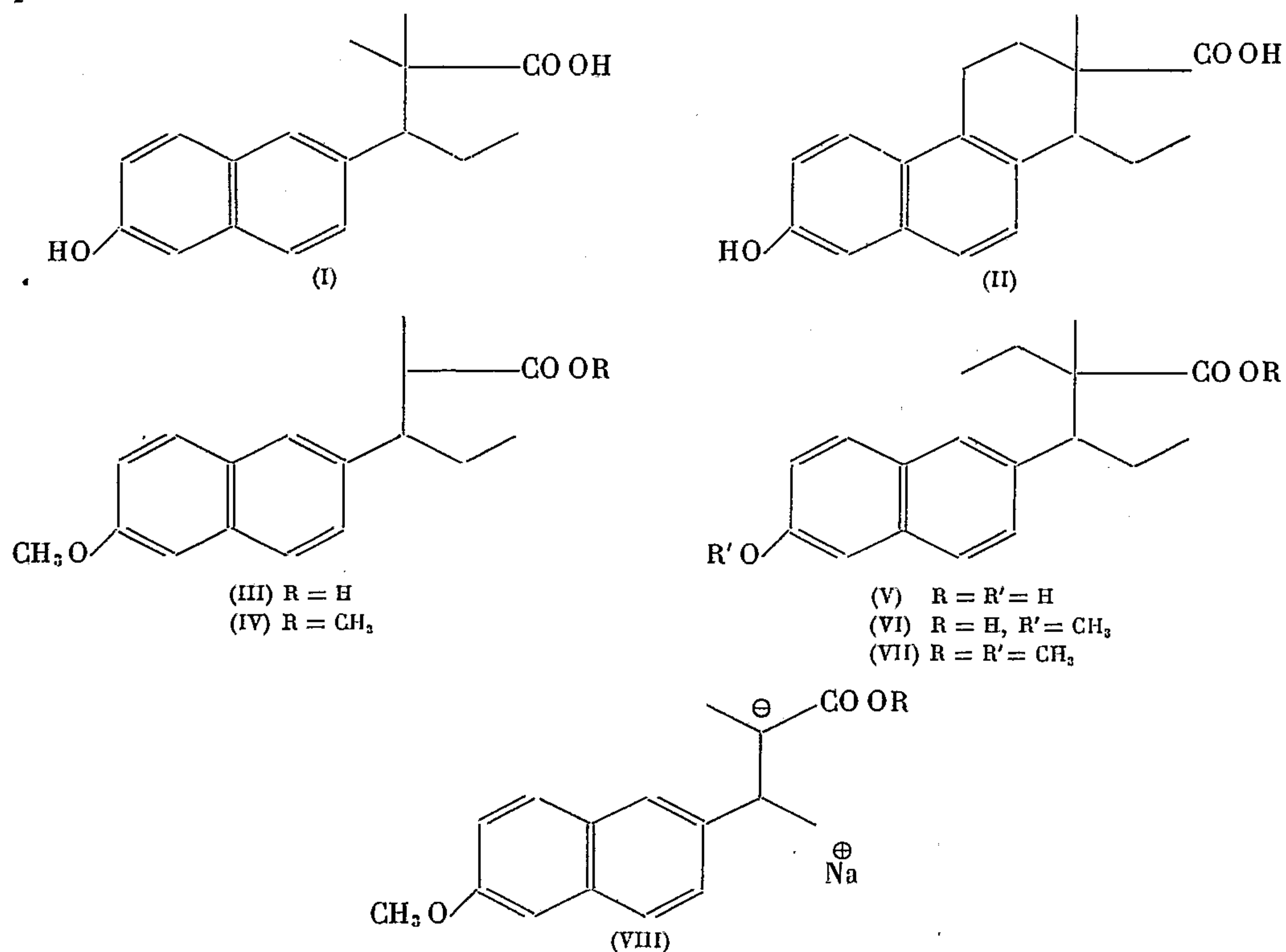
L'échantillon, correspondant à la figure 1, a été conservé pendant 18 jours dans un dessicateur et sa coloration indique nettement que le scellement de la cuve l'a préservé de l'action de l'air. La figure 3 correspond au nouvel enregistrement du spectre. On remarque qu'il représente une étape intermédiaire entre les spectres 1 et 4 correspondant aux deux formules limites (I) et (II). D'une part, les bandes moyennes à 1335 et 1355 cm^{-1} annoncent celles de 1345 et 1380 cm^{-1} de la forme (II), celle de 1275 cm^{-1} de la forme (I) ayant disparu. D'autre part, le maximum vers 1600 cm^{-1}, très bien marqué, correspond sensiblement à celui de 1590 cm^{-1}, également fort dans la forme (II), alors que la bande moyenne de la forme (I) vers 1560 cm^{-1} a diminué en intensité. On observe, en plus, des maxima d'intensité moyenne vers 1440 et 1465 cm^{-1}. Nous pensons qu'ils peuvent être produits, comme les maxima de 1340 et 1390 cm^{-1} à des formes intermédiaires entre (I) et (II) présentant des liaisons entre atomes un peu différentes de celles que l'on trouverait avec (I) et (II).

Le reste des quatre spectres n'apporte pas de conclusions particulièrement importantes pour la structure : les bandes entre 750 et 850 cm^{-1} qui n'existent pas dans tous les spectres, se rattachent à des vibrations de déformation de la liaison carbone-oxygène, et elles occupent des positions analogues à celles que l'on rencontre avec le groupement carboxyle ionisé. La bande moyenne, correspondant au nombre d'ondes le plus bas, vers 620 cm^{-1}, semble caractériser, pour la forme (I), la liaison oxygène-cæsium. Rappelons que l'un de nous a pu, à propos des acétyl-acétonates métalliques, montrer que la seule forme stable (énolique) conduisait à des liaisons oxygène métal, dont les bandes se plaçaient dans la région 550-680 cm^{-1}.

CHIMIE ENDOCRINIENNE. — *Modèles ouverts des acides* bis-*déhydrodoisynoliques*. Note de MM. **Robert Courrier, Alain Horeau, Jean Jacques** et **Robert Gay.**

Nous avons depuis plusieurs années ([1]) poursuivi l'étude d'une nouvelle série d'acides œstrogènes dont le représentant le plus actif est l'acide α.α-diméthyl β-éthyl allénolique (I) ou acide α.α-diméthyl β-(hydroxy-6 naphtyl-2) valérianique. Nous avons attiré l'attention sur la ressemblance structurale de celui-ci avec l'équilénine ou, mieux encore, avec l'acide *bis*-déhydrodoisynolique (II) ([2]). Il était en fait possible d'imiter plus rigoureusement le modèle naturel en synthétisant l'acide α-méthyl α-éthyl β-(hydroxy-6 naphtyl-2) valérianique (V) qui possède le même nombre de carbones que l'œstrone, et qui n'avait pu être obtenu jusqu'ici. Ce corps peut exister sous deux formes diastéréoisomères puisque la molécule comporte deux carbones asymétriques.

Aucune des méthodes décrites jusqu'ici ([3]) pour la préparation des acides de la série allénolique ne nous a donné de résultats satisfaisants. Nous avons pu cependant, par une voie détournée, atteindre notre but : tel est l'objet de la présente Note.



([1]) R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, *C. R., Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 159.
([2]) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1948, p. 707.
([3]) J. Jacques et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1948, p. 711.

Un nouveau procédé d'accès aux acides α-alcoyl α-méthyl β-(méthoxy-6 naphtyl-2) valérianiques consiste à utiliser l'ester monométhylé (IV) et à le traiter, en solution éthérée et sous atmosphère d'azote, successivement par le triphényl méthyl sodium puis par un halogènure d'alcoyle. L'acide (III) existe sous deux formes diastéréoisomères que nous avons précédemment décrites : l'une (III *a*) fondant à 108-109° et l'autre, beaucoup plus abondante (III *b*) fondant à 134°. Nous avons tout d'abord vérifié que le mélange des esters méthyliques correspondants conduit, par l'emploi de l'iodure de méthyle, à un acide unique connu : l'acide α.α-diméthyl β-(méthoxy-6 naphtyl-2) valérianique F 140°. L'éthylation au moyen de l'iodure d'éthyle fournit toujours un mélange des acides isomères (VI), même si l'on part d'un des esters méthyliques pur, par exemple de (IV*b*) F 48,5° ($C_{18}H_{22}O_3$, calculé % C 75,5; H 7,7; trouvé % C 75,5 ; H 7,6). Il se forme en effet par action du triphényl méthyl sodium un dérivé sodé unique (VIII) ne possédant plus qu'un centre d'asymétrie, et dont l'hydrolyse ou l'alcoylation (à l'exclusion de la méthylation) fournit un mélange de diastéréoisomères par suite de la reconstitution d'un deuxième carbone asymétrique. Le mélange des esters (VII *a*) et (VII *b*) est saponifié pour en séparer le triphénylméthane par ébullition pendant une quinzaine d'heures avec la soude et le méthoxy-éthanol. Ces conditions sévères de saponification sont ici nécessaires, contrairement à ce que l'on observe dans le cas des esters α.α-diméthylés. Le mélange des acides obtenus est réestérifié par le diazométhane, puis soumis à une séparation chromatographique sur alumine. L'hexane élue l'ester (VII *a*) qui, après recristallisation, fond à 81-82,5° ($C_{22}H_{26}O_3$, calculé % C 76,4; H 8,3; trouvé % C 76,3; H 8,6); le cyclohexane élue l'isomère (VII *b*) F 80-82° (trouvé % C 76,1; H 8,3). A partir de 3 g de mélange de ces esters, on peut isoler 0,280 g de (VII *a*) et 0,955 g de (VII *b*). Le mélange de ces deux corps fond au dessous de 60°.

A ces esters correspondent les acides (VI *a*) F 170,5° ($C_{15}H_{24}O_3$, calculé %, C 76,0; H 8,05; trouvé %, C 76,0; H 7,8) et (VI *b*) F 116-117° (trouvé %, C 75,75; H 8,0).

L'activité œstrogène de ces deux acides a été mesurée par le test d'Allen et Doisy sur la ratte castrée. En une seule injection en solution huileuse, l'isomère (VI *a*) provoque une réponse positive chez 50 % des animaux à la dose de 3 γ. L'isomère (VI *b*) est actif à un peu plus de 10 γ. Rappelons que l'éther méthylique de l'acide α.α-diméthyl β-éthyl allénolique l'est, dans les mêmes conditions, à la dose de 1,5-2 γ, et que les acides *bis*-déhydrodoisynoliques *normal* et *iso* ont des activités physiologiques variant dans le rapport de 5000 à 1 ([4]). Les pouvoirs œstrogènes très voisins de (VI *a*) et (VI *b*), tous deux du même ordre de grandeur, nous montrent que si la ressemblance avec

([4]) HEER et MIESCHER, *Helv. Chim. acta*, 28, 1945, p. 1512.

le modèle naturel reste, dans cette série, la condition essentielle d'une activité œstrogène intense, celle-ci dépend en outre d'autres facteurs complexes dont la similitude des formules écrites ne suffit pas à rendre compte.

CYTOLOGIE INFRAMICROSCOPIQUE. — *Étude au microscope électronique de tissus lymphohistiocytaires de mammifères au cours de leurs réactions vis-à-vis de la silice.* Note de MM. **Albert Policard, André Collet** et Mme **Lucette Giltaire-Ralyte.**

Dans les ganglions trachéobronchiques et les nodules épiploïques d'animaux ayant reçu des injections de silice, les plasmocytes et les cellules réticulohistiocytaires présentent des structures lamelleuses inframicroscopiques du type de celles décrites dans beaucoup de cellules glandulaires. Elles sont l'origine de vacuoles, indices d'une sécrétion possible.

Au cours de travaux poursuivis au Centre d'Études et de Recherches des Charbonnages de France sur l'action de la silice, nous avons été amenés à préciser la structure au microscope électronique des plasmocytes et histiocytes dans les ganglions trachéobronchiques et dans les dispositifs histiocytaires de l'épiploon des Mammifères (Rat), après action de particules de silice.

Chez des animaux ayant reçu, quelques jours auparavant, des injections intratrachéales ou intrapéritonéales de silice colloidale (particules de 50 à 100 Å), ces tissus renferment des particules de silice et montrent des réactions caractérisées d'une façon générale par l'abondance des plasmocytes et des cellules réticulo-histiocytaires. Au microscope optique, la nature de ces cellules ne fait pas de doute, surtout après coloration à la pyronine-vert de méthyle d'Unna-Pappenheim.

Après fixation au tétroxyde d'Osmium à 1 % tamponné au véronal à à pH 7,4 (fixateur de Palade), inclusion au méthacrylate de butyle, coupes ultraminces de 0,1 μ et examen au microscope électronique (Philips) à des grossissements de 6 000 à 20 000, on peut constater les faits suivants.

Dans ces histiocytes et ces plasmocytes, les noyaux présentent des aspects superposables à ceux montrés par le microscope optique : pour les premiers, noyaux volumineux, relativement peu denses, avec un seul gros nucléole réticulé très caractéristique, pour les seconds, noyaux petits sphériques, avec 6 à 8 amas anguleux de chromatine très dense appliqués à la face interne de la membrane nucléaire.

Dans les deux types de cellules, le cytoplasme renferme des systèmes de lamelles à doubles contours, disposées en paquets plus ou moins volumineux et serrés souvent en vorticelles concentriques très caractéristiques. Ces formations sont bien des lamelles et non des filaments, car, quel que

soit le plan de la coupe, ils apparaissent toujours comme des lamelles, jamais comme des points ou de petits cercles.

Ces structures sont constituées de deux lames parallèles denses, de 100 à 150 Å environ, et d'un espace clair intermédiaire d'une centaine d'Angströms, l'ensemble ayant à peu près 300 à 400 Å. Ces systèmes de lamelles sont semblables à ceux décrits dans les cellules glandulaires par Dalton et coll. (1951) (1), par Bernhardt et coll. (1952) (2) et, tout récemment, dans les plasmocytes et certaines formes anormales de cellules lymphatiques par Braunsteiner et coll. (1953) (3) et dans les ostéoblastes par Jackson (1954) (4).

Nous avons pu observer dans les plasmocytes et les histiocytes un processus bien décrit dans les systèmes lamellaires des cellules pancréatiques exocrines par J. Weiss (1953) (5). Dans beaucoup de cellules, l'espace clair séparant les deux lames pariétales s'est agrandi, les lames se sont ainsi écartées d'un façon accentuée (1 μ quelquefois). Ainsi se forment des vacuoles allongées formées par des dilatations des structures lamellaires. Celles-ci apparaissent par là comme de véritables sacs pouvant être, soit aplatis, soit plus ou moins remplis et dilatés.

Dans la cavité de ces sacs se trouve un produit encore indéterminé laissant quelques vagues granules décelables au microscope électronique. Par là, se trouve posé, à propos des plasmocytes et des histiocytes de type cellule réticulaire, le problème d'une activité sécrétoire, ayant le même mécanisme inframicroscopique que celui de l'ergastoplasma des glandes exocrines.

Tous les intermédiaires s'observent entre des plasmocytes ou des histiocytes remplis de systèmes lamellaires serrés et offrant ainsi un aspect dense au microscope optique, et des cellules de même type à systèmes lamellaires vacuolisés. Dans des préparations histologiques ordinaires colorées à la pyronine, on retrouve les divers types de vacuolisation, en particulier celle à vacuoles fusiformes.

Les capacités de résolution de nos instruments ne nous ont pas permis de révéler, sur les parois de ces structures, les fines granulations de nucléoprotéines qu'ont pu montrer récemment les microscopes électroniques de pouvoir séparateur plus puissant.

---

(1) A. J. Dalton, *Amer. J. Anat.*, 89, 1951, p. 109; A. J. Dalton et M. J. Striebach, *J. Nat. Cancer Institut*, 12, 1951, p. 244.

(2) W. Bernhard, F. Haguenau, A. Gautier et C. Oberling, *Z. Zellforsch.*, 37, 1952, p. 281.

(3) H. Braunsteiner, K. Fellinger et F. Pakesch, *Blood*, 8, 1953, p. 916; *Deut. Arch. klin. Med.*, 200, 1953, p. 657.

(4) S. F. Jackson, *Nature*, 173, 1954, p. 950.

(5) J. M. Weiss, *J. exper. Med.*, 98, 1953, p. 607.

Les cellules réticulohistiocytaires renferment toujours beaucoup moins de systèmes lamellaires que les plasmocytes; souvent, elles en sont privées. Elles contiennent toujours une quantité variable de mitochondries, sphériques ou en courts bâtonnets, montrant nettement des cloisonnements internes. Aucun rapport ne nous a paru, jusqu'à présent, exister entre ces mitochondries et les lamelles. En tous cas, les plasmocytes nous sont souvent apparus privés de mitochondries.

Récemment, on a pu établir un rapport entre la présence de ces systèmes lamellaires et la production des globulines γ et des anticorps. Nos observations montrent que des processus inframicroscopiques du même type peuvent exister dans des conditions biologiques (action d'un toxique minéral) dans lesquelles la production d'anticorps ne semble pas pouvoir se poser, du moins dans les conceptions classiques actuelles.

Les détails de ces résultats, et les microphotographies électroniques les concernant, feront l'objet d'un prochain mémoire de la Revue d'Hématologie.

M. Charles Jacob s'exprime en ces termes :

J'offre à l'Académie, de la part de Mme Emmanuel de Margerie, l'ultime volume : *Études américaines. Paysages, régions, explorateurs et cartes*, tome II, de notre regretté Confrère qui a eu, toutefois, la suprême satisfaction d'en corriger les épreuves dans les dernières semaines de sa vie. Il est préfacé par M. Paul Fallot et l'on y retrouvera, à la fois, des observations directes en Amérique du Nord et l'écho habituel des immenses lectures d'Emmanuel de Margerie.

DÉSIGNATIONS.

M. Georges Bouligand est adjoint à M. Louis Fage, précédemment désigné, pour représenter l'Académie au **LXXIIIe** Congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences, qui se tiendra à Poitiers, du 16 au 22 juillet 1954.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Charles Platrier. *Mécanique rationnelle*. Tome I.

2° *Les poissons singuliers*, par Léon Bertin. Préface de Georges Duhamel. Illustrations de Gisèle Mauger.

3° *La thèse de doctorat d'Auguste Laurent et la théorie des combinaisons organiques* (1836), par JEAN JACQUES.

4° Services géologiques du Portugal. *Les Vertébrés du Burdigalien supérieur de Lisbonne*, par GEORGES ZBYSZEWSKI.

5° Id. *Nymphéacées fossiles du Portugal*, par CARLOS TEIXEIRA.

6° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. *Glavnaia astronomitcheskaia observatoria Akademy naouk SSSR v Poulkove* (1839-1953).

7° *Sciences de la terre*. Tome I, nos 1-2 (*Annales de l'École nationale supérieure de géologie appliquée et de prospection minière de l'Université de Nancy*).

8° H. GUERLAC. *The Continental Reputation of Stephen Hales.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Problèmes de Watson, zéros des fonctions méromorphes, équivalence de divers problèmes d'unicité*. Note de M. **PAUL MALLIAVIN**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Équivalence de divers problèmes de quasi-analyticité, de moments, d'approximation, à certains problèmes de Watson. Résolution de ces problèmes.

1. *Problèmes de Watson.* — Cette Note a pour but d'indiquer sans preuves les principaux résultats contenus dans la thèse de l'auteur ([1]) consacrée à l'étude de divers problèmes d'unicité qui ont été réunis par S. Mandelbrojt dans une même théorie grâce au *principe des séries adhérentes* ([2]). On substituera au principe des séries adhérentes le problème suivant (généralisant le problème de Watson). Étant donné une suite M_n, ($M_n > 1$) et une fonction $k(r)$ telle que $|k(r) - k(r')| = O[\log(r/r')] + O(1)$ le problème $W(M_n, k(r))$ est la recherche d'une fonction $g(z)$, holomorphe dans le demi-plan $x > 0$, telle que $|g(z)| < M_n e^{-nk(r)}$ où $n = [x]$, $r = |z|$ ($[x]$ désignant le plus grand entier au plus égal à x, $z = x + iy$). Pour la brièveté des énoncés, on écartera une fois pour toutes la solution identiquement nulle de ce problème, ainsi que les solutions identiquement nulles de divers problèmes d'unicité considérés ci-dessous. Posons $M(s) = \overline{\text{borne}}_{n} (ns - \log M_n)$, $k_{\bullet}(r) = \underline{\text{borne}}_{r' \geqq r} k(r')$, $k^{\bullet}(r) = \overline{\text{borne}}_{r' \leqq r} k(r')$.

Notons par $U(M_n, k(r))$ la condition suivante : *quelle que soit la constante $a > 0$,*

$$\int^{+\infty} M(k(r) - a) \frac{dr}{r^2} = +\infty.$$

On a les énoncés :

1.1. *Si* $U(M_n, k_{\bullet}(r))$ *est satisfaite, alors le problème* $W(M_n, k(r))$ *n'admet aucune solution.*

([1]) A paraître probablement aux *Acta Mathematica*.

([2]) *Séries adhérentes. Régularisation des suites. Applications*, Paris 1952.

1.2. *Si* $U(M_n, k(r))$ *n'est pas satisfaite, alors* $W(M_n, k(r))$ *admet une solution.*

1.3. *Si* $k(r)=k_{\cdot}(r)+O(1)$, $U(M_n, k(r))$ *constitue une condition nécessaire et suffisante pour que* $W(M_n, k(r))$ *admette une solution.*

1.4. *Si* $U(M_n M'_n, k_{\cdot}(r)+k'_{\cdot}(r))$ *est satisfaite, alors un au plus des deux problèmes* $W(M_n, k(r))$ *et* $W(M'_n, k'(r))$ *admet une solution.*

La preuve de 1.1 occupe trente pages du travail cité en (1) et est fondée sur une méthode de Fuchs (3) précisée par l'emploi des théorèmes de Banach-Baire-Denjoy; par contre 1.2, 1.3 et 1.4 se déduisent facilement de 1.1.

2. *Équivalence de divers problèmes d'unicité.*

2.1. *Zéros des fonctions méromorphes.* Λ désigne dans toute cette Note une suite de nombres positifs telle que borne $|\lambda-\lambda'|=h>0(\lambda, \lambda'\in\Lambda, \lambda\neq\lambda')$. Posons $\lambda(r)=2\sum_{<r} 1/\lambda$, $(\lambda\in\Lambda)$; $\Gamma_\lambda=\{z; |z-\lambda|\geqq h/4\}$; $\Omega_\Lambda=\bigcap_{\lambda\in\Lambda}\Gamma_\lambda$. On a alors l'énoncé : *Il existe une fonction* $f(z)$ *méromorphe dans le demi-plan* $x>0$, *nulle sur* Λ_1, *ayant ses pôles contenus dans* Λ_2 *et vérifiant* $|f(z)|<M_n$ $n=[x]$, $z\in\Omega_{\Lambda_2}$ *si et seulement si* $W(M_n, \lambda_1(r)-\lambda_2(r))$ *admet une solution.*

2.2. *Unicité des moments de Stieltjès. Il existe une mesure m portée par la demi-droite, telle que* $\int_0^{+\infty} t^n|dm(t)|<M_n$, $\int_0^{+\infty} t^\lambda\, dm(t)=0$, $(\lambda\in\Lambda)$, *si et seulement si* $W(M_n, \lambda(r))$ *admet une solution.*

2.3. *Approximation au sens de Serge Bernstein. Soit* $F(t)$ *une fonction définie sur* $(0, +\infty)$ *telle que* $-\log F(e^s)$ *soit une fonction convexe de s, alors la suite* $\{t^\lambda F(t)\}(\lambda\in\Lambda)$ *est faiblement fermée dans* $L_\infty(0, +\infty)$ *si et seulement si* $W(\|t^n F(t)\|_\infty, \lambda(r))$ *n'admet aucune solution.*

2.4. *Quasi-analyticité généralisée sur la demi-droite. Il existe une fonction indéfiniment dérivable* $h(t)$, *définie sur* $(0, +\infty)$, *vérifiant* $|h^{(n)}(t)|<M_n$, $h^{(\lambda)}(0)=0$, $h(0)=0$, $(\lambda\in\Lambda$, Λ désignant une suite d'entiers) *si et seulement si* $W(M_n, \lambda(r)-\log r)$ *admet une solution.*

2.5. *Quasi-analyticité généralisée sur la droite. Il existe une fonction* $f(t)$, *impaire, indéfiniment dérivable sur* $(-\infty, +\infty)$, *vérifiant* $|f^{(n)}(t)|<M_n$, $f^{(\lambda)}(0)=0$, $(\lambda\in\Lambda$, Λ désignant une suite d'entiers impairs), *si et seulement si* $W(M_n, \lambda(r))$ *admet une solution.*

2.6. *Croissance des fonctions admettant un développement asymptotique en série de Dirichlet. Il existe une fonction* $F(u)$ *holomorphe et bornée dans la bande* $|w|<\pi/2$, $(u=v+iw)$ *vérifiant les inégalités*

$$\left|F(u)-\sum_{\lambda_k<n} c_k e^{-\lambda_k u}\right|<M_n e^{-nv} \qquad |w|<\frac{\pi}{2};\ v>v_0,\ \lambda_k\in\Lambda$$

si et seulement si $W(M_n, \log r-\lambda(r))$ *admet une solution.*

(3) *J. London Math. Soc.*, 22, 1947, p. 22.

On obtiendra ces divers énoncés en construisant *a priori* dans chaque cas une fonction méromorphe dans le demi-plan extrapolant la suite dont on étudie les propriétés asymptotiques. Par exemple 2.4 sera obtenu en étendant la définition de l'intégration fractionnaire dans $L_\infty(0, +\infty)$ au moyen de parties finies construites avec l'intégrale de Riemann-Liouville et en appliquant 2.1 à la fonction méromorphe extrapolant la suite des dérivées de $h(t)$ à l'origine.

3. *Conséquences de* 1 *et* 2. — En appliquant 1.3 on obtient une condition nécessaire et suffisante résolvant complètement 2.2, 2.3, 2.5, ainsi que 2.1 dans le cas particulier envisagé par Mandelbrojt-Wiener [4] où Λ_2 est vide. D'autre part 1.1 donne une condition nécessaire s'appliquant à 2.1, 2.4 et 2.6; si de plus la densité moyenne supérieure de la suite Λ est inférieure à $1/2$, 1.3 donne une condition nécessaire et suffisante résolvant complètement dans ce cas particulier 2.4 et 2.6. Enfin 1.4 et 2 permettent d'obtenir des théorèmes de composition [5].

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une extension du théorème de Mandelbrojt-Mac-Lane aux fonctions harmoniques et sous-harmoniques.* Note de M. **Ivan Vidav**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Une fonction sous-harmonique qui décroît dans une bande trop rapidement — cet ordre de décroissance est indiqué — est identiquement nulle.

Désignons par Δ_s un domaine dans le plan de la variable $s = \sigma + it$ donné par $\sigma > \sigma_0$, $-G_1(\sigma) < t < G_2(\sigma)$, où $G_1(\sigma)$ et $G_2(\sigma)$ sont deux fonctions positives continues à variation totale bornée et telles que $\lim G_1(\sigma) = G_1 > 0$, $\lim G_2(\sigma) = G_2 > 0$, $\sigma \to \infty$. Soit $N(\sigma)$ une fonction non-décroissante. Or, le théorème de Mandelbrojt-Mac-Lane donne une condition suffisante pour que toute fonction $F(s)$, holomorphe dans Δ_s et y satisfaisant à l'inégalité $\log|F(s)| < -N(\sigma)$, soit identiquement nulle. Il s'agit d'étendre ce théorème aux fonctions sous-harmoniques et aux fonctions harmoniques.

A. Considérons d'abord les fonctions sous-harmoniques. On peut énoncer dans ce cas le théorème suivant :

I. *Si la fonction sous-harmonique $v(s)$, bornée supérieurement dans le domaine Δ_s et non identiquement $-\infty$, est telle que*

$$v(\sigma + it) < -N(\sigma), \tag{1}$$

alors on a

$$\int^{\infty} N(\sigma)\, e^{-S(\sigma)}\, d\sigma < \infty \tag{2}$$

---

[4] *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 978.

[5] S. Mandelbrojt, *loc. cit.*, p. 144-152.

où l'on a posé

(3) $$S(\sigma) = \pi \int_{r}^{\sigma} \frac{dt}{G(t)}, \qquad G(t) = G_1(t) + G_2(t).$$

Si, au contraire, la fonction $N(\sigma)$ *est telle que l'intégrale* (2) *diverge, la fonction sous-harmonique* $w(s)$ *est identiquement* $-\infty$.

La démonstration de ce théorème est presque la même que dans le cas d'une fonction holomorphe.

Si $F(s)$ est une fonction holomorphe dans Δ_s, alors $\log|F(s)|$ y est sous-harmonique. Par conséquent, le théorème de Mandelbrojt-Mac-Lane est un cas particulier du théorème I.

B. Pour les fonctions harmoniques on peut aussi donner une généralisation, moins immédiate et différente de celle qui résulte du théorème précédent. Il s'agit de démontrer le théorème suivant :

II. *Soit* $u(z) = u(x, y)$ *une fonction harmonique régulière dans la bande* $|y| < \pi/2$ *et continue sur la bande* $|y| \leqq \pi/2$. *Soit* $N(x)$ *une fonction non décroissante satisfaisant à la condition suivante. Il existe deux nombres positifs b et k tels que*

(4) $$N(x_2) - N(x_1) > k(x_2 - x_1)$$

pour $|x_2 - x_1| \geqq b$. *Alors si*

(5) $$\log|u(x, y)| < -N(x), \qquad |y| \leqq \frac{\pi}{2}$$

et

(6) $$\int^{\infty} N(x) e^{-x} dx = \infty,$$

la fonction $u(x, y)$ *est identiquement nulle :* $u(x, y) \equiv 0$.

Dans la démonstration nous ferons usage de l'inégalité suivante ([1]).

Soit $f(z) = u(z) + iv(z)$ une fonction holomorphe dans un cercle C de rayon R et de centre O, où l'on a $|u(z)| < A$. Si la distance de deux points z_1 et z_2 du centre O est $0 \leqq r < R$, on a

(α) $$|f(z_2) - f(z_1)| \leqq 4A \frac{R+r}{R-r}.$$

Posons $u(z) + iv(z) = f(z)$, $v(z)$ étant la fonction harmonique conjuguée de $u(z)$. La fonction $f(z)$ est régulière pour $|y| < \pi/2$. On déduit de l'inégalité (α), où l'on pose $A = e^{-N[x-(\pi/2)]}$, que pour tout cercle C de centre réel x et de rayon $(\pi/2)r$, $0 < r < 1$, on a pour tout couple z_1, z_2 situé sur ce cercle :

(7) $$|f(z_2) - f(z_1)| < 4 \frac{1+r}{1-r} e^{-\bar{N}(x)}, \qquad \bar{N}(x) = N\left(x - \frac{\pi}{2}\right).$$

Considérons la série

(8) $$f(x) + [f(x+a) - f(x)] + [f(x+2a) - f(x)] + \ldots \qquad (0 < a < \pi).$$

([1]) J. E. Littlewood, *Lectures on the Theorie of Functions*, 1944, p. 158.

Il résulte des inégalités (4) et (7) que la série (8) converge, donc $\lim_{n\to\infty} f(x+na)$ existe. L'inégalité (7) montre aussi que $\lim_{x\to\infty} f(x+iy)=\lim_{n\to\infty} f(x+na)=iv_0$, $|y|<\pi/2$, v_0 étant une constante réelle. On peut supposer $v_0=0$. Par suite nous pouvons écrire

$$f(z)=[f(z)-f(z+a)]+[f(z+a)-f(z+2a)]+\ldots \qquad \text{pour} \quad a>0 \quad \text{et} \quad |y|<\frac{\pi}{2}.$$

Désignons par K_t le cercle de rayon $(\pi/2)[1-(1/2)e^{-t}]$, $t>0$, et de centre t (réel). Deux points $z=x+iy$ et $z+a=(x+a)+iy$, $|y|\leqq(\pi/2)[1-(1/2)e^{-t}]$. sont toujours situés à l'intérieur d'un cercle K_t, si l'on a $a\leqq e^{-1/2x}$. Désignons par Δ_z la bande donnée par : $x>0$, $|y|<(\pi/2)(1-e^{-x})$. Il existe alors une constante A telle que

$$|f(x+iy)|<A\,e^{2x-\overline{N}(x)}.$$

On en déduit que

$$\log|f(x+iy)|<\log A+2x-\overline{N}(x)=-N_1(x).$$

L'application du théorème de MM. Mandelbrojt-Mac-Lane à la fonction $f(z)$ pour la bande Δ_z prouve que $f(z)\equiv 0$ donc aussi $u(x,y)\equiv 0$.

On peut généraliser le théorème II aux bandes non rectilignes.

TOPOLOGIE. — *Sur un théorème de la convexité régulière non linéaire.* Note de M. **Claude Berge**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Se référant à des notations précédentes [1], nous montrerons que si l'on suppose en outre la semi-continuité supérieure, le théorème IV est encore valable avec l'inégalité stricte.

Théorème. — *Soit, sur un espace vectoriel topologique* E, *une famille conique-convexe* $\mathfrak{F}$ *de fonctions scalaires convexes et continues. Si l'on considère dans* E *un ensemble* C *convexe compact et un ensemble* C' *régulièrement convexe au sens* $\mathfrak{F}$ *disjoint de* C, *il existe une fonction f appartenant à* $\mathfrak{F}$ *et un nombre* α *tels que*

$$f(x)>\alpha\,(x\in C), \qquad f(x)<\alpha\,(x\in C').$$

En effet, à tout $x(\in C)$, on peut faire correspondre un élément f_x de $\mathfrak{F}$ et deux nombres α_x et δ_x tels que

$$\delta_x>0,$$
$$f_x(x)>\alpha_x,$$
$$f_x(y)<\alpha_x-\delta_x \qquad (y\in C').$$

C étant compact, on peut le recouvrir avec un nombre fini n d'ensembles

(1) *Bull. de la Soc. Math. de France*, 82, 1954, fascicule 3 (à paraître).

ouverts du type $\Omega_i = \{x / f_i(x) > \alpha_i\}$ [où $x_1, x_2, \ldots, x_n \in C$, $f_i = f_{x_i}$, $\delta_i = \delta_{x_i}$, $\alpha_i = \alpha_{x_i}$].

Considérons l'application continue σ de E dans R^n, définie par

$$x \to \sigma x = \{ f_1(x), f_2(x), \ldots, f_n(x) \}.$$

Dans R^n, $\sigma C'$ est contenu dans un cône K, convexe et fermé, d'équation

$$\xi_i \leqq \alpha_i - \delta_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

σC est disjoint du cône K' d'équation

$$\xi_i \leqq \alpha_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

Démontrons que son enveloppe convexe $\overset{\vdash\!\dashv}{\sigma C}$ est aussi disjointe de K'; en effet, s'il n'en était pas ainsi, il existerait dans C, q éléments $x_1, x_2, \ldots, x_q$ tels que

$$p_1(\sigma x_1) + p_2(\sigma x_2) + \ldots + p_q(\sigma x_q) = \xi \in K'.$$

Or, cette hypothèse est absurde, car on a pour un indice i bien choisi la relation

$$(\xi)_i = p_1 f_i(x_1) + p_2 f_i(x_2) + \ldots + p_q f_i(x_q) \geqq f_i(p_1 x_1 + p_2 x_2 + \ldots + p_q x_q) > \alpha_i.$$

Le convexe $\overset{\vdash\!\dashv}{\sigma C}$ étant ainsi disjoint de K', l'enveloppe convexe fermée $\overline{\overset{\vdash\!\dashv}{\sigma C}}$ est disjointe de K; de plus, $\overline{\overset{\vdash\!\dashv}{\sigma C}}$ est un ensemble convexe compact (puisque l'application σ est continue, et l'espace R^n complet). On peut donc le séparer du convexe fermé K par un hyperplan d'équation $\sum_{i=1}^{n} \lambda_i \xi_i = \alpha$, avec

$$\lambda_i \geqq 0 \quad (i = 1, 2, \ldots n).$$

$f = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i f_i$ appartient à $\mathcal{F}$, et vérifie

$$f(x) > \alpha \quad (x \in C)$$
$$f(x) < \alpha \quad (x \in C').$$

Remarque. — On sait que dans un espace localement convexe E, la notion de « convexe fermé » et celle de « régulièrement convexe au sens E* » coïncident, si bien que l'on peut considérer la plupart des propriétés des ensembles fermés convexes dans un espace localement convexe comme des cas particuliers de propriétés d'ensembles régulièrement convexes *dans un espace vectoriel topologique quelconque*. (C'est le cas où $\mathcal{F} = E^*$).

Ainsi, le théorème précédent est une généralisation de la proposition bien connue : « Étant donné, dans un espace localement convexe, un convexe fermé C' et un convexe compact C disjoints, il existe un hyperplan fermé les séparant strictement » ([2]).

([2]) *Cf.* N. Bourbaki, *Éléments de Mathématique*, I, Livre V, chap. II, prop. 4, p. 73.

ESPACES VECTORIELS. — *Sur une définition combinatoire des espaces vectoriels classiques*. Note de M. **Marcel Paul Schützenberger**, présentée par M. René Garnier.

Une théorie purement combinatoire des espaces vectoriels hermitiens, orthogonaux ou symplectiques peut être développée à partir de la seule notion de fermeture de Galois ([1]) en postulant l'existence d'une opération ternaire qui correspond à l'intersection de l'hyperplan polaire d'un vecteur avec un sous-espace dont une base est formée de deux vecteurs conjugués. Si ces derniers sont en outre isotopes, il en est de même de l'intersection et une grande partie des résultats subsiste donc pour les « null systems » ([2]) qui sont la restriction d'un espace vectoriel à l'ensemble de ses vecteurs isotopes.

E sera un ensemble d'éléments que l'on appellera « points » (ce seront, en fait, les vecteurs habituels) et que l'on représentera toujours par des minuscules. ρ sera une relation binaire symétrique dite « de conjugaison » entre ces points. P étant une partie de E, P^* désignera l'ensemble des points de E conjugués avec tous les points de P; $P^{**}=(P^*)^*$ sera *la fermeture de Galois* de P. On sait ([1]) que l'application $P \to P^{**}$ applique le treillis $\mathfrak{P}(E)$ des parties de E sur un treillis complet $\mathfrak{F}(E)$ et l'on écrira

$$P+Q=P^{**}+Q^{**}=(P\cup Q)^{**}=(P^*\cap Q^*)^*=\{x : P^*\cap Q^*\subset x^*\}.$$

Axiome I. — *Une telle structure* $\mathcal{E}=(E, \rho)$ *sera une « relation bilinéaire classique »* (RBC), *si et seulement si*, $a\neq b$; $a\rho b$; $c\not\subset a^*\cap b^*$ *entraînent* $c^*\cap(a+b)=$ *un point unique.*

On déduit de I :

1° Une condition nécessaire et suffisante pour que $\mathcal{E}$ soit séparable (c'est-à-dire que pour tout a : $a^{**}=a$) est que E^* (qui est au plus un point) soit vide.

2° Si les (E_i, ρ_i) sont des RBC disjointes, leur « somme directe » $\mathcal{E}=(E=\bigcup E_i, \rho)$ avec ρ définie par : $x\rho y$ si $x\in E_i$ et $y\in E_j$ $(i\neq j)$ ou si $x\rho_i y$ quand $x, y\in E_i$, est aussi une RBC. $\mathfrak{F}(E)$ est le produit direct des $\mathfrak{F}(E_i)$. Réciproquement, une condition nécessaire et suffisante pour que $\mathcal{E}$ soit décomposable de cette manière est que pour au moins un a, l'ensemble $\beta(a)$ des points b distincts de a tels que $a\rho b$ et $a+b=a\cup b$, ne soit ni vide ni formé de points tous conjugués entre eux. Si pour au moins un a, $\emptyset\neq\beta(a)\subset(\beta(a))^*$, $\mathcal{E}$ est la réunion d'un espace vectoriel dont tous les points sont conjugués avec son espace dual.

([1]) *Cf.* G. Birkhoff, *Lattice Theory*, chap. IV et J. Riguet, *Bull. Soc. Math.*, 1948, p. 114-155.

([2]) R. Brauer, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 42, 1936, p. 247-254 et 51, 1945, p. 903-906.

On se limitera désormais aux RBC séparables et indécomposables $\mathcal{E}$ telles que l'on puisse trouver une autre RBC, $\mathcal{F}$, jouissant des mêmes propriétés et que $E \subset F$, $E^{**} = E$ dans F. On dira que A admet une « base normale » S si $A = S^{**}$ et si pour tout point $s \in S$, ou bien $S \subset s^*$, ou bien il existe un s' unique dans S tel que $S - s' \subset s^*$. S sera dite « orthogonale » si en outre aucun de ses points n'est conjugué avec lui-même.

3° Si E admet une base normale, $\mathfrak{T}(E)$ est semi-modulaire, mais non nécessairement modulaire comme le montre l'exemple des « null systems ». On a cependant pour tout A admettant une base normale et B une base finie : $A^* \cap (A + A^* \cap B) = A^* \cap A + A^* \cap B$, identité qui généralise la *loi modulaire*.

4° Si E admet une base orthogonale ou si pour tout s et s' distincts dans la base normale S de E et tout $c \in E$, $c^* \cap (s + s') \neq 0$, $\mathfrak{T}(E)$ est un treillis de géométrie projective [$\mathfrak{T}(E)$ est modulaire, complémenté et indécomposable]. Il en est de même si I est remplacé par la condition plus forte : pour tout a, b et c, $a \neq b$ et $c \not\subset a^* \cap b^*$, entraînent $c^* \cap (a + b) =$ un point unique ; on sait en effet, dans ce cas, construire une base normale de E, qui est orthogonale si E contient au moins un point non conjugué avec lui-même.

HYDRAULIQUE. — *Actions électromagnétiques sur les liquides en mouvement, notamment dans la couche limite d'obstacles immergés.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse** et **Pierre Cachon**, transmise par M. Charles Camichel.

Un courant électrique et un champ magnétique agissant simultanément sur un liquide conducteur en mouvement créent des forces électromagnétiques qui modifient les propriétés usuelles de l'écoulement, en particulier l'allure du sillage des obstacles.

Soit un liquide conducteur en mouvement parcouru par un courant électrique et soumis simultanément à l'action d'un champ magnétique, tous deux d'origine extérieure. Les forces électromagnétiques ainsi créées dans le liquide se composent avec les forces hydrodynamiques, ce qui peut modifier les propriétés usuelles de l'écoulement.

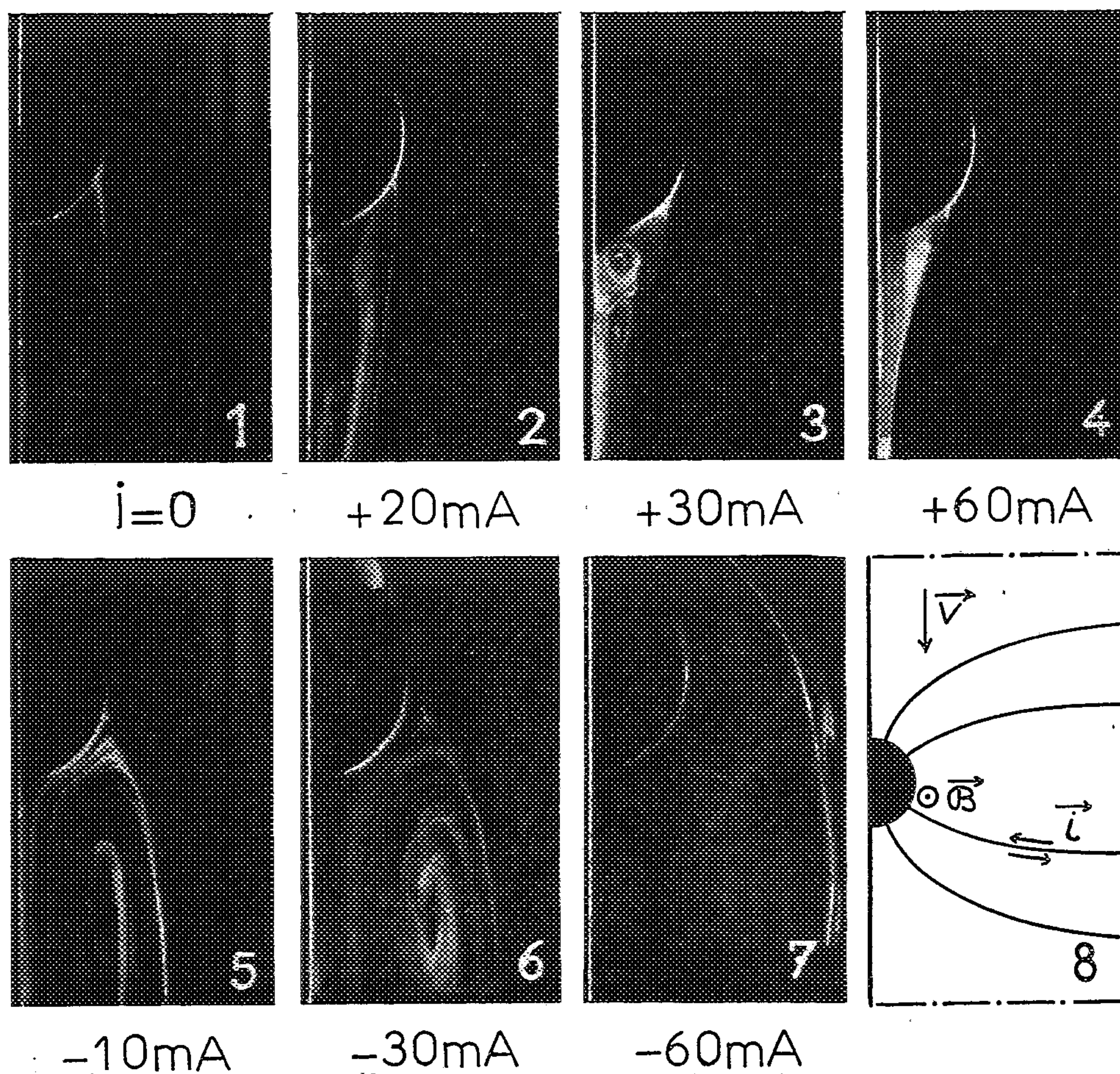
En particulier, il est possible de modifier le sillage d'un obstacle immergé dans le liquide en localisant les forces électromagnétiques dans la couche limite de l'obstacle.

Considérons en effet une conduite de section rectangulaire, en plexiglass, parcourue par un liquide conducteur (eau). On fait circuler un courant électrique continu entre un obstacle cylindrique en cuivre de section demi-circulaire, disposé contre l'une des parois, et une électrode opposée, également en cuivre (*fig.* 8). Un champ magnétique parallèle aux génératrices

(*) Séance du 21 juin 1954.

de l'obstacle est créé sur le pourtour de celui-ci par un aimant permanent (aimant de magnétron) extérieur à la conduite et convenablement disposé.

Dans ces conditions, le liquide de la couche limite est soumis à des forces électromagnétiques, dirigées dans le sens de l'écoulement ou en sens inverse, selon les sens relatifs du courant électrique i et de l'induction magnétique en chaque point. Faisons varier i en grandeur et en sens, tous les autres paramètres restant constants.



Pour $i = 0$, le sillage présente l'aspect habituel donné figure 1 (tout au moins dans la mesure où les courants induits dans le liquide ont un effet négligeable). On sait qu'il existe alors le long de l'obstacle un gradient longitudinal de pression, qui est négatif dans la zone d'attaque (pressions décroissantes dans le sens de l'écoulement, donc accélératrices) et positif vers l'aval (pressions retardatrices). Selon la théorie classique, l'effet retardateur du gradient aval sur les particules de la couche limite provoque

la formation d'un sillage, avec écoulement en retour contre la paroi de l'obstacle.

Lorsque les forces électromagnétiques agissent dans le sens de l'écoulement, elles accentuent l'effet accélérateur du gradient de pression amont et réduisent l'effet retardateur du gradient aval, ce qui doit déplacer le point de décollement vers l'aval et réduire l'ampleur du sillage. C'est bien ce que montrent les figures 2, 3 et 4, obtenues pour des valeurs de i de plus en plus grandes.

Au contraire, lorsque les forces électromagnétiques agissent à l'opposé de l'écoulement, le point de décollement remonte vers l'amont, pour des raisons inverses de celles qui précèdent (*fig.* 5). Si i est relativement fort, on observe une zone morte à l'amont de l'obstacle (*fig.* 6), qui peut même rejoindre la zone aval en rejetant assez loin de l'obstacle la surface de discontinuité (*fig.* 7).

L'expérience correspond aux données suivantes : conduite de section 90×20 mm², cylindre de diamètre 30 mm, eau à environ 19° C, vitesse moyenne 0,90 cm/s, intensité de courant comprise entre $\pm$ 60 mA.

Nous avons également obtenu, autour d'un cylindre circulaire placé dans le plan médian de la conduite, un sillage dissymétrique rappelant étroitement celui observable sur les cylindres tournants (effet Magnus).

Le procédé étudié, qui permet donc un contrôle de la couche limite, offre probablement aussi des possibilités d'action sur la turbulence du courant liquide.

HYDRAULIQUE. — *Oscillations dans une cheminée d'équilibre placée à l'aval d'une galerie en charge précédée par un canal à écoulement libre.* Note de M. **Sébastien Gerber**, transmise par M. Léopold Escande.

Établissement des équations des oscillations dans un système d'amenée comportant, en amont de la galerie en charge, un canal à écoulement libre.

Dans certaines usines, les ouvrages d'amenée comportent, en série, d'amont en aval, un canal à écoulement libre, une galerie en charge, une chambre d'équilibre et une conduite forcée (*fig.* 1).

Nous utilisons les notations habituelles des cheminées d'équilibre et nous désignons par σ une section mouillée du canal et W' la vitesse moyenne correspondante, les indices 1 et 2 se rapportant respectivement aux extrémités aval et amont, l'indice zéro caractérisant le régime permanent initial.

L'équation des forces vives ([1]) et les relations de continuité s'é-

([1]) L. Escande et J. Nougaro, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1681.

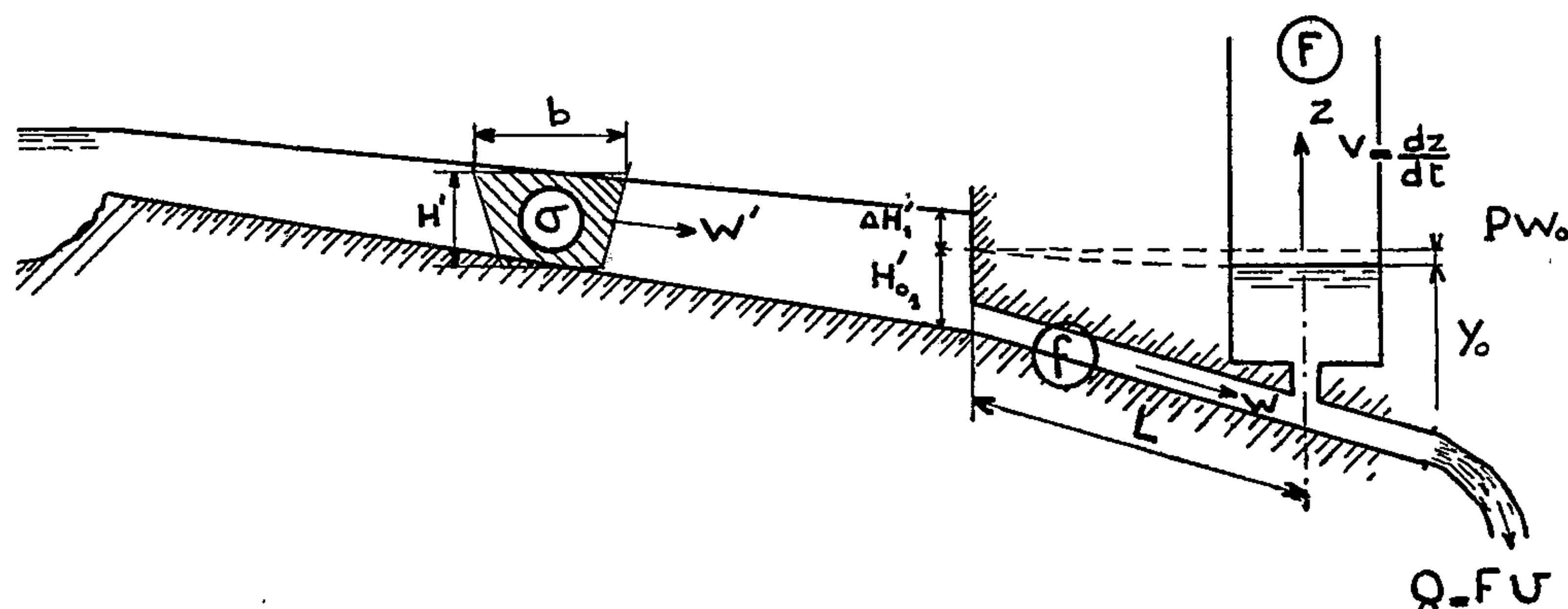
crivent

$$\frac{L}{g}\frac{dW}{dt} + Z - \Delta H'_1 + P_W = 0, \qquad \text{avec} \quad P_W = kW^2,$$
$$fW = F(V+U),$$
$$W'_1\sigma_1 = fW.$$

L'action du régulateur qui maintient constante la puissance hydraulique, se traduit par la relation

$$Q_0 Y_0 = Q(Y_0 + P_{W_0} + Z),$$

Y désignant la hauteur de chute.



Nous utilisons les valeurs relatives

$$v = \frac{V}{V_0}, \quad w = \frac{W}{W_0}, \quad u = \frac{U}{U_0}, \quad p = \frac{P_w}{Z_*}, \quad z = \frac{Z}{Z_*}, \quad t' = \frac{t}{T},$$
$$x = \frac{P_{w_0} + Z}{Z_*}, \quad y_0 = \frac{Y_0}{Z_*}, \quad w' = \frac{\Delta W'}{W_0}, \quad h' = \frac{\Delta H'}{H''_0},$$

avec, en appelant H′ le tirant d'eau dans le canal

$$H' = H'_0 + \Delta H', \qquad W' = W'_0 + \Delta W',$$
$$Z_* = W_0\sqrt{\frac{L}{g}\frac{f}{F}}, \qquad T = 2\pi\sqrt{\frac{LF}{gf}}.$$

En nous limitant au cas des oscillations de faible amplitude, nous aboutissons à l'équation

$$\frac{d^2x}{dt'^2} + 2\pi\frac{2p_0y_0 - 1}{y_0}\frac{dx}{dt} + 4\pi^2\frac{y_0 - 2p_0}{y_0}x - 4\pi^2\varepsilon h'_1 = 0, \qquad \text{avec} \qquad \varepsilon = \frac{H''_{01}}{Z_*},$$

H″ étant la profondeur moyenne du canal

A la chambre d'eau, avec $\sigma_1 = \sigma_{01} + \Delta\sigma_1$ l'équation de continuité s'écrit

$$(W''_{01} + \Delta W'_1)(\sigma_{01} + \Delta\sigma_1) = fW.$$

En négligeant $\Delta W'_1 \Delta\sigma_1$ devant $W'_{01} \Delta\sigma_1$ et $\sigma_{01} \Delta W'_1$ on peut écrire, b désignant la largeur du canal à la surface libre

$$W'_{01}\sigma_{01} + \sigma_{01}\Delta W'_1 + W'_{01}\Delta\sigma_1 = fW,$$

d'où puisque $\Delta\sigma_1 \# b_{01}\Delta H'_1$ et $Q_0 = fW_0 = W'_{01}\sigma_{01} = W'_{01} b_{01} H''_{01}$:

$$1 + \frac{\Delta W'_1}{W'_{01}} + \frac{\Delta H'_1}{H''_{01}} = \frac{W}{W_0},$$

soit, en valeur relative :

$$1 + w'_1 + h'_1 = w.$$

Nous verrons dans une prochaine Note, comment ces équations nous ont permis de résoudre le problème de la stabilité des oscillations.

ASTROPHYSIQUE. — *Particularités du spectre de ρ Léonis.* Note de M. **Hector Rojas** et Mme **Renée Herman**, présentée par M. André Danjon.

Le spectre de ρ Leo a été soupçonné à plusieurs reprises de variabilité, sans qu'on puisse donner de précisions sur la nature de ces variations. La présente étude tend à confirmer ces variations et à préciser leur nature. Il semble que le spectre passe très rapidement de $B_1\ I_b$ à $B_2\ I_a$. Il est possible que quelques raies figurent également en émission mais pendant un temps très court.

Signalée par O. Mohler (1940) comme ayant H_α faible (à émission douteuse), nous l'avons introduite dans notre programme d'étoiles Be. Annoncée par Campbell comme binaire spectroscopique, elle avait été retirée de la liste par la suite. En 1916, W. E. Harper, à Ottawa, a essayé, sans succès, à l'aide de 65 spectres, de trouver une période. Il signale en outre, que la raie K est d'aspect variable et sa vitesse 30 km/s plus faible que celle des autres raies. La même année, B. H. Dawson, à Ann Arbor, trouve que les raies violettes, autres que la raie K, sont d'aspect variable. Il estime que, si les variations observées sont dues à l'existence de deux composantes, la période doit être très courte puisque des changements peuvent être constatés à moins d'une heure d'intervalle. Sa conclusion est la même que celle de Harper : le caractère variable de certaines raies suggère la complexité de l'étoile alors que les mesures de vitesses radiales ne la confirment pas. En 1925, D. W. Lee a trouvé une vitesse de 16 km/s supérieure à celle de Dawson et conclut à la variabilité. E. B. Frost, S. B. Barret et O. Struve (1926), utilisant les vitesses de tous les observateurs précédents, estiment que celles-ci, groupées par années, montrent un changement de longue période de l'ordre de 8 à 10 ans. La vitesse des raies Ca II change apparemment en même temps que les autres mais est toujours de 30 km/s inférieure.

Tous ces résultats nous ont incités à étudier cette étoile de très près. Nous l'avons photographiée en 1952 et 1953 au prisme-objectif à l'Observatoire de

Meudon et avons trouvé également des variations peu nettes mais réelles. Nous disposons de 8 spectres en 1952. 22 spectres en 1953.

Ceux-ci donnent les mêmes résultats que ceux de Harper et Dawson. Les raies situées du côté violet de H_ε ont un aspect et une intensité essentiellement variables. La raie HeI 3965 subit des changements très importants : très fine et très intense sur POZ 175, elle est à peu près invisible sur POZ 174, pris 1 h plus tôt. Le rapport d'intensité HeI 4009/NII 3995 subit des variations importantes, les blends à 4070 et 4650 ont un aspect variable, il en est de même de la plupart des raies OII, NII, SiIII, CII 4267, etc. Mais, hors les variations de HeI 3965, les changements observés sont assez faibles pour qu'on soit amené à les mettre en doute.

Nous avons repris cette étude avec des moyens plus puissants en nous mettant à l'abri des difficultés inhérentes au prisme-objectif pour lequel la qualité des images et la diffusion par le ciel jouent un rôle important. Dans ce but, nous avons utilisé le spectrographe à 1 prisme attaché au télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. En mars 1954, nous avons pris 31 spectres, généralement par séries de 6 séparés par des temps de 1 à 4 mn.

Nous avons retrouvé les mêmes variations, parfois plus accusées. Sur le cliché F 152 du 20 mars 1954, pris entre 23 h 30 m et 23 h 50 m TU, on peut voir la croissance progressive de HeI 3965 sur les trois premiers spectres et sa décroissance sur les trois derniers. Ce phénomène se retrouve à un moindre degré sur d'autres clichés, ce qui permet d'affirmer sa réalité. Les variations de HeI 3965 sont accompagnées de celles de HeI 5016 provenant du même niveau inférieur 2^1S qui est métastable. De telles variations ont déja été observées pour d'autres étoiles. La raie MgII 4481 subit également des changements importants qui semblent opposés à ceux de HeI 3695. Ce fait serait conforme à la dilution de la radiation : MgII 4481 étant très sensible à la dilution alors que HeI 3965 ne l'est pas. On pourrait en conclure l'existence d'une enveloppe. Les autres variations peuvent se résumer, semble-t-il, par un passage du type $B_1 I_b$ au type $B_2 I_a$. Il est possible que l'enveloppe soit de type B_2 alors que l'étoile serait de type B_1. Il est d'ailleurs à noter que cette étoile, classée $B_1 I_b$ par Morgan et Mme Mack, a été classée $B_2 I_a$ par Chalonge, il n'est pas impossible que cette différence soit réelle. Su-Shu Huang et O. Struve [1], ont d'ailleurs trouvé, sauf erreur dans les hypothèses de départ, que la partie inférieure de l'atmosphère, donnant les raies faibles et moyennes, est le siège d'un mouvement de masse régulier alors que la partie extérieure est le siège d'un mouvement de masse irrégulier, c'est-à-dire d'une turbulence à grande échelle. Ils en déduisent la possibilité de deux modèles pour l'atmosphère de ρ Leo. La seconde admettrait une zône convective ou, plus proba-

---

[1] *A. J.*, 118, 1953, p. 463.

blement, un champ de protubérances qui créerait une turbulence à grande échelle dans les couches les plus élevées de l'atmosphère.

L'existence d'un tel champ de protubérances pourrait expliquer l'inhomogénéité des couches supérieures et la complexité du spectre en même temps que la rapidité des variations.

En ce qui concerne les raies Ca II, W. S. Adams (1943) a noté, à la suite de Beals, la complexité des raies H et K. Il observe des raies triples d'intensité modérée, indiquant des nuages absorbants minces et remarque que ce fait est particulièrement intéressant, l'étoile étant éloignée du plan galactique. On sait d'autre part, comme nous l'avons signalé plus haut, que ces raies subissent les mêmes variations de vitesse que les autres raies stellaires. Nous avons observé des changements d'intensité des raies Ca II qui semblent même, parfois, apparaître en émission. L'ensemble de ces observations pourrait s'expliquer par l'existence d'une enveloppe de calcium plus ou moins étendue comme on l'a observée dans d'autre cas. Toutefois, la dispersion utilisée n'est pas suffisante pour assurer l'identification de ces émissions qui ne sont probablement pas les seules.

Ainsi, il semble bien que la structure de cette étoile est complexe et il serait intéressant de l'étudier avec des moyens plus puissants et dans d'autres domaines spectraux.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Principe de Huygens en Théorie de l'électron de Dirac et intégrales de contour.* Note (*) de M. **Phan van Loc**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le principe de Huygens en Théorie de Dirac a été exprimé par des formules (¹) où entrent des intégrales de surface, soit, pour des fonctions d'ondes $\psi_n(x_u, ct)$

$$(1)\quad 4\pi\psi_n(x_u, ct) = -c(ik_0\alpha_4 + q\alpha_0 + \alpha_u\partial^u)\int_S \alpha_u n^u \left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{c}} \psi_n(x'_u, c\tau)\, J_0(k_0\gamma)\, d\tau\right] dS'.$$

Ces intégrales de surface peuvent se transformer en intégrales de contour dans certains cas d'application, et ce, de la manière suivante :

Tout d'abord, on a les relations entre opérateurs

$$(2)\qquad (\alpha_u\partial^u)(\alpha_u n^u) = n_u\partial^u - (n^v\partial^w - n^w\partial^v)\,\alpha_v\alpha_w,$$

$$(3)\qquad (\alpha_u n^u)(\alpha_u\partial^u) = n_u\partial^u + (n^v\partial^w - n^w\partial^v)\,\alpha_v\alpha_w;$$

$(u, v, w) = 1, 2, 3$ et l'on fait usage de la règle de sommation sur les indices muets.

(*) Séance du 21 juin 1954.

(¹) Phan van Loc, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 649.

Ensuite, on opère les dérivations sous le signe somme en notant que pour les fonctions de r, $\partial^u = -\partial'^u$, et que, pour l'opérateur $q = c^{-1}\partial_t$, on le retrouve simplement agissant sur la fonction $\psi_n(x'_u, c\tau)$ seule.

Dans ces conditions, l'expression (1) peut s'écrire

$$(4)\quad 4\pi\psi_n(x_u, ct) = c\int_S [n_u\partial'^u - (n^v\partial'^w - n^w\partial'^v)\alpha_v\alpha_w] \times \left\{\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{c}} \psi_n(x'_u, c\tau)\, J_0(k_0\gamma)\, d\tau\right\} dS'$$
$$- c\int_S \left\{\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{c}} [(ik_0\alpha_4 + q\alpha_0)(\alpha_u n^u) + n_u\partial'^u - (n^v\partial'^w - n^w\partial'^v)\alpha_v\alpha_w] \times \psi_n(x'_u, c\tau)\, J_0(k_0\gamma)\, d\tau\right\} dS'.$$

Des équations de Dirac : $(q\alpha_0 - ik_0\alpha_4 - \alpha_u\partial'^u)\,\psi_n(x'_u, ct) = 0$, on déduit : $(q\alpha_0 - ik_0\alpha_4)\psi_n = (\alpha_u\partial'^u)\psi_n$. Multiplions les deux membres en avant par $\alpha_u n^u$; en utilisant (3) et en remarquant que pour les matrices du type Dirac, $\alpha_u\alpha_4 = -\alpha_4\alpha_u$, on a

$$(5)\quad (q\alpha_0 + ik_0\alpha_4)(\alpha_u n^u)\psi_n = [n_u\partial'^u + (n^v\partial'^w - n^w\partial'^v)(\alpha_v\alpha_w)]\psi_n.$$

Dans la deuxième intégrale de (4), faisons la substitution (5).

Les termes en $(n^v\partial'^w - n^w\partial'^v)(\alpha_v\alpha_w)\psi_n$ se détruisent, et il reste

$$(6)\quad 4\pi\psi_n(x_n, ct) = c\int_S n_u\partial'^u \left\{\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{c}} \psi_n(x'_u, c\tau)\, J_0(k_0\gamma)\, d\tau\right\} dS'$$
$$- 2c\int_S \left\{\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{c}} [n_u\partial'^u\psi_n(x'_u, c\tau)]\, J_0(k_0\gamma)\, d\tau\right\} dS'$$
$$- c\int_C (\alpha_v\alpha_w)\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{c}} \psi_n(x'_u, c\tau)\, J_0(k_0\gamma)\, d\tau\right\} dl^u.$$

La dernière intégrale est une intégrale de contour, transformée d'après la formule $\int_S [\vec{n}.\overrightarrow{\text{grad}}\,\Phi]\, dS = \int_C \Phi\, \overrightarrow{dl}$, si S est une cloison limitée par C, ainsi qu'il arrive dans les problèmes de diffraction par un trou percé dans un écran.

Pour des fonctions sinusoïdales de la forme $\psi_n(x_u)\, e^{ikct}$, nous avons montré [1] que :

$$(7)\quad \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\int_{-\infty}^{t-\frac{r}{c}} e^{ikc\tau}\, J_0(k_0\gamma)\, d\tau = -\frac{1}{c}\frac{e^{-iK_r}}{r}$$

avec $K^2 = k^2 - k_0^2$, de sorte qu'après suppression du facteur e^{ikct}, (6) devient

$$(8) \qquad 4\pi\psi_n(x_u) = \int_S \left\{ \frac{e^{-iKr}}{r} \frac{\partial}{\partial n} \psi_n - \psi_n \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{e^{-iKr}}{r}\right) \right\} dS' + \int_C \frac{e^{-iKr}}{r} \bar{\alpha}_u \psi_n \, dl^u.$$

en utilisant la matrice duale $\bar{\alpha}_u = 1/2(\alpha_v\alpha_w - \alpha_w\alpha_v)$ et en faisant toujours la sommation sur les indices muets. On peut naturellement aboutir à (8), en se servant de (2), (3), (5) et en partant de la formule ([2]) réduite pour les ondes sinusoïdales :

$$4\pi\psi_n(x_u) = (ik\alpha_0 + ik_0\alpha_4 + \alpha_u\partial^u) \int_S \frac{e^{-iKr}}{r} (\alpha_u n^u)\psi_n(x'_u)\, dS'.$$

L'intégrale de surface qui subsiste dans (8) se transforme en intégrale de contour suivant des méthodes classiques ([3]). S'il s'agit d'une source ponctuelle $Q(\xi_u)$ à une distance $\rho = \sqrt{(\xi_u - x'_u)(\xi^u - x'^u)}$ d'un point courant (x'_u) de S, on a

$$\int_S \left\{ \frac{e^{-iKr}}{r} \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{e^{-iK\rho}}{\rho}\right) - \frac{e^{-iK\rho}}{\rho} \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{e^{-iKr}}{r}\right) \right\} dS' = -\int_C \frac{e^{-iK(r+\rho)}}{r\rho} \frac{[\vec{r} \times \vec{\rho}]}{r\rho + \vec{r}\vec{\rho}} \vec{dl}.$$

L'expression (8) contient quatre formules ($n = 1, 2, 3, 4$) qui sont les mêmes que celles proposées par A. Rubinowicz ([4]), mais notre écriture a l'avantage d'être plus condensée grâce à l'usage des matrices de Dirac; la démonstration est aussi tout à fait différente.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Définitions et propriétés analytiques des matrices* R *et* S *associées aux forces tensorielles. I. Cas de la matrice* R. Note (*) de MM. **Williams Laskar** et **Marcos Moshinsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

En présence de forces tensorielles, on peut exprimer la fonction d'onde associée à l'état triplet sous la forme ([1]) :

$$\Psi = r^{-1} u_{1J}^{(r)} \vec{Y}_{J,J-1}^{M}(\theta, \varphi) + r^{-1} u_{2J}^{(r)} \vec{Y}_{J,J+1}^{M}(\theta, \varphi)$$

Pour $r < a$, les coefficients radiaux des harmoniques sphériques vectorielles vérifient l'équation matricielle :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - A(r) + E \right] \begin{bmatrix} u_{1J} \\ u_{2J} \end{bmatrix} = 0$$

([2]) E. Durand, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1337.

([3]) Baker et Copson, *The Mathematical Theory of Huygens' Principle*, Oxford, 1939; A. Rubinowicz, *Acta Physica Polonica*, XII, 1953, fasc. 3, 4.

([4]) *Acta physica Polonica*, XII, 3, 1934.

(*) Séance du 21 juin 1954.

([1]) M. Moshinsky, article à paraître au *Journal de Physique*.

avec :

$$A(r) = \frac{1}{r^2}\begin{bmatrix}(J-1)J & 0 \\ 0 & J(J+1)\end{bmatrix} + V_c(r) + \frac{V_T(r)}{2J+1}\begin{bmatrix}J-1 & -3[J(J+1)]^{\frac{1}{2}} \\ -3[J(J+1)]^{\frac{1}{2}} & J+2\end{bmatrix};$$

$V_c(r)$ et $V_T(r)$ sont des potentiels continus à court rayon d'action, que nous prendrons nuls pour $r > a$. Nous donnerons ici les définitions des matrices R et S (²) associées aux forces tensorielles ainsi que les propriétés analytiques de ces matrices considérées comme fonction de l'énergie $E = k^2$ ou du nombre d'onde k.

Notations : Le système utilisé est tel que $\hbar = c = 2\mu = 1$, μ étant la masse réduite. Nous n'indiquerons les indices J et M que s'ils sont indispensables. L'indice prime (′) traduit la dérivation par rapport à la variable r.

Deux solutions de (1), régulières et linéairement indépendantes, s'écrivent chacune suivant une colonne de la matrice $H_J(E, r)$:

$$H_J(E, r) = \begin{bmatrix}h^J_{11}(E, r), & h^J_{12}(E, r) \\ h^J_{21}(E, r), & h^J_{22}(E, r)\end{bmatrix}$$

avec les conditions :

(2) $$H_J(E, 0) = 0 \quad \text{et} \quad H'_J(E, 0) = 1.$$

Nous pouvons alors définir la matrice $R^J(E)$ par la relation :

(3) $$H_J(E, a) = \begin{bmatrix}R^J_{11}(E, a), & R^J_{12}(E, a) \\ R^J_{21}(E, a), & R^J_{22}(E, a)\end{bmatrix} H'_J(E, a).$$

La matrice R(E) ainsi définie ne dépend pas du couple choisi de solutions linéairement indépendantes. $H(E, r)$ étant solution de l'équation différentielle (1), compte tenu des conditions (2), toutes ses composantes, comme toutes les composantes de $H'_J(E, r)$ sont des fonctions entières de E (³) qui sont réelles si E est réel. Dans ce cas :

(4) $$R(E) = H(E, a)[H'(E, a)]^{-1}.$$

aura toutes ses composantes fonction de E, donc fonction paire de k, et de plus, fonction méromorphe de E comme quotient de deux fonctions entières de E (⁴).

En vue d'établir les propriétés analytiques de la matrice S, montrons que la partie imaginaire de toute forme hermitienne formée avec la matrice R(E) a le même signe que la partie imaginaire de E. Nous avons en effet (5) et (6) :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - A(r) + E\right] H = 0 \quad \text{et} \quad \left[\frac{d^2}{dr^2}\tilde{H}^* - \tilde{H}^* A(r) + \tilde{H}^* E^*\right] = 0.$$

(²) E. P. WIGNER et L. EISENBUD, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 29.

(³) E. GOURSAT, *Cours d'Analyse Mathématique*, t. III (4ᵉ éd.), p. 20-25.

(⁴) E. GOURSAT, *Cours d'Analyse Mathématique*, t. II (6ᵉ éd.)., p. 157.

En tenant compte du fait que la matrice A est réelle et symétrique, nous obtenons :

$$(7)\qquad \frac{d}{dr}[\tilde{H}^{*}H' - \tilde{H}^{*\prime}H] = (E^{*} - E)\tilde{H}^{*}H.$$

L'intégration entre o et a, compte tenu des conditions (2) donne alors :

$$(8)\qquad \tilde{H}^{*}(E, a)H'(E, a) - \tilde{H}^{*\prime}(E, a)H(E, a) = (E^{*} - E)\int_0^a \tilde{H}^{*}(E, r)H(E, r)\,dr.$$

L'équation (8) entraîne : $\text{dét}\,H'(E, a) \neq 0$ pour E complexe. On peut alors faire apparaître la matrice R(E) définie par (3) en multipliant (8) à gauche par $(\tilde{H}^{*\prime}(E, a))^{-1}$ et à droite par $(H'(E, a))^{-1}$ pour obtenir :

$$(9)\qquad R(E) - R^{*}(E) = (E - E^{*})\int_0^a [\tilde{H}^{*\prime}(E, a)]^{-1}\tilde{H}^{*}(E, r)H(E, r)[H'(E, a)]^{-1}\,dr.$$

Remarquons que si E est réelle, R(E) l'est aussi et l'équation (9) entraîne $R(E) = \tilde{R}(E)$, c'est-à-dire la symétrie de la matrice R(E).

Étant donné un vecteur constant X, arbitrairement choisi, écrivons la forme hermitienne :

$$[\tilde{X}^{*}(R(E) - \tilde{R}^{*}(E))X] = (E - E^{*})\int_0^a \tilde{X}^{*}[\tilde{H}^{*\prime}(E, a)]^{-1}\tilde{H}^{*}(E, r)H(E, r)[H'(E, a)]^{-1}\,dr.$$

L'intégrale du second membre est le carré d'un module, donc positive et nous avons bien :

$$(10)\qquad \text{Im}(\tilde{X}^{*}R(E)X)\,\text{Im}\,E > 0.$$

En raison des propriétés de méromorphie, $\text{Im}(X^{*}R(E)X)\,\text{Im}\,E > 0$, la fonction $(\tilde{X}^{*}R^{J}(E)X)$ définie par (3) pour chaque valeur de J, est bien une fonction du type $\mathcal{R}(E)$, déjà étudié par E. P. Wigner [5].

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le calcul de la polarisabilité des orbitales atomiques 2p.* Note de MM. **Jacques Tillieu** et **Jean Guy**, présentée par M. Jean Cabannes.

Pour déterminer la polarisabilité des orbitales atomiques $2p$, il convient de résoudre l'équation [1] :

$$(1)\qquad 2u\psi_0 + \psi_0\Delta f + 2\,\overrightarrow{\text{grad}\,f}.\overrightarrow{\text{grad}\,\psi_0} = 0,$$

---

[5] *Annals of Mathematics*, 53, 1951, p. 36.

[1] Tous les calculs sont faits en unités atomiques : a_0 pour les distances, e^2/a_0 pour les énergies et a_0^3 pour les polarisabilités.

où ψ_0 représentera par exemple la fonction propre $2p_z$, le champ étant supposé appliqué suivant l'axe $Ou(u = x, y$ ou $z)$ (²).

1. Les directions Ox et Oy donneront évidemment des résultats identiques. Avec $\psi(2p_z) = \sqrt{c^5/\pi}\,\rho\cos\theta e^{-c\rho}$, l'équation (1) s'écrit

$$2\rho^2 e^{-c\rho}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi + \psi_0\,\Delta f + 2\,\overrightarrow{\text{grad}\,f}.\overrightarrow{\text{grad}\,\psi_0} = 0 \tag{2}$$

et peut être résolue rigoureusement. Il suffit de poser

$$f(\rho, \theta, \varphi) = g(\rho)\sin\theta\sin\varphi \tag{3}$$

car cette transformation permet la séparation des variables et (2) se réduit à l'équation différentielle

$$2\rho^2 + \rho\frac{d^2g}{d\rho^2} + (4 - c\rho)\frac{dg}{d\rho} - \frac{4}{\rho}g = 0 \tag{4}$$

qui admet la solution particulière

$$g(\rho) = \rho\left(\frac{\rho}{2c} + \frac{3}{2c^2}\right), \tag{5}$$

d'où

$$f(\rho, \theta, \varphi) = \rho\left(\frac{\rho}{2c} + \frac{3}{2c^2}\right)\sin\theta\sin\varphi. \tag{6}$$

Cette solution est convenable, car la fonction propre perturbée par le champ électrique est de carré sommable. Elle conduit à la valeur rigoureuse de la polarisabilité

$$\alpha_x(2p_z) = \alpha_y(2p_z) = \int 2xf\psi_0^2\,d\tau = \frac{39}{4c^4}. \tag{7}$$

2. Pour $\alpha_z(2p_z)$, il n'a malheureusement pas été possible de trouver un système de coordonnées permettant la séparation des variables de l'équation (1) qui s'écrit en coordonnées polaires

$$\rho^2\sin\theta\cos\theta\frac{\partial^2 f}{\partial\rho^2} + \sin\theta\cos\theta\frac{\partial^2 f}{\partial\theta^2} + 2\rho(2 - c\rho)\sin\theta\cos\theta\frac{\partial f}{\partial\rho} + (\cos^2\theta - 2\sin^2\theta)\frac{\partial f}{\partial\theta} + 2\rho^3\sin\theta\cos^2\theta = 0. \tag{8}$$

Cette équation permet toutefois de montrer facilement que les polarisabilités $\alpha(c_1)$ et $\alpha(c_2)$ correspondant à deux valeurs c_1 et c_2 de la constante c, sont encore liées par la relation

$$\frac{\alpha(c_2)}{\alpha(c_1)} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^4. \tag{9}$$

En utilisant la méthode empirique de Hassé (³) avec $c = 1/2$ et en prenant pour

(²) J. GUY et M. HARRAND, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 616 et 716.

(³) H. R. HASSE, *Proc. Camb. Philos. Soc.*, 26, 1930, p. 542.

f le développement

(10) $$f(\rho, \theta) = [b_0 + b_1\rho + b_2\rho^2 + \ldots] \cos\theta,$$

on obtient un tableau de résultats dont la convergence paraît acceptable.

Nombre de paramètres	1	2	3	4
$\alpha_z(2p_z)$	1 080	1 542,8	1 544,9	1 546,3

En conclusion, on trouve pour les polarisabilités des orbitales du type $2p$

$$\alpha_x(2p_z) = \alpha_y(2p_z) = \frac{39}{4c^4} \quad \text{(valeur rigoureuse)},$$

$$\alpha_z(2p_z) = \frac{1546}{16c^4} \quad \text{(valeur approchée)}.$$

MAGNÉTISME. — *Étude paramagnétique et thermique de l'alliage de Heusler* $MnSnCu_2$. Note de MM. **Pierre Taglang** et **Georges Asch**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'apparition du ferromagnétisme dans le système ternaire Mn, Sn, Cu est attribuée à l'existence d'une phase métallique, cristallisant dans le réseau du cube centré. Elle a pour paramètre $a = 6,16$ Å et pour formule stœchiométrique $MnSnCu_2$ (1), (2). Cette phase n'est cependant stable qu'à des températures supérieures à 500° C et son domaine d'extension est important à des températures supérieures à 625° C (3). E. Persson (2) a pu montrer par analyse aux rayons X que par des revenus lents à basse température cette phase est détruite; en même temps apparaissent deux phases : la phase ε du système Cu-Sn et un réseau cube à faces centrées de maille 7 Å environ. Cette transformation est accompagnée de la disparition des propriétés ferromagnétiques. Il en résulte que les traitements thermiques ont une grande influence sur les propriétés magnétiques de l'alliage $MnSnCu_2$.

Afin de pouvoir déterminer avec précision les températures de trempe donnant la plus forte aimantation, nous avons étudié cette transformation. L'alliage utilisé, de composition 25 % at. Mn, 25 % at. Sn, 50 % at. Cu a été fondu sous vide dans un four H. F. à partir des constituants dans un creuset en spinelle. Par un revenu lent de haute température suivi d'un recuit de 2500 h à 320° C, nous avons entièrement détruit la phase ferromagnétique.

L'étude paramagnétique faite sur l'échantillon ainsi traité permet de distinguer quatre états :

1° de 15° C à 400° C : l'état stable à basse température, caractérisé par

(1) E. Persson, *Z. Phys.*, 57, 1929, p. 115.
(2) S. Valentiner, *Z. Metallkunde*, 44, 1953, p. 59.
(3) L. A. Carapella et R. Hultgren, *Trans. A. T. M. E.*, 1942, p. 232.

une constante de Curie $C_M^1 = 2,230$ et un point de Curie paramagnétique $\Theta_1 = +123°$ K; l'apparition sur la courbe du point de Curie de l'état ferromagnétique $\Theta_f = 245°$ C indique qu'il subsistait des traces de cet état;

2° de 400° C à 440° C un état intermédiaire. Dans cette région la susceptibilité paramagnétique reste sensiblement constante : $\chi = 21,9.10^{-6}$;

3° de 440° C à 650° C l'état stable à haute température : $C_M = 1,402$ et $\Theta_2 = +514°$ K. Le moment paramagnétique ($3,34\ \mu_B$) de cet état est inférieur au moment ferromagnétique ($3,94\ \mu_B$), ce qui est exceptionnel. A 650° C, fusion de l'alliage accompagnée d'une forte discontinuité des propriétés paramagnétiques.

4° Pour des températures supérieures à 650° C : état liquide : $C_M = 2,910$, $\Theta_3 = -119°$ K.

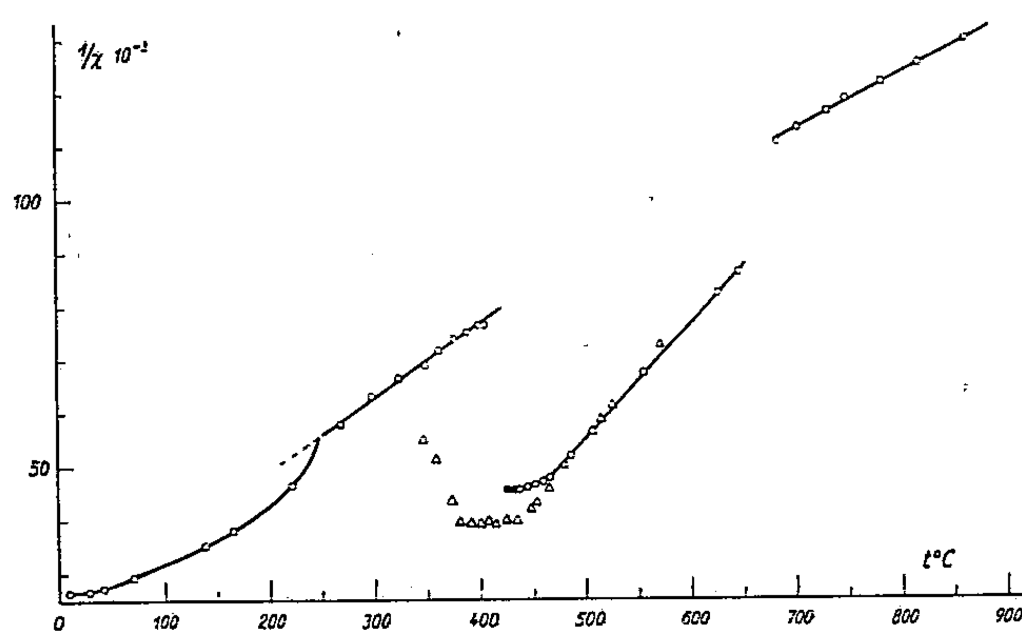


Fig 1 *Étude paramagnétique*

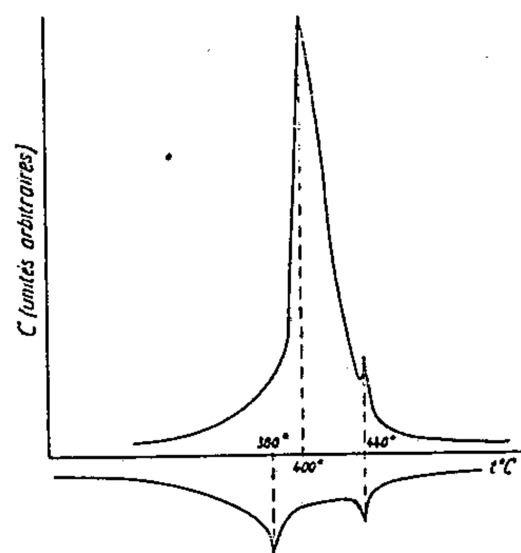


Fig.2 *Étude thermique différentielle*

Les deux résultats importants de cette étude sont :

1° la forte discontinuité des propriétés paramagnétiques accompagnant la fusion de l'alliage. Elle peut être expliquée par la disparition de la surstructure cube à faces centrées. A l'état de surstructure, les atomes de Mn sont à une distance de 4,36 Å alors que sans surstructure il peut y avoir des atomes de Mn à une distance de 2,68 Å, distance qui correspond pour le Mn à un champ moléculaire négatif. Ce fait semble donc confirmer l'hypothèse de l'existence de la surstructure jusqu'à la fusion.

2° l'existence de l'état à susceptibilité constante. L'étude paramagnétique reprise sur différents échantillons dans le domaine de température de 380 à 440° C a montré que cet état est reproductible. Nous avons donc admis qu'il y avait deux transformations, une aux environs de 380° C et une seconde à 440° C. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons fait une analyse thermique différentielle (*fig.* 2). Cette étude a permis d'identifier deux transformations : la première, irréversible, caractérisée par un effet thermique important a lieu à 405° C par températures croissantes et à 380° C par températures décroissantes.

Elle correspond à la ségrégation de la phase cube centré en deux phases : cube à faces centrées de paramètre 7 Å et phase ε du système CuSn. La seconde, beaucoup plus faible et sensiblement réversible a lieu à 440°C.

Des trempes effectuées à partir de températures comprises entre 380°C et 440°C ont donné un ferromagnétisme faible, dû probablement au fait que la transformation réversible n'était pas complète. Des trempes à partir de températures supérieures à 440°C donnent un état fortement ferromagnétique ($\mu = 3,94\ \mu_B$ par at. de Mn), le maximum d'aimantation étant obtenu pour une température de trempe de 600°C. L'existence des deux transformations et de l'état intermédiaire permet d'expliquer l'influence de la vitesse de trempe sur les propriétés de l'état ferromagnétique observée par Carapella et Hultgren ([3]). Afin d'obtenir à basse température l'état ferromagnétique pur, il convient en effet de traverser le plus rapidement possible le domaine de température correspondant à deux transformations et à l'état intermédiaire. L'étude de l'influence du traitement thermique sur les propriétés ferromagnétiques de cet alliage est en cours.

MAGNÉTISME. — *Concordance des mesures de rapports gyromagnétiques après correction d'une erreur systématique portant sur certaines expériences.* Note de MM. **Sheldon Brown, André J.-P. Meyer** et **G.-G. Scott**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Les résultats des expériences gyromagnétiques directes (effet Barnett ou effet Einstein-de Haas), sont assez divergents : suivant les auteurs les rapports gyromagnétiques ([1]) des éléments et alliages de la famille du fer se groupent soit près de $\rho = 1,00\ m/e$ (Chattock et Bates, Sucksmith et Bates, Coeterier, Meyer), soit autour de valeurs supérieures de quelques pourcent à ce nombre (Barnett, Ray-Chaudhuri, Kikoin et Gubar, Barnett et Kenny, Scott).

La précision accrue des expériences récentes permettait de penser qu'une erreur devait affecter l'un de ces groupes de résultats. Cette erreur a pu être mise en évidence au cours de la réalisation à Strasbourg d'un nouvel appareil de mesure.

La détermination habituelle de l'effet Einstein-de Haas nécessite la mesure de l'amplitude angulaire du système oscillant sous l'effet des impulsions gyromagnétiques. On mesure généralement cette amplitude par lecture sur une échelle de la déviation d'un faisceau lumineux réfléchi par un miroir porté par le système, la distance du miroir à l'échelle étant connue. Le miroir utilisé étant habituellement plan, on intercale dans le faisceau lumineux une lentille

---

([1]) Le rapport gyromagnétique défini par le rapport du moment cinétique total au moment magnétique total est désigné par ρ. Il est égal à m/e pour un électron tournant et à $2\ m/e$ pour un électron orbital.

convergente qui, dans certains dispostifs expérimentaux, est traversée deux fois par le faisceau. Dans ce cas la distance optique effective se réduit à la distance lentille-échelle. C'est cette distance réduite qu'il convient alors d'utiliser pour le calcul des amplitudes angulaires à définir.

Dans le tableau ci-dessous figurent les valeurs de $\rho . e/m$ ainsi corrigées concernant les mesures antérieures de deux d'entre nous ([2]), ([3]), ainsi que les résultats correspondants de Barnett ([4]).

	Fe.	Co.	Ni.	FeCo.	Fe_3Ni.	FeNi.	Permalloy.	Supermalloy.
Barnett (effets Barnett et Einstein-de Haas).	1,035 ±003	1,078 ±007	1,046 ±004	1,068 ([5]) ±013	1,017 ±001	1,051	1,050 ±004	–
Meyer (effet Einstein-de Haas)............	1,033 ±004	–	1,040 ±002	1,039 ±007	1,003 ±036	1,044 ±009	–	–
Scott (effet Einstein-de Haas)............	1,038 ±001	1,079 ±004	1,089 ±002	–	–	–	–	1,047 ±001

On remarque que les résultats, maintenant en très bon accord entre eux, se groupent avec ceux de Barnett sauf pour le nickel et l'alliage FeCo. Notons que les nombres de Barnett concernent les moyennes des résultats obtenus par deux méthodes, aimantation par rotation (effet Barnett) et rotation par aimantation (effet Einstein-de Haas), dont les résultats sont en bon accord entre eux.

Cette correction, qui rapproche les résultats de différents auteurs, est par ailleurs trop faible pour porter atteinte aux conclusions énoncées antérieurement ([3]) au sujet du désaccord entre le rapport gyromagnétique ρ du Supermalloy mesuré directement et le nombre ρ déduit d'observations sur la résonance ferromagnétique en ondes centimétriques.

La correction mentionnée s'applique aux résultats de Chaudhuri et de Coeterier, les derniers prenant ainsi place dans le groupe des valeurs à $\rho > 1{,}00$ m/e. Par contre la correction ne s'applique ni aux expériences de Chattock et Bates, les lectures d'amplitude ayant été faites par lunette et échelle, ni aux expériences de Sucksmith et Bates ([6]) : leurs résultats restent groupés près de $\rho = 1{,}00$ m/e. Toutefois il nous apparaît maintenant hors de doute que les ferromagnétiques du groupe du fer sont en général caractérisés par des rapports gyromagnétiques effectivement supérieurs à m/e, les faibles valeurs du ρ de Fe_3Ni étant en accord avec les nombres déduits de mesures des moments à saturation ([7]). Des expériences actuellement en cours devront per-

([2]) A. J.-P. Meyer, *Ann. de Phys.*, 6, 1951, p. 171.
([3]) G.-G. Scott, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 697; *ibid.*, 89, 1953, p. 618.
([4]) *Phys. Rev.*, 66, 1944, p. 224.
([5]) S. J. Barnett et H. S. Kenny, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 723.
([6]) Suivant communication privée des auteurs.
([7]) S. Brown et A. J.-P. Meyer, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1480.

mettre de reconnaître si ρ peut se rapprocher de 1,00 m/e dans certaines conditions particulières.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur les formules générales de la théorie des milieux polarisés.* Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

On se propose de généraliser les équations que l'on trouve dans les traités classiques [1] et on les déduit toutes de deux formules fondamentales par un enchaînement de définitions et d'identités.

Considérons un volume v polarisé, limité par une surface S, dans lequel n'existe ni charges ni courants. Ce milieu est caractérisé par une densité de polarisation électrique $\vec{P}(\xi, \eta, \zeta, t)$ et une densité de polarisation magnétique $\vec{M}(\xi, \eta, \zeta, t)$ [2]. A partir de ces densités on définit les potentiels de polarisation électrique $\vec{\Pi}$ et magnétique $\vec{\Theta}$ par les expressions

$$(1)\qquad \vec{\Pi} = \frac{1}{4\pi}\int_v [\vec{P}]\frac{dv}{r}, \qquad \vec{\Theta} = \frac{\mu_0}{4\pi}\int_v [\vec{M}]\frac{dv}{r},$$

où les crochets désignent les fonctions prises au temps retardé $t-(r/c)$; r est la distance du point ξ, η, ζ au point x, y, z. En appliquant à ces équations l'opérateur dalembertien $\square = \varepsilon_0\mu_0\partial_t^2 - \Delta$, on obtient les relations

$$(2)\qquad \square\vec{\Pi} = \vec{P}\begin{cases}1\\1/2\\0\end{cases} \qquad \square\vec{\Theta} = \mu_0\vec{M}\begin{cases}1\\1/2\\0\end{cases}$$

On a 1, 1/2, 0 suivant que le point x, y, z est à l'intérieur du volume v, sur la surface S qui le limite, ou à l'intérieur de S.

A partir de (1) on définit les quatre potentiels et antipotentiels $\vec{A}$, V, $\vec{A}^*$, V^* par les relations

$$(3)\qquad \begin{cases}\vec{A} = \mu_0\,\partial_t\vec{\Pi} + \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{\Theta}, & \vec{A}^* = \varepsilon_0\,\partial_t\vec{\Theta} - \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{\Pi};\\ \varepsilon_0 V = -\,\text{div}\vec{\Pi}, & \mu_0 V^* = -\,\text{div}\vec{\Theta}.\end{cases}$$

En prenant la divergence de $\vec{A}$, $\vec{A}^*$ et en appliquant l'opérateur ∂_t à V, V^*, on voit que l'on a les identités

$$(4)\qquad \text{div}\vec{A} + \varepsilon_0\mu_0\,\partial_t V = 0, \qquad \text{div}\vec{A}^* + \varepsilon_0\mu_0\,\partial_t V^* = 0.$$

(*) Séance du 21 juin 1954.

(1) *Voir* par exemple, J. A. Stratton, *Electromagnetic theory*, p. 28 à 32.

(2) Il s'agit du moment défini à partir des courants; on pourrait aussi introduire le moment $\vec{M}^*$ défini à partir des masses magnétiques et tel que $\vec{M}^* = \mu_0\vec{M}$.

Grâce à l'identité $\overrightarrow{\text{rot}}\,\overrightarrow{\text{rot}} = \overrightarrow{\text{grad}}\,\text{div} - \Delta$ et à (2) on obtient aussi facilement les relations

$$(5)\qquad \begin{cases} \varepsilon_0\left(\overrightarrow{\text{grad}}\,V + \partial_t \vec{A}\right) - \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{A}^* = \vec{P} \begin{cases} 1 \\ 1/2 \\ 0 \end{cases} \\ \mu_0\left(\overrightarrow{\text{grad}}\,V^* + \partial_t \vec{A}^*\right) + \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{A} = \mu_0 \vec{M} \begin{cases} 1 \\ 1/2 \\ 0 \end{cases} \end{cases}$$

En prenant le dalembertien des équations (3) et en tenant compte de (2), on en déduit

$$(6)\qquad \begin{cases} \square \vec{A} = \mu_0\left(\partial_t \vec{P} + \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{M}\right) = \mu_0 \vec{i}', & \square V = -\dfrac{1}{\varepsilon_0}\,\text{div}\,\vec{P} = \dfrac{\rho'}{\varepsilon_0}, \\ \square \vec{A}^* = \varepsilon_0\mu_0\,\partial_t \vec{M} - \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{P} = \varepsilon_0 \vec{i}^*, & \square V^* = -\ \text{div}\,\vec{M} = \dfrac{\rho^*}{\mu_0}, \end{cases}$$

ce qui définit les densités de charges et de courants électriques fictifs ρ', $\vec{i}'$ ainsi que les densités de charges et de courants magnétiques fictifs ρ^*, $\vec{i}^*$.

Les formules de définition des champs $\vec{E}$, $\vec{H}^*$ et des inductions $\vec{B}$, $\vec{D}^*$ en fonction des potentiels et antipotentiels s'écrivent

$$(7)\qquad \begin{cases} \vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\,V - \partial_t \vec{A}, & \vec{D}^* = -\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{A}^*, \\ \vec{B} = \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{A}, & \vec{H}^* = -\overrightarrow{\text{grad}}\,\vec{V}^* - \partial_t \vec{A}^*. \end{cases}$$

Avec ces définitions les expressions (5) prennent la forme

$$(8)\qquad \vec{E} = \varepsilon_0^{-1}\left(\vec{D}^* - \vec{P}\begin{cases} 1 \\ 1/2 \\ 0 \end{cases}\right), \qquad \vec{B} = \mu_0\left(\vec{H}^* + \vec{M}\begin{cases} 0 \\ 1/2 \\ 1 \end{cases}\right)$$

Ce sont les relations classiques entre les champs et les inductions.

Des définitions (7) il résulte aussi que l'on a identiquement

$$(9)\qquad \begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{E} + \partial_t \vec{B} = 0, & \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{H}^* - \partial_t \vec{D}^* = 0, \\ \text{div}\,\vec{B} = 0, & \text{div}\,\vec{D}^* = 0. \end{cases}$$

Ce sont les équations de Maxwell. Si l'on ne conserve que les vecteurs $\vec{E}$, $\vec{B}$, ces équations prennent la forme

$$(10)\qquad \begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{E} + \partial_t \vec{B} = 0, & \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{B} - \varepsilon_0\mu_0\,\partial_t \vec{E} = \mu_0 \vec{i}', \\ \text{div}\,\vec{B} = 0, & \text{div}\,\vec{E} = \dfrac{\rho'}{\varepsilon_0}. \end{cases}$$

et si l'on ne conserve que les vecteurs $\vec{D}^*$, $\vec{H}^*$, elles s'écrivent

$$(11)\qquad \begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{D}^* + \varepsilon_0\mu_0\,\partial_t \vec{H}^* = -\varepsilon_0 \vec{i}^*, & \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{H}^* - \partial_t \vec{D}^* = 0, \\ \text{div}\,\vec{H}^* = \dfrac{\rho^*}{\mu_0}, & \text{div}\,\vec{D}^* = 0. \end{cases}$$

Pour être complet il faut aussi donner l'expression de la densité de force qu'un champ donné par $\vec{E}$, $\vec{B}$ ou par $\vec{D}^*$, $\vec{H}^*$, exerce sur ce milieu polarisé, soit

$$(12) \qquad \vec{f} = \rho'\vec{E} + [\vec{i}' \times \vec{B}] \quad \text{ou} \quad \vec{f} = \rho^*\vec{H}^* - [\vec{i}^* \times \vec{D}^*],$$

OPTIQUE. — *Étude optique de couches monomoléculaires formées par un corps organique absorbant*. Note de MM. **Pierre Dubouloz** et **Renaud Rinaldi**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons étudié des couches monomoléculaires d'hémine formées soit à la surface de l'eau soit sur support de verre ou de silice fondue.

Ce pigment nous a paru particulièrement intéressant car, d'une part, il forme à la surface de l'eau des couches monomoléculaires rigides ([1]) — et orientées à cause du caractère polaire que lui confère sa structure — et, d'autre part, il est extrêmement absorbant surtout vers 4000 Å.

Dans une première série d'expériences nous avons mesuré, pour quatre longueurs d'onde, les variations di de l'incidence brewsterienne lorsque l'on passe de l'eau pure à l'eau recouverte d'une couche monomoléculaire d'hémine.

Le dispositif optique utilisé comprend essentiellement une source suivie de filtres et disposée au foyer-objet d'un système achromatique très ouvert donnant de la source une image sur la surface à étudier. Le rayon moyen incident fait avec la normale à cette surface un angle voisin de celui de l'incidence brewsterienne. Un pinceau réfléchi très étroit, délimité par une fente, est repéré à l'aide d'un cercle gradué dont le centre coïncide avec l'image et est reçu par un système rigide, nicol analyseur-cellule photoélectrique, mobile dans le plan du cercle gradué autour du centre de ce dernier.

Les mesures, de part et d'autre de l'incidence brewsterienne, des intensités I_1 et I_2 des rayons réfléchis polarisés respectivement dans le plan d'incidence et dans un plan perpendiculaire permettent de tracer les courbes $I_1/I_2 = f(i)$.

On détermine aisément le minimum de chaque courbe, d'allure parabolique, en traçant le diamètre lieu des milieux des cordes.

Avec une erreur estimée à $\pm 2'$, nous avons trouvé comme valeurs moyennes de di :

Pour 7500 Å...........	la valeur $di =$	12′
» 5461 Å...........	»	14′
» 4358 Å...........	»	30′
» 3650 Å...........	»	35′

Ces valeurs moyennes obtenues pour le décalage dû aux couches monomoléculaires sont fonctions de λ et leur constance, pour une longueur d'onde

([1]) A. E. Alexander, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1813.

déterminée, semble montrer que, dans nos conditions expérimentales, l'orientation des molécules à la surface de l'eau est toujours la même.

Dans le cas des couches sur silice nous avons opéré avec les radiations $\lambda = 5\,461$ et $3\,650$ Å. Ici encore di varie avec λ, mais le phénomène nous est apparu plus complexe surtout du fait qu'il nous a été impossible de former des couches identiques donnant toujours la même déviation et cela malgré que l'on ait fait varier différents facteurs susceptibles d'influencer cette formation.

Toutefois, les valeurs obtenues pour di semblent se grouper et c'est ainsi que pour $\lambda = 3\,650$ Å, on obtient les valeurs moyennes suivantes : 19′, 24′ et 32′.

Pour interpréter ces faits, il semble légitime de penser que les molécules d'hémine en se déposant sur la silice ne se disposent pas toujours de la même façon puisqu'ici les groupements hydrophiles deviennent sans action. Cette hypothèse paraît d'ailleurs confirmée par le fait que les rapports entre les nombres mesurant les déplacements sont comparables à ceux des dimensions de la molécule, cette dernière étant assimilée à un parallélépipède rectangle.

L'étude d'une série de couches monomoléculaires superposées sur une lame de verre a été faite en mesurant la densité optique de la lame après formation de chacune des couches.

Pour $\lambda = 3\,650$ Å, les variations successives des valeurs en millièmes de la densité optique peuvent se classer en deux groupes dont les moyennes sont : 9,6 et 14; le rapport de ces moyennes est encore voisin de deux des rapports des dimensions de la molécule.

Enfin une lame de verre sur laquelle avaient été déposées douze couches nous a permis de tracer la courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour l'hémine solide et de retrouver le sommet voisin de 4 000 Å, caractéristique du noyau tétrapyrrolique, déjà mis en évidence dans le cas des solutions.

SPECTROSCOPIE. — *Théorie statistique de l'effet de la pression sur les raies spectrales*. II. Note (*) de M. **René Bergeon**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'auteur présente dans cette Note les résultats des calculs annoncés précédemment (1) et destinés à tenir compte du rôle que jouent les forces répulsives dans le déplacement et l'élargissement des raies atomiques sous l'effet de la pression, et à interpréter des résultats récents (S. Robin et J. Robin).

Le modèle statistique déjà utilisé par H. Margenau (2) nous a semblé particulièrement adapté au cas des pressions élevées. Les hypothèses sont les

(*) Séance du 14 juin 1954.

(1) R. Bergeon, S. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 360.

(2) *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 755-765; H. Margenau et W. W. Watson, *Rev. Mod. Phys.*, 8, 1936, p. 22-53.

suivantes : répartition uniforme des molécules perturbatrices M_j du gaz compresseur autour de l'atome A optiquement actif; adiabaticité des perturbations; additivité des forces répulsives. Ainsi la perturbation de fréquence due aux N molécules M_j est $\nu-\nu_0=\sum_{j=1}^{N}\varepsilon(r_j)$, ν_0 étant la fréquence de la raie non perturbée.

La perturbation $\varepsilon(r)$ provenant de chaque interaction AM_j a été prise sous la forme [1] $\varepsilon(r)=\beta r^{-12}-\alpha r^{-6}$.

Comme l'a signalé H. Margenau [3], la probabilité d'absorption (ou d'émission) de la fréquence $\nu-\nu_0$ se calcule en considérant l'effet statistique des N perturbations $\varepsilon(r_j)$ comme un processus de Markoff. Selon l'analyse de Markoff [4], cette probabilité s'exprime par

$$(1)\qquad I_N(\nu)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-i\nu\rho}A_N(\rho)\,d\rho;$$

$A_N(\rho)$ transformée de Fourier de la probabilité cherchée, est liée directement aux données physiques par

$$A_N(\rho)=\left[\frac{1}{V}\int_0^{\infty}e^{i\rho\varepsilon(r)}\,4\pi r^2\,dr\right]^N.$$

Si N et le volume total V tendent vers l'infini (n étant la densité moléculaire), on obtient

$$(2)\qquad A(\rho)=\exp[-4\pi n V'(\rho)];\qquad V'(\rho)=\int_0^{\infty}\{1-\exp[i\rho\varepsilon(r)]\}r^2\,dr.$$

L'élimination des constantes α et β figurant dans $\varepsilon(r)$ se fait en exprimant les grandeurs physiques à l'aide d'unités appropriées [nous renvoyons à la référence [1] pour les notations réduites utilisées par la suite]. La fonction $V'(\rho)$ est représentée ainsi par

$$A'(z)+iB'(z)=-e^{-\frac{i\pi}{8}}\Gamma\left(-\frac{1}{4}\right)F\left(-\frac{1}{4},\frac{1}{2},-\frac{iz}{4}\right)z^{\frac{1}{4}}-e^{-\frac{3i\pi}{8}}\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)F\left(\frac{1}{4},\frac{3}{2},-\frac{iz}{4}\right)z^{\frac{3}{4}},$$

où $F(a, b, u)$ désigne comme d'habitude la fonction hypergéométrique confluente. Cette expression correspond au cas où $\alpha\beta>0$, réalisé le plus souvent dans les résultats expérimentaux.

---

(3) *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 156-158.

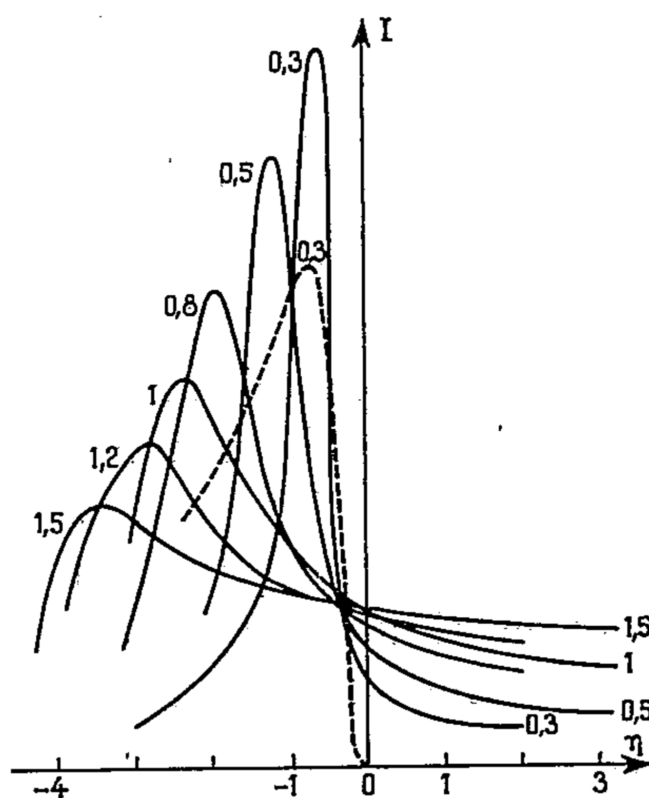
(4) A. A. MARKOFF, *Wahrscheinlichkeitsrechnung*, Leipzig, 1912; S. CHANDRASEKHAR, *Rev. Mod. Phys.*, 15, 1943, p. 1-89.

Le calcul de la distribution $I(\nu)$ se ramène à celui de l'intégrale

$$(3) \qquad I(\eta)=\int_0^\infty e^{-\delta A'}\cos(\delta B'+\eta x^2)x\,dx \qquad (z=x^2)$$

à un facteur constant près.

Nous avons calculé les fonctions A' et B' par sommation d'une série pour $x \leq 4$, ce qui s'est avéré suffisant pour assurer la convergence de l'intégrale (3). L'évaluation de celle-ci a nécessité l'emploi d'une calculatrice électronique commandée par cartes perforées (IBM 604). La formule de Simpson a été utilisée et, en faisant varier x de 0,02 en 0,02, l'intégrale I était connue à mieux de trois chiffres exacts.



Profils théoriques des raies perturbées. — Les densités réduites δ sont indiquées au sommet de chaque courbe. La courbe en pointillés est un profil de Margenau.

Les résultats sont représentés sur le graphique, où est porté pour comparaison un profil calculé en l'absence du terme répulsif r^{-12} [H. Margenau (2)]. A la densité réduite $\delta=0,3$, ce terme a déjà profondément altéré la largeur et la dissymétrie de la raie. Cette dissymétrie est déjà en voie de changer de sens et aux densités plus élevées, on observe qu'elle est très accusée vers le « rouge ». Pour $\delta=1,5$, le pied violet s'est élevé presque jusqu'à la demi-hauteur, tout en gardant une pente très faible. Cette allure assez particulière du profil théorique rend alors difficile l'évaluation précise de la « demi-largeur ». La loi d'élargissement en fonction de la densité est bien plus lente que la loi trouvée par Margenau $\Delta\eta_{1/2}=23,25\,\delta^2$. Ce fait est lié au changement de dissymétrie signalé plus haut. La loi de déplacement s'écarte aussi très vite de la loi $\Delta\eta=-(8\pi/3)\delta^2$ obtenue sans l'effet des forces répulsives. Malheureusement de nouveaux calculs sont nécessaires pour atteindre la partie intéressante de la courbe $\eta_{max}=f(\delta)$

où la raie déplacée revient vers sa position primitive (c'est-à-dire vers le violet). La partie déjà connue ($\delta \leqq 1,5$) a cependant pu fournir d'intéressantes comparaisons théorie-expérience qui seront publiées incessamment.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Effet Raman et symétrie de l'ion* ClO_4^- *dans les cristaux de perchlorates de magnésium, de zinc et de cadmium.* Note de Mlle **Annette Weil** et M. **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'action perturbatrice du cation sur les oscillations fondamentales de l'ion ClO_4^- croît avec son rayon.

L'étude aux rayons X de la structure des cristaux de perchlorates a conduit West [1] à attribuer au sel de magnésium le groupe C_{2v}^7— P*nm*, au sel de zinc, le système hexagonal sans préciser de groupe, au sel de cadmium, le groupe C_{3v}^1— P3*m*1. Le sel de magnésium est d'ailleurs faiblement biaxe et pseudo-hexagonal.

La méthode de Bergmann nous a permis de reconnaître la forte piézo-électricité des sels de Mg et Zn lorsqu'on les comprime suivant l'axe principal; mais nous n'avons pu mettre la piézoélectricité en évidence sur le sel de cadmium. On ne pouvait donc hésiter qu'entre les groupes C_{6v} ou C_6 pour les cristaux de perchlorate de zinc. Des diagrammes de Laue, que nous devons à M. H. Curien, ont montré que la symétrie est C_{6v}.

Les spectres de diffusion des trois composés ont été étudiés sur des mono-cristaux, de façon à pouvoir en déduire le type de symétrie des raies. Compte tenu de la symétrie propre des ions dans le cristal et de leur nombre Z dans la maille, chacune des quatre oscillations fondamentales d'un ion ClO_4^- en forme de tétraèdre régulier donne, en théorie, par cessation de dégénérescence et couplage, le nombre suivant des oscillations actives en diffusion de chacun des types de symétrie (désigné par la notation de Placzek).

$(ClO_4)_2Mg, 6H_2O$, Z = 2. Symétrie propre de $ClO_4^-: C_s$.

ν_1 (simple) $\rightarrow 1A_1 + 1B_2$; ν_2 (double) $\rightarrow 1A_1 + 1A_2 + 1B_1 + 1B_2$;

ν_3 et ν_4 (triples) $\rightarrow 2A_1 + 1A_2 + 1B_1 + 2B_2$.

$(ClO_4)_2Zn, 6H_2O$, Z = 2. Symétrie propre de $ClO_4^-: C_3$ (ou C_{3v}).

$\nu_1 \rightarrow 1A$ (ou $1A_1$); $\nu_2 \rightarrow 1E^+ + 1E^-$; ν_3 et $\nu_4 \rightarrow 1A$ (ou $1A_1$) $+ 1E^+ + 1E^-$.

$(ClO_4)_2Cd, 6H_2O$, Z = 1. Symétrie propre de $ClO_4^-: C_{3v}$.

$\nu_1 \rightarrow 1A$; $\nu_2 \rightarrow 1E$; ν_3 et $\nu_4 \rightarrow 1A + 1E$.

Le tableau suivant donne, pour les raies observées, le nombre d'ondes $\Delta\nu$ en cm^{-1}, l'intensité relative I des composantes du tenseur de polarisabilité dérivé correspondant et le type de symétrie des raies.

---

(1) *Zeits. für Kristallographie*, 88, 1934, p. 198.

	$(ClO_4)_2Mg, 6H_2O$.		$(ClO_4)_2Zn, 6H_2O$.			$(ClO_4)_2Cd, 6H_2O$.		
	$\Delta\nu$.	I.	$\Delta\nu$.	I.	Type.	$\Delta\nu$.	I.	Type.
ν_2....	464 ± 2	$\varepsilon^2_{XY} < \varepsilon^2_{ZX}$	465 ± 1	$\varepsilon^2_{XY} < \varepsilon^2_{ZX}$	$E^+ + E^-$	463 ± 1	$\varepsilon^2_{XY} < \varepsilon^2_{ZX}$	E
ν_4....	624	$\varepsilon^2_{ZZ} \gg \varepsilon^2_{XX}$ et ε^2_{YY}	625 ± 1	$\varepsilon^2_{ZZ} \gg \varepsilon^2_{XX}$ et ε^2_{YY}	A	623	$\varepsilon^2_{ZZ} \gg \varepsilon^2_{XX}$ et ε^2_{YY}	A
	636 ± 2	$\varepsilon^2_{XY} > \varepsilon^2_{ZX}$	634 ± 3	$\varepsilon^2_{XY} > \varepsilon^2_{ZX}$	$E^+ + E^-$	631 ± 1	$\varepsilon^2_{XY} > \varepsilon^2_{ZX}$	E
ν_1....	938 ± 3	–	935 ∓ 2	–	A	936 ± 1	–	A
ν_3....	1078 ± 3	–	1073 ± 4	–	E^-	–	–	–
	1090	$\varepsilon^2_{ZZ} \gg \varepsilon^2_{XX}$ et ε^2_{YY}	1086	$\varepsilon^2_{ZZ} \gg \varepsilon^2_{XX}$ et ε^2_{YY}	A	1070 env.	–	A
	1117 ± 1	–	1115 ± 1	–	E^+	1116 env.	–	E
	1131 ± 3	–	1131 ± 5	–	?	–	–	–

Ces résultats donnent lieu aux conclusions suivantes :

1° Les spectres des sels de magnésium et de zinc ne révèlent pas de différences de symétrie entre les cristaux : en ce qui concerne la diffusion de la lumière visible, tout se passe comme si les deux cristaux étaient hexagonaux. Par contre, la symétrie ternaire du sel de cadmium semble se manifester par le moindre nombre des raies du groupe ν_3.

2° Ce qui précède est rendu cependant incertain, parce que les raies du groupe ν_3 ont une largeur considérable, qui peut rendre imperceptibles des séparations de fréquence. Cette largeur, qui distingue les spectres étudiés de celui du perchlorate de lithium, $ClO_4Li, 3H_2O$, dont les raies sont fines (²), est en relation avec la double charge des cations Mg^{++}, Zn^{++} et Cd^{++}. Elle croît avec le rayon r du cation : elle est de l'ordre de 20 cm^{-1} pour Mg ($r = 0{,}65$ Å), de 25 cm^{-1} pour Zn ($r = 0{,}74$ Å) et de 50 cm^{-1} pour Cd ($r = 0{,}97$ Å) donnant alors l'aspect de bandes floues. Le même effet s'observe sur les bandes de diffusion des molécules d'eau, que nous n'examinerons pas ici.

3° Les raies dérivées de la fréquence totalement symétrique ν_1 présentent des anomalies de polarisation ; tout se passe comme si le tenseur de polarisabilité dérivé contenait des coefficients transversaux.

4° Les raies observées à 1131 cm^{-1}, qui viennent en surnombre dans le spectre dérivé de ν_3 pour les sels de Mg et de Zn et que leur polarisation ne permet de classer dans aucun type de symétrie, ont dans le spectre du sel de lithium une analogue, dont la fréquence varie entre 1122 et 1150 cm^{-1} selon le cas d'observation. Les raies 1131 cm^{-1} ne montrent que des variations de fréquence faibles ou nulles, masquées, en tout cas, par leur largeur propre. Mais leur existence donne un nouvel exemple des anomalies observées dans le spectre de diffusion des cristaux piézoélectriques.

(²) J.-P. Mathieu et L. Couture, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 271.

OPTIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Mesures de la dispersion du degré de polarisation au zénith entre 4 000 et 8 500 Å.* Note de M. **René Dumont**, présentée par M. Jean Cabannes.

Mesures effectuées sur des spectres cannelés avec un procédé spécial d'étalonnage photométrique. La proportion de lumière polarisée varie en fonction de la longueur d'onde d'une manière très différente suivant la hauteur du Soleil. L'interprétation doit faire intervenir la diffusion multiple, la diffusion par le sol ainsi que l'absorption par la brume.

La théorie de Rayleigh-Cabannes prévoit pour une diffusion moléculaire simple un degré de polarisation indépendant de la longueur d'onde. Dans le cas de l'atmosphère on a signalé au contraire une dispersion nette, bien qu'assez faible. L'allure de cette variation semble dépendre beaucoup de l'état de pureté du ciel, plus ou moins voisin de la diffusion moléculaire, ainsi que de la nature du sol.

J'ai repris pour de nouvelles mesures une méthode employée par Dufay et Grouiller ([1]) sur la couronne solaire, et j'ai réalisé un spectrographe à monture azimutale contenant une lame de quartz de 3 mm d'épaisseur (taillée parallèlement à l'axe) entre l'objectif de collimateur et le prisme, et un analyseur biréfringent (prisme de spath achromatisé) derrière le prisme. Si l'on oriente la fente suivant la direction d'intensité minima i d'un faisceau de lumière blanche ayant un degré de polarisation $P = (I - i)/(I + i) = f(\lambda)$, les vibrations qui émergent de la lame de quartz, dont les lignes neutres sont à 45° de la fente, ont pour intensités

$$i \cos^2 \frac{\varphi}{2} + I \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad \text{parallèlement à la fente}$$

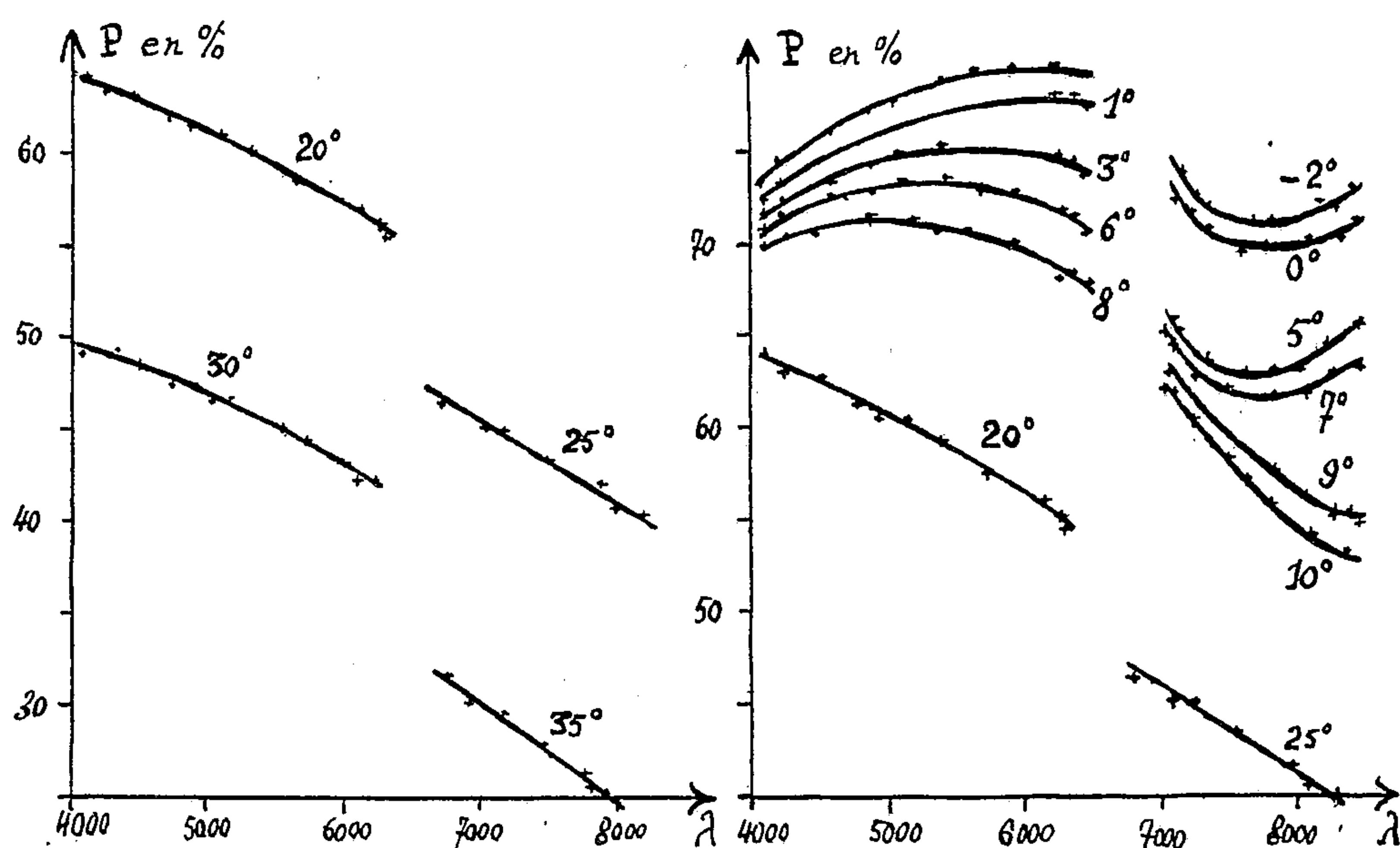
$$i \sin^2 \frac{\varphi}{2} + I \cos^2 \frac{\varphi}{2} \quad \text{perpendiculairement à la fente,}$$

φ désignant la différence de phase $(2\pi e/\lambda)(n_{\text{lent}} - n_{\text{rapide}})$ entre les deux vibrations qui ont traversé l'épaisseur e de quartz, suivant les lignes neutres lente et rapide. L'analyseur n'admettant dans son image extraordinaire (la seule enregistrée) que les vibrations parallèles à la fente, le spectre est barré de cannelures dont les intensités maxima et minima sont dans le même rapport que I et i, sans que la polarisation instrumentale due au prisme puisse modifier ce rapport. On a 40 cannelures entre 4 000 et 8 500 Å pour un spectre de 33 mm de longueur.

J'ai utilisé des plaques Kodak 103 *a*F de 4 000 à 6 500 et IN de 6 500 à 8 500 Å. L'étalonnage photométrique, très précis, devait tenir le plus grand compte de la dispersion du γ des plaques. J'ai employé une méthode dérivant

([1]) *Publications de l'Observatoire de Lyon*, 2, 1936, p. 129.

de celle de Soleillet et Martelly [2] mais en laissant à demeure dans le collimateur pendant les poses zénithales le dispositif à couteau et diaphragme-exponentiel imaginé par ces auteurs, de sorte que chaque cannelure est dégradée et contient son propre étalonnage interne, tous deux se rapportant rigoureusement à la même longueur d'onde.



Les seules mesures effectuées jusqu'ici l'ont été à l'Observatoire de Haute-Provence en septembre 1953 par ciel très légèrement brumeux et ne correspondant pas exactement à la diffusion moléculaire théorique. Pour des hauteurs solaires d'au moins une vingtaine de degrés la polarisation était régulièrement décroisssante depuis le violet jusqu'au proche infrarouge; au voisinage du coucher du Soleil l'allure était plus complexe, avec une variation totale faible ou nulle de la proportion de la lumière polarisée, mais un maximum aux environs de 6 000 Å et un minimum aux environs de 8 000 Å. Voici par exemple les courbes obtenues le 13 septembre 1953 pour différentes hauteurs du Soleil :

L'origine des variations de P en fonction de λ est certainement complexe. La lumière ayant subi au moins deux diffusions est en moyenne fortement dépolarisée; la distribution spectrale de son intensité est difficile à prévoir : Les diffusions multiples favorisent en principe les courtes longueurs d'onde, mais l'accroissement du chemin optique affaiblit d'autre part les radiations violettes. Lorsque le Soleil est au-dessus de l'horizon, la diffusion par le sol intervient aussi pour abaisser le degré de polarisation d'une manière qui

(2) Exposée par D. BARBIER dans *Annales d'Astrophysique*, 7, 1944, p. 84.

dépend de la longueur d'onde. Enfin la diffusion par la brume en fonction de λ (3) n'est sans doute pas négligeable dans l'interprétation de la variation observée pour de faibles hauteurs du Soleil (4).

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Interprétation de la variation anormale de la photoconductibilité du sulfure de cadmium en fonction de l'éclairement.* Note de M. **Gérard Wlérick**, présentée par M. André Danjon.

On peut rendre compte des relations éclairement-conductibilité non linéaires que l'on observe avec CdS en considérant un mécanisme de recombinaison des électrons qui fait intervenir des transitions thermiques.

Les couches minces de CdS activé avec Cu ont, en présence de lumière, une grande conductibilité électrique σ. J'ai mesuré, avec F. Prégermain (1), la variation de σ en fonction de l'éclairement E et observé que, pour certaines couches, la variation relative de σ est, dans un intervalle étendu, plus grande que celle de E ($d\sigma/\sigma > dE/E$). Des observations semblables ont été faites par W. Veith (2) et R. W. Smith (3) avec CdS et par H. Kallmann et B. Kramer (4) avec ZnS. A. Rose (5) a suggéré une explication : il considère le schéma énergétique habituel d'un semi-conducteur et admet l'existence dans la partie centrale de la bande interdite de deux groupes de niveaux discrets; il montre qu'en présence de lumière la répartition des électrons entre ces niveaux est, sous certaines conditions, très différente de la répartition à l'équilibre thermique : cette modification conduirait à la loi (E, σ) observée.

J'ai vérifié que ces conditions ne sont pas suffisantes. J'ai pu, par contre, expliquer les variations observées à l'aide d'une hypothèse supplémentaire simple, utilisée d'ailleurs par M. Schön (6) et H. A. Klasens (7) pour interpréter certaines propriétés luminescentes de ZnS : j'admets que les niveaux inférieurs sont suffisamment près de la bande fondamentale pour que ceux d'entre eux

(3) *Voir* les articles de Stratton et Houghton dans *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 152 et 159; il est curieux de constater que, pour une brume formée de gouttelettes d'environ 1 μ de rayon, ces auteurs on prévu et observé un facteur de transmission variant en fonction de λ avec un maximum et un minimum tout à fait comparables à ceux que nous observons sur le degré de polarisation.

(4) La possibilité d'un maximum de polarisation vers 6 000 Å pour une faible dépression solaire apparaît aussi dans les mesures de Robley. (*Ann. Géophys.*, 6, 1950, p. 191).

(1) *J. Phys. Rad.*, 15, 1954 (à paraître).
(2) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 947.
(3) *R. C. A. Review*, 12, 1951, p. 350-361.
(4) *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 91-107.
(5) *R. C. A. Engineering Memorandum P. E. M.*, 303.
(6) *Z. Physik*, 119, 1942, p. 463.
(7) *Nature*, n° 4009, 1946, p. 306-307.

qui sont vides aient une probabilité non négligeable de recevoir un électron par excitation thermique. De plus, j'assimile ces niveaux à des centres de type donneur, responsables de la photoconductibilité de CdS au delà de 5100 Å. J'assimile enfin les niveaux supérieurs à des trappes.

Notations. — Soient

N_d, nombre total de donneurs par centimètre cube;

N_a, nombre de donneurs par centimètre cube, ionisés à l'obscurité par suite de la présence de niveaux plus profonds de type accepteur. Je suppose $N_a \ll N_d$.

N_t, nombre de trappes supérieures par centimètre cube. Je suppose $N_t \ll N_d$;

n et n_t, nombres par centimètre cube d'électrons libres et d'électrons trappés.

p, nombres de trous libres;

a, probabilité par centimètre cube et par seconde, pour qu'un donneur ionisé reçoive un électron de la bande fondamentale par excitation thermique;

b et c, probabilités respectives de capture par seconde d'un électron libre par une trappe vide et par un donneur ionisé;

e et g, probabilités respectives de capture par seconde d'un trou libre par une trappe occupée et par un donneur;

f, nombre d'excitations optiques par centimètre cube et par seconde.

Calcul du nombre de porteurs libres par centimètre cube. — Je fais les hypothèses généralement admises : *a.* la recombinaison directe électron-trou est négligeable [5]; *b.* les trappes supérieures sont suffisamment profondes pour que l'excitation thermique des électrons trappés soit négligeable [8]. Je me limite aux valeurs de f telles que : $n,\ p \ll N_a,\ N_t$. En régime permanent, les trois variables n, n_t et p sont déterminées par un système S de trois équations algébriques. J'écris ici S dans le cas où la lumière ionise seulement les centres donneurs ($\lambda > 5100$ Å).

$$\text{S.}\left\{\begin{array}{ll}(1) & f - cn(N_a + n_t) - bn(N_t - n_t) = 0,\\ (2) & -en_t p + bn(N_t - n_t) = 0,\\ (3) & -en_t p + a(N_a + nt) - gN_l\, d = 0.\end{array}\right.$$

Pour CdS éclairé σ est proportionnel à la densité n des électrons libres [8]. La résolution de S conduit pour n à une équation du troisième degré. L'étude de celle-ci montre qu'on peut diviser les valeurs de f en trois domaines notés I, II et III dans l'ordre des flux croissants. Dans les domaines I et III la variation de n est pratiquement linéaire

$$\text{(4)} \qquad \text{I.} \quad n \simeq \frac{f}{cN_a + bN_t};$$

$$\text{(5)} \qquad \text{III.} \quad n \simeq \frac{f}{c(N_a + N_t)}.$$

Dans le domaine II, la variation n'est plus linéaire et le calcul de n nécessite

[8] R. Frerichs, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1869-1875.

la solution rigoureuse de l'équation. Il est important d'avoir l'ordre de grandeur de f dans II. On montre que les valeurs suivantes de f en font partie

$$f_1 = \frac{e(N_a + N_t)(cN_a + bN_t)}{g(b-c)N_a + e(2cN_a + cN_t + bN_t)} a, \tag{6}$$

$$f_2 = \frac{cN_a + 2bN_t + bN_a}{b} a. \tag{7}$$

Conséquences. — Les formules (4) à (7) montrent que, si $c \ll b$ et $cN_a \ll bN_t$, la conductibilité dans le domaine II augmente beaucoup plus rapidement que f et que ce domaine correspond à des flux d'autant plus grands que a est plus grand. On voit donc que la non linéarité suppose d'une part que les niveaux supérieurs soient nombreux et à section de capture relativement forte, d'autre part que les transitions thermiques « bande fondamentale → donneurs » soient fréquentes. Ce modèle permet ainsi d'expliquer les variations observées dans le domaine des flux usuels (10^{-8}-10^{-4} W/cm^2) (1). Il explique également la modification avec la température de la loi (σ, E) (2).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Contribution à l'étude du schéma de désintégration de* ^{153}Sm. Note (*) de Mme **Nadine Marty**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Intensité relative des spectres β_2 et β_3 d'énergies maxima 690 et 620 keV : 45 % et 55 %. Intensité du rayonnement γ de 545 keV par rapport à celui de 103 keV : $7\,‰ < I_{\gamma_{545}}/I_{\gamma_{103}} < 1\,\%$. On confirme l'existence d'une transition directe de 172 keV telle que $I_{\gamma_{172}}/I_{\gamma_{103}} < 2\,\%$. On met en évidence un rayonnement γ converti de 84 keV correspondant au γ émis lors de l'excitation coulombienne de ^{153}Eu

L'étude du schéma de la désintégration $^{153}\mathrm{Sm} \xrightarrow{\beta^-} {}^{153}\mathrm{Eu}$ a donné lieu à un grand nombre de travaux (1), (2), (3), (4) mettant en évidence un spectre β d'énergie maxima 800 keV, des rayonnements γ de 103 et 69 keV sans doute mélanges $E_2 + M_1$, ainsi qu'un rayonnement γ faible de 540 keV; les résultats les mieux établis conduisent au schéma (*fig.* 1) où on ne peut encore placer le photon énergique. Un rayonnement direct de 172 keV a été signalé (2).

Nous avons repris l'étude de ^{153}Sm à l'aide d'un spectromètre à scintillations, d'un spectromètre β type Slätis-Siegbahn, et aussi à l'aide de coïncidences entre spectromètre β et spectromètre à scintillations (5).

L'oxyde de samarium, irradié en neutrons lents à la pile de Châtillon était

---

(*) Séance du 14 juin 1954.

(1) J. M. Hollander, I. Perlman et G. T. Seaborg, *Rev. Mod. Phys.*, 27, 1953, p. 564.

(2) R. L. Graham et J. Walker, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 29, n° 1, 1,954 p. 57.

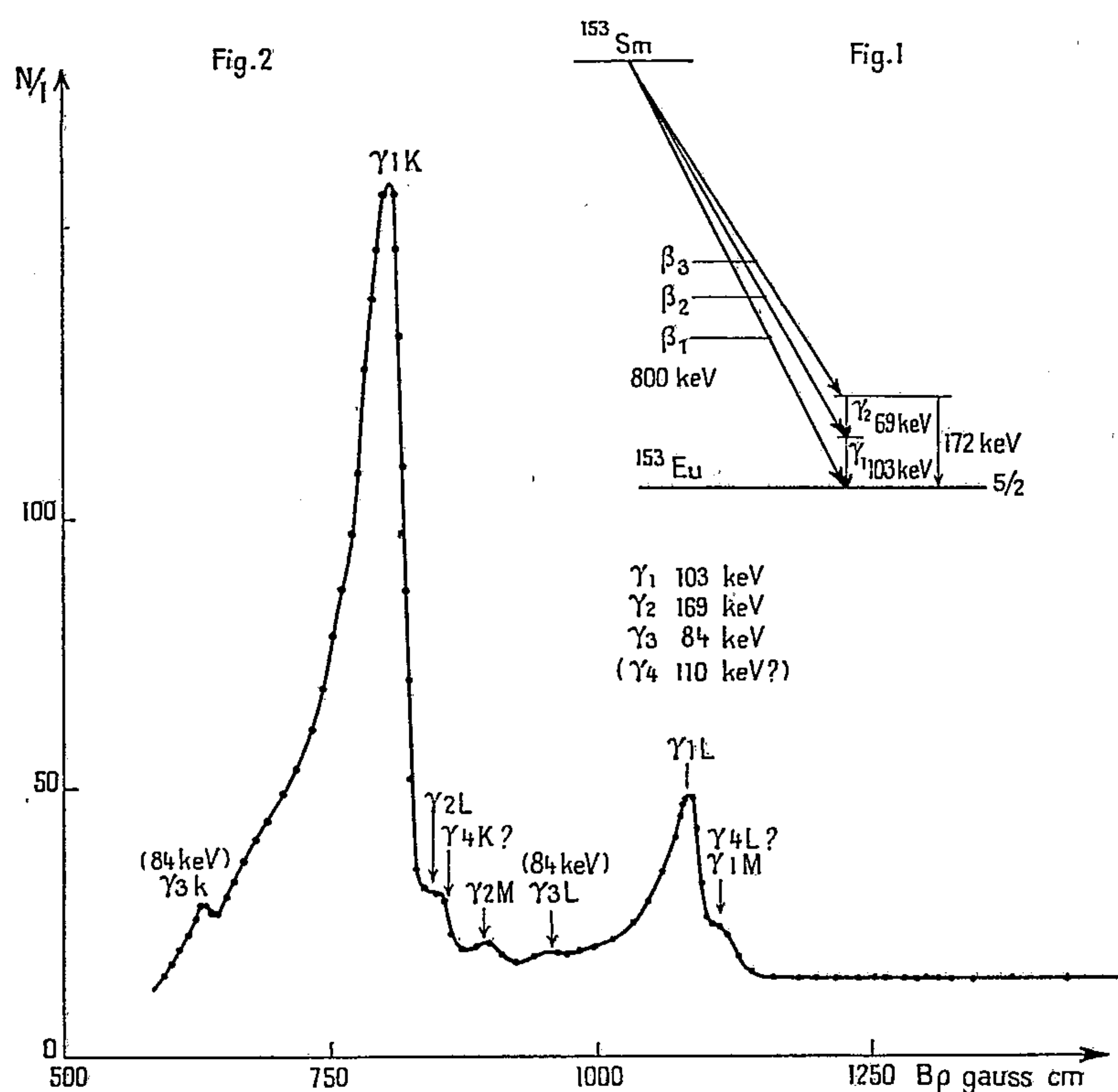
(3) M. R. Lee et R. Katz, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 155.

(4) F. K. Maggowan, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 163.

(5) N. Marty, Communication à la Société de Physique, 14 mai 1954.

incorporé à du LC 600 qui servait à faire, par dépôt sur l'eau, des films minces dans lesquels on découpait la source à la dimension voulue (2, 3 ou 5 mm de diamètre). Les sources ainsi obtenues étaient extrêmement homogènes.

En étudiant le spectre β en coïncidence avec le rayonnement γ de 103 keV, on a confirmé le schéma (*fig.* 1) et obtenu les intensités relatives des spectres 2 et 3; celles-ci ont été trouvées égales respectivement à 67 % et 33 % avec un pouvoir de résolution du spectromètre β de 5 % et en amenant le pouvoir de résolution à 2 à 3 %, on a trouvé $I_{\beta_2} = 45$ %, $I_{\beta_3} = 55$ % ce qui, en tenant compte de l'intensité relative du spectre β_1, conduit pour les trois spectres à des valeurs de $\log ft$ de 7,3 à 6,5 correspondant à des transitions une fois interdites $\Delta I = 0, 1$, oui.



Rayonnement γ énergique. — Au spectromètre à scintillations, nous avons bien vu le rayonnement γ de 545 ± 5 keV, et vérifié que sa période était la même que celle des autres rayons γ. Le rapport des intensités des raies γ de 545 et 103 keV, compte tenu de l'efficacité relative du crystal scintillateur pour ces deux énergies, est tel que 7 ‰ $< I_{\gamma_{545}}/I_{\gamma_{103}} <$ 1 %. Par contre, nous n'avons pu, au spectromètre β, avec un pouvoir de résolution de 2 % et une précision de 1 % sur chaque point mesuré, mettre en évidence la raie de

conversion K correspondant au γ de 545 keV qui avait été signalée par Katz et Lee ([3]).

Rayonnement direct de 172 keV. — Des mesures comparatives au spectromètre à scintillations faites avec plusieurs distances source-crystal scintillateur (5,15 et 25 mm) sans absorbant et avec 3 mm d'absorbant de Cd ont permis de confirmer l'existence de la transition γ directe de 172 keV; son intensité peut être évaluée comme inférieure à 2 % de la transition γ de 103 keV. Nous avons cherché au spectromètre β les raies de conversion correspondantes et nous n'avons pu mettre en évidence des raies de conversion dans la couche K ayant une intensité supérieure à 3 % de la raie de conversion L du photon de 103 keV (*fig.* 2).

Rayonnement γ *de* 84 keV. — L'excitation coulombienne de ^{153}Eu a montré l'existence de deux niveaux d'excitation situés à 84 et 194 keV ([6]): jusqu'à présent, aucun des rayonnements γ correspondants n'avait été signalé dans l'étude de la désintégration de ^{153}Sm. La figure 2 représente la partie de basse énergie du spectre β et des raies de conversion provenant de la désintégration de ^{153}Sm. Nous appelons γ_1, γ_2, γ_3, les photons de 102,7, 69 et 84 keV, les indices K, L, M correspondent aux couches dans lesquelles les photons sont convertis; nous avons aussi indiqué la position qu'auraient les raies de conversion K et L d'un photon γ de 110 keV : elles se superposeraient à la raie de conversion L de γ_2 et à la raie de conversion M de γ_1. On peut évaluer les intensités relatives des raies de conversion K et L des photons de 84 et 103 keV $I_{K^{84}}/I_{K^{103}} \sim 1\ \%$ $I_{L^{84}}/I_{L^{103}} \sim 4\ \%$.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le rayonnement continu* γ *associé à la capture* K *de* ^{71}Ge. Note (*) de M. **Michel Langevin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude au spectromètre à scintillations du spectre continu γ associé à la capture K de ^{71}Ge (11 jours) donne une énergie de 237 ± 5 keV pour cette transition L'évolution de ce spectre, en fonction du temps ainsi que l'étude de la décroissance de l'activité du rayonnement X caractéristique du Germanium émis par la source, mettent en évidence la présence d'une deuxième capture K pure d'énergie de désintégration 170 ± 10 keV.

La source étudiée de ^{71}Ge a été obtenue par irradiation en neutrons lents de germanium particulièrement pur dans le canal à fort flux de neutrons de la pile de Châtillon. Après le temps nécessaire à la décroissance de ^{77}Ge (12 h) une purification chimique par voie gazeuse a été effectuée par M. Lederer; la

---

([6]) A. Bohr, Communication privée.

(*) Séance du 21 juin 1954.

source a été finalement déposée sous la forme d'acide metagermanique sur un support de plexiglass évidé.

Le rayonnement électromagnétique émis par cette source a été étudié en géométrie proche au moyen d'un spectromètre à scintillations (1) muni d'un cristal de NaI(TI) de 2,5 cm de diamètre sur 2,5 cm d'épaisseur avec interposition d'une épaisseur suffisante d'aluminium pour l'absorption totale du rayonnement K caractéristique du germanium.

Dans ces conditions, on a pu étudier le spectre continu γ associé à la capture K de ^{71}Ge, aucun rayonnement γ nucléaire n'ayant pu être décelé (*fig.* 1).

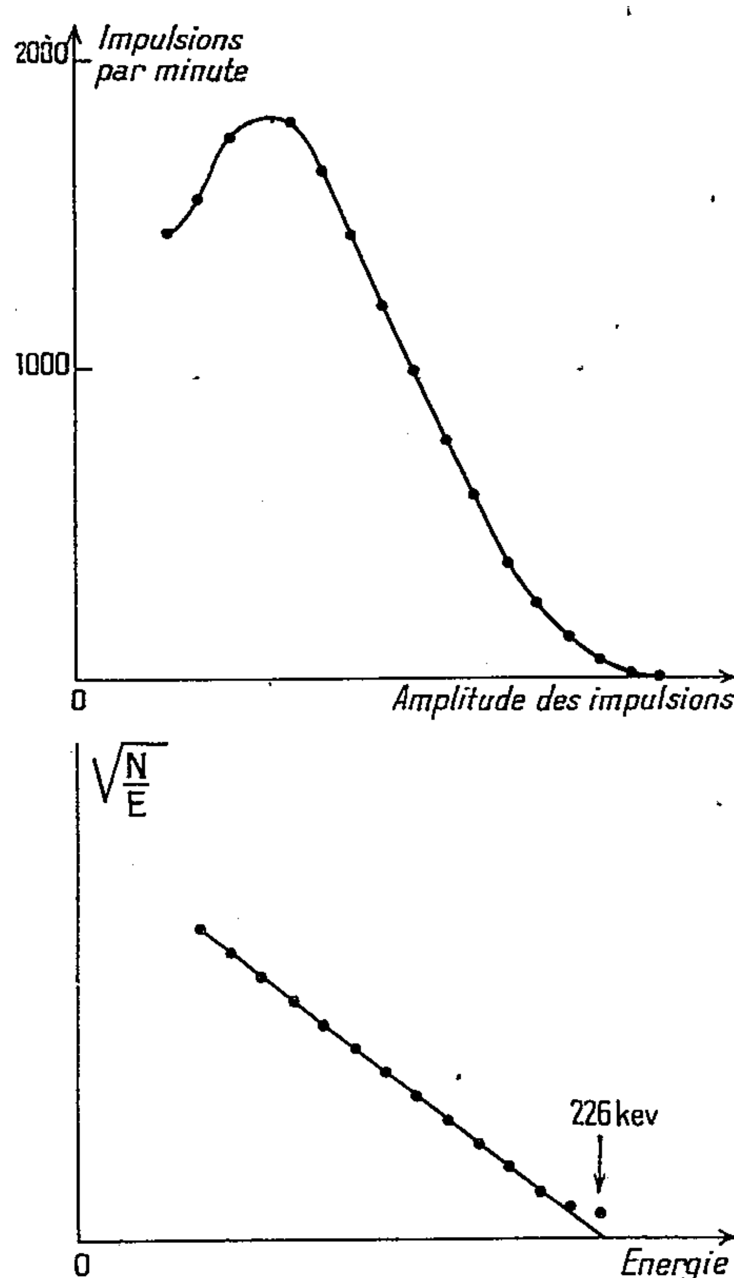


Fig. 1.

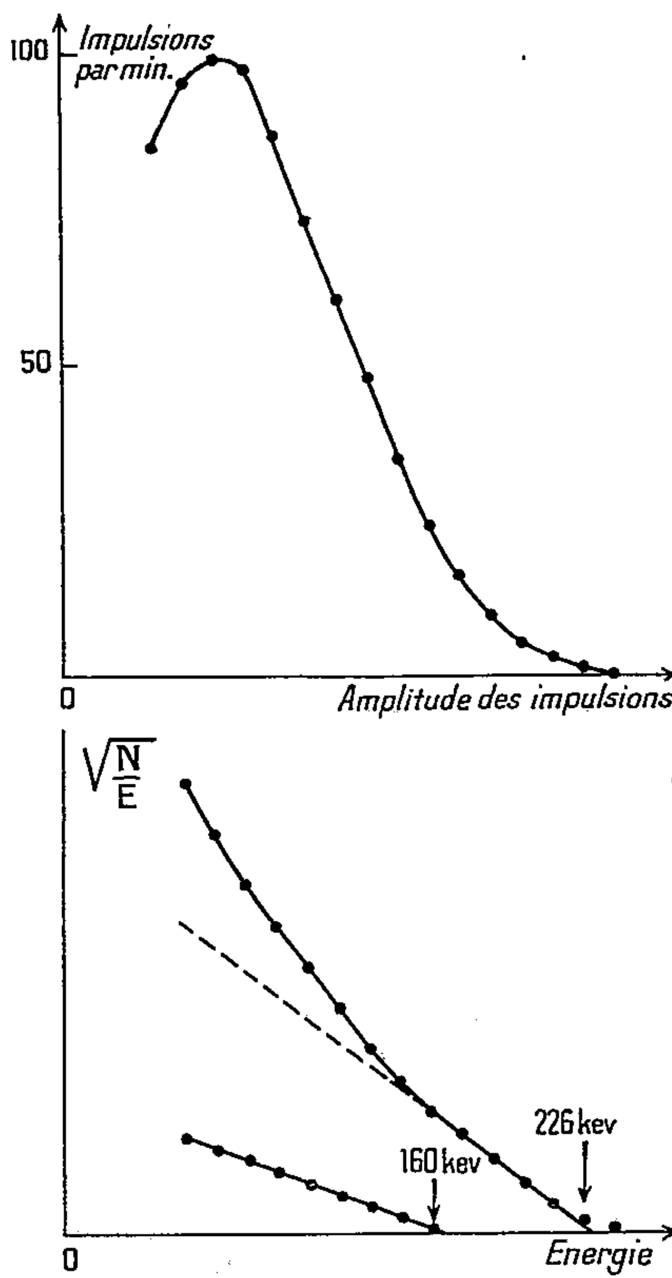


Fig. 2.

La décomposition linéaire du spectre expérimental déduite de la théorie de P. Morrisson et L. I. Schiff (2), compte tenu des corrections nécessitées par les divers absorbants et de l'efficacité du détecteur, donne une valeur de 226 ± 5 keV pour la limite supérieure du spectre continu γ soit une valeur de 237 ± 5 keV pour l'énergie de la transition. Cette valeur est en bon accord avec le résultat publié par B. L. Saraf, J. Varma et C. E. Mandeville (3).

(1) M. Langevin, G. Allard et G. Corbé, *J. Phys. Rad.*, 16, 1953, p. 961.

(2) *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 24.

(3) *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 216.

La même étude reprise dans les mêmes conditions un mois après l'expérience précédente met en évidence une déformation notable du spectre continu γ (*fig.* 2). L'étude du diagramme linéaire correspondant montre que cette déformation peut être expliquée par l'apparition en intensité notable d'un deuxième rayonnement γ continu d'énergie limite 160 ± 10 keV. L'étude de l'évolution du spectre γ jusqu'à la limite de sensibilité de la méthode confirme cette hypothèse et indique une période approximative de 14 jours pour cette transition. Cette dernière capture K semble liée au germanium car l'absorption du rayonnement X émis par la source, trois mois après l'irradiation dans le cuivre et le zinc, montre que la totalité du rayonnement a une énergie comprise entre les énergies d'absorption critique de ces deux éléments, ce qui correspond exclusivement à l'énergie du rayonnement caractéristique du gallium.

La décroissance de ce rayonnement K a été ensuite suivie pendant deux semaines au moyen d'une chambre d'ionisation [4], remplie de krypton à la pression atmosphérique et fermée par une feuille d'aluminium de 7 mg/cm². On a ainsi obtenu une valeur de $13,2 \pm 0,2$ jours comme limite inférieure de la période de la transition de 170 keV. Un échantillon de 5 mg de ^{70}Ge, isotopiquement enrichi, étudié dans les mêmes conditions 45 jours après l'irradiation, présente une période composite d'émission K de 12,8 jours. S'il n'est pas possible de conclure définitivement, il semble donc que l'on soit conduit à envisager la possibilité d'attribuer la capture K mise en évidence à un isomère du germanium, plus particulièrement du ^{71}Ge.

Le modèle nucléaire à particule individuelle prévoit effectivement l'existence d'isomérie nucléaire dans cette région, toutefois une telle hypothèse semble difficile à admettre dans l'état actuel de notre connaissance des schémas de niveaux intéressés. D'autres expériences sont en cours en vue de préciser la nature de la capture K étudiée.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des rayonnements γ et X émis par* ^{231}Pa. Note de MM. **Adnan Mouhasseb** et **Michel Riou**, présentée par M. Frédéric Joliot.

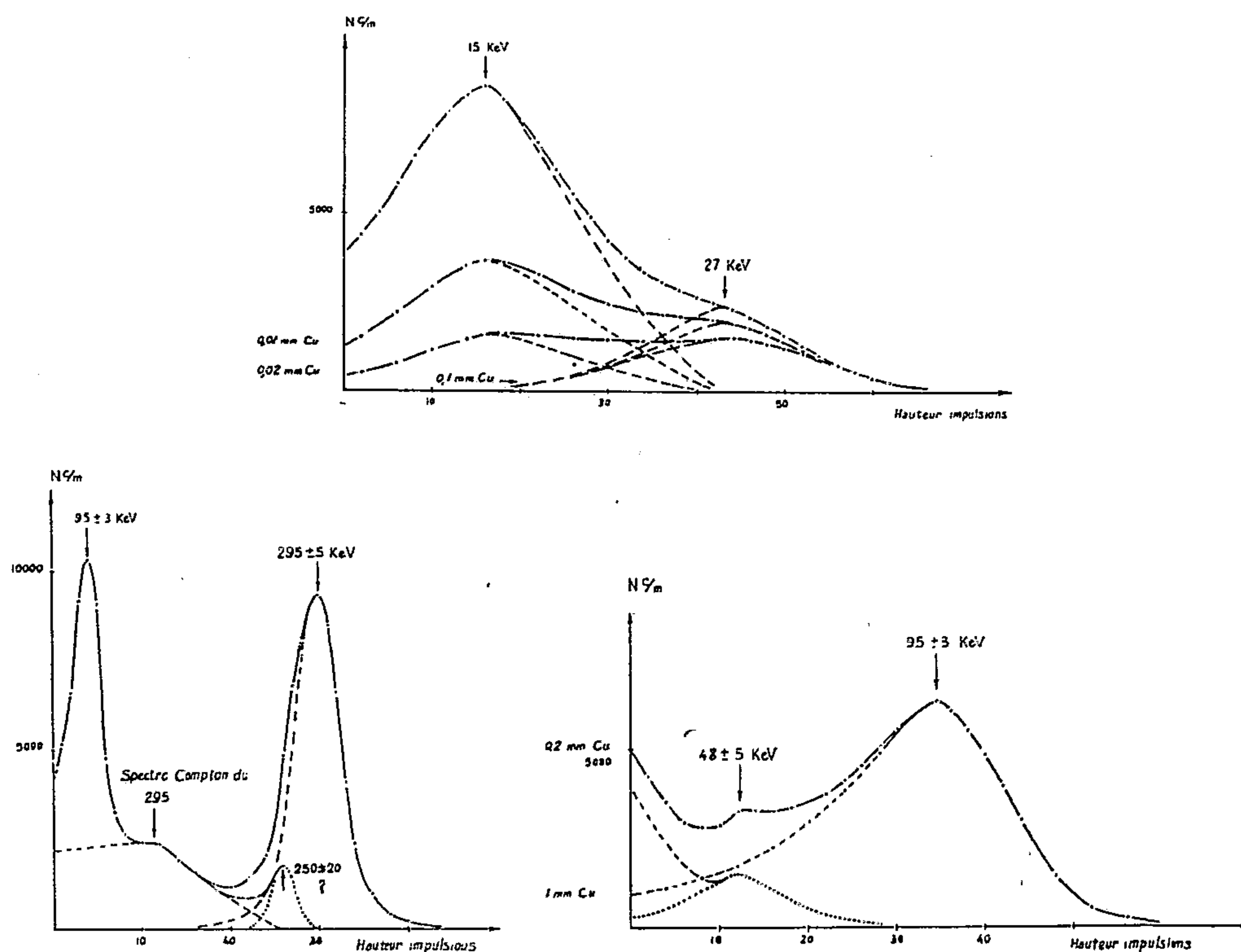
Détermination à l'aide d'un compteur à scintillation des énergies et des intensités relatives des rayonnements γ de 27-47 et 295 keV et des rayonnements X de fluorescence de 15 et 95 keV émis lors de la transition $^{231}_{91}\text{Pa} \xrightarrow{\alpha} {}^{227}_{89}\text{Ac}$.

L'étude des rayonnements γ et X émis par ^{231}Pa a été faite par compteur proportionnel [1], par absorption des photons et spectrographie magnétique

(4) J. Martelly, *Ann. Phys.*, 2, 1947, p. 555.

(1) Scharff, Goldhaber et Mac Known, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 123.

des électrons de conversion interne ([2]) et tout récemment par compteur à scintillation. Nous avons repris cette étude à l'aide de deux compteurs à scintillation composés de cristaux de INa(Tl), l'un ayant une épaisseur de 7 mm, l'autre une épaisseur de 25,4 mm, placés chacun devant un photomultiplicateur EMI 5311. La source, purifiée en dérivés, contenait environ 0,5 mg de Pa déposé sur plexiglass, elle était placée à une distance de 1 à 3 cm des cristaux.



L'étalonnage en énergie a été effectué à l'aide des raies de 12 et 47 keV du RaD, de 15 et 68 keV de Io, de 279 keV de ^{203}Hg et de 393 keV de ^{113}Sn. Nous avons pu en particulier préciser l'énergie du rayonnement γ de 300 keV (295 ± 5 keV) et montrer que ce rayonnement est complexe puisque la largeur relative à mi-hauteur du pic « photoélectrique » correspondant est de 17 % alors que la largeur du pic correspondant à la raie simple de 279 keV de ^{203}Hg est de 12 %. D'autre part la forme du pic de 295 keV pourrait en plus laisser supposer l'existence d'un rayonnement peu intense de 250 ± 20 keV mais comme un effet analogue se présente avec le pic de 279 keV de ^{203}Hg nous n'avons pu conclure. Par contre l'étude de l'absorption dans le cuivre a montré que le pic de 48 keV correspondait à une ou plusieurs raies γ (*figures*).

([2]) P. Falk-Vairant et M. Riou, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 65 et M. Riou, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 535.

Les intensités relatives des divers rayonnements ont été déterminées en utilisant éventuellement des filtres de cuivre pour favoriser un rayonnement. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous

Énergies (keV)...........	15	27	48 ± 5	95 ± 3	295 ± 5
Intensités relatives........	15 à 20	$5 \pm 0,5$	$0,23 \pm 0,05$	1	5 ± 1

Les études antérieures ont montré que les rayonnements de 15 et 95 keV sont composés essentiellement des raies L et K de l'actinium, excitées par conversion interne. La comparaison de l'intensité des raies L et de celles des rayonnements γ confirme que la raie γ de 27 keV est un dipole électrique (2), (4) et que les raies de 38 et 57 keV observées par conversion interne (2) qui doivent apparaître dans le groupe de 48 keV observé ici, sont des quadripoles électriques. Le groupe complexe de 295 keV peut comprendre les raies de 301 et 331 keV observés par conversion interne (2) et peut être la raie de 280 à 290 keV suggérée par R. L. Moore (3); la plupart de ces raies doivent être faiblements converties d'après l'intensité relative 95 — 295 keV.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre Raman des solutions de bromure thallique dans les alcools et des solutions aqueuses contenant du bromure thallique et un bromure alcalin. Mise en évidence et structure de l'ion* $TlBr_4^-$. Note (*) de Mlle **Marie-Louise Delwaulle**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les solutions de $TlBr_3$ dans les alcools et les solutions aqueuses contenant $TlBr_3$ et un bromure ionisé ont le même spectre Raman. Ce spectre 51, 64 et 190 cm^{-1} (seule fréquence polarisée), 209 cm^{-1}, est celui d'un édifice tétraédrique : l'ion $TlBr_4^-$.

Le thallium appartient à la troisième colonne de la classification périodique. Sa couche électronique externe est constituée par deux électrons *s* et un électron *p*. La molécule $TlBr_3$ non ionisée devrait être plane et son spectre Raman comporter trois raies dont une seule polarisée. $TlBr_3$ anhydre pur n'a pas été isolé mais on peut l'obtenir facilement en solution il suffit de mettre du bromure thalleux en suspension dans un solvant et d'ajouter du brome. Le bromure thallique se dissout au fur et à mesure de sa formation. $TlBr_3$ n'est pratiquement pas soluble dans le benzène, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et le bromoforme. Il se dissout bien dans l'éther et l'acétone mais ces solutions s'altèrent très vite. Les solutions dans les alcools sont suffisamment stables pour être étudiées.

Le spectre Raman de la solution de $TlBr_3$ dans l'éthanol ne correspond pas

(3) *Dis. Ohio State University*, 1953.

(4) J. Teillac M. Riou et P. Desneiges, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 41.

(*) Séance du 21 juin 1954.

à un modèle AX_3 plan. Il est en effet constitué par quatre fréquences dont une seule est polarisée : 51 cm^{-1} F, 64 cm^{-1} F, 190 FF (pol.), 209 cm^{-1} *f*. Son aspect le fait attribuer sans ambiguïté au modèle tétraédrique AX_4. La figure 1 montre l'enregistrement au microphotomètre des spectres Raman de $SnBr_4$ et

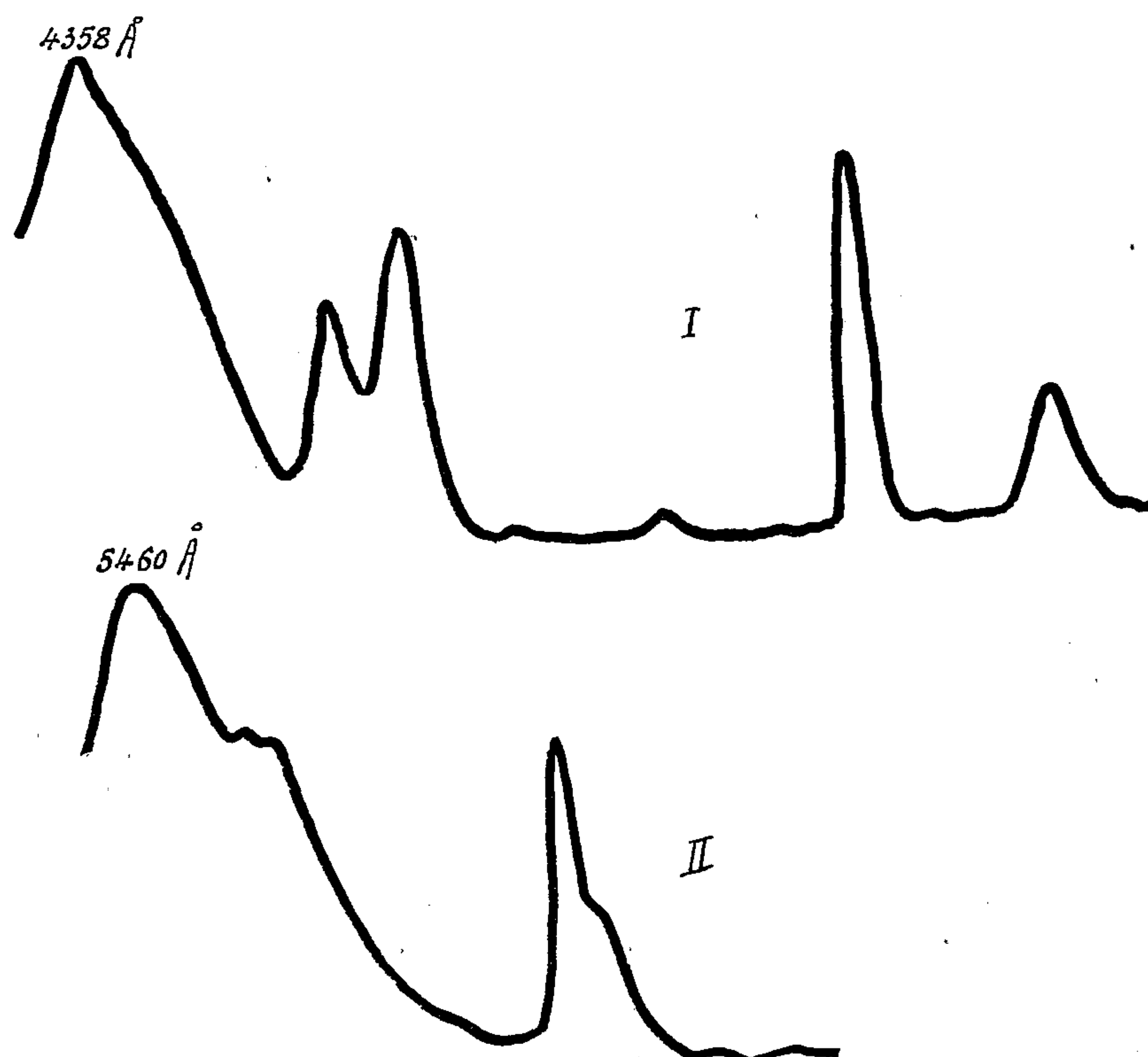


Fig. 1. — Enregistrement au microphotomètre des spectres Raman.
I : $SnBr_4$. — II : $TlBr_3$ dans l'alcool absolu.

de la solution de $TlBr_3$ dans l'alcool. La masse atomique du thallium 204 est bien supérieure à celle de l'étain 118; la couleur jaune pâle des solutions de $TlBr_3$ oblige à utiliser la 5 460 Å au lieu de la 4 358 Å comme excitatrice, ceci explique pourquoi les raies du deuxième spectre sont bien plus tassées que celles du premier. On voit cependant nettement dans les deux spectres un premier doublet de raies larges et fortes et un second constitué par une raie fine et forte et une autre plus large et beaucoup plus faible.

Dans l'alcool on a donc, au lieu des molécules $TlBr_3$, des ions $TlBr_4^-$. La présence de ces ions s'explique facilement :



$$TlBr_3 \rightleftharpoons Tl^{+++} + 3Br^- \quad \text{et} \quad TlBr_3 + Br^- = TlBr_4^-.$$

La couche électronique externe du thallium qui n'avait que six électrons dans $TlBr_3$ s'est complétée à huit dans $TlBr_4^-$. Nous avions mis en évidence un

phénomène analogue dans l'étude des solutions d'iodure de cadmium ([1]). En solution aqueuse, l'iodure de cadmium se trouve uniquement à l'état d'ion CdI_4^{--}; la molécule CdI_2 non ionisée, existe seule dans les alcools supérieurs. $TlBr_3$ est peu soluble dans les alcools supérieurs. Dans l'alcool propylique on n'observe que le spectre de l'ion $TlBr_4^-$.

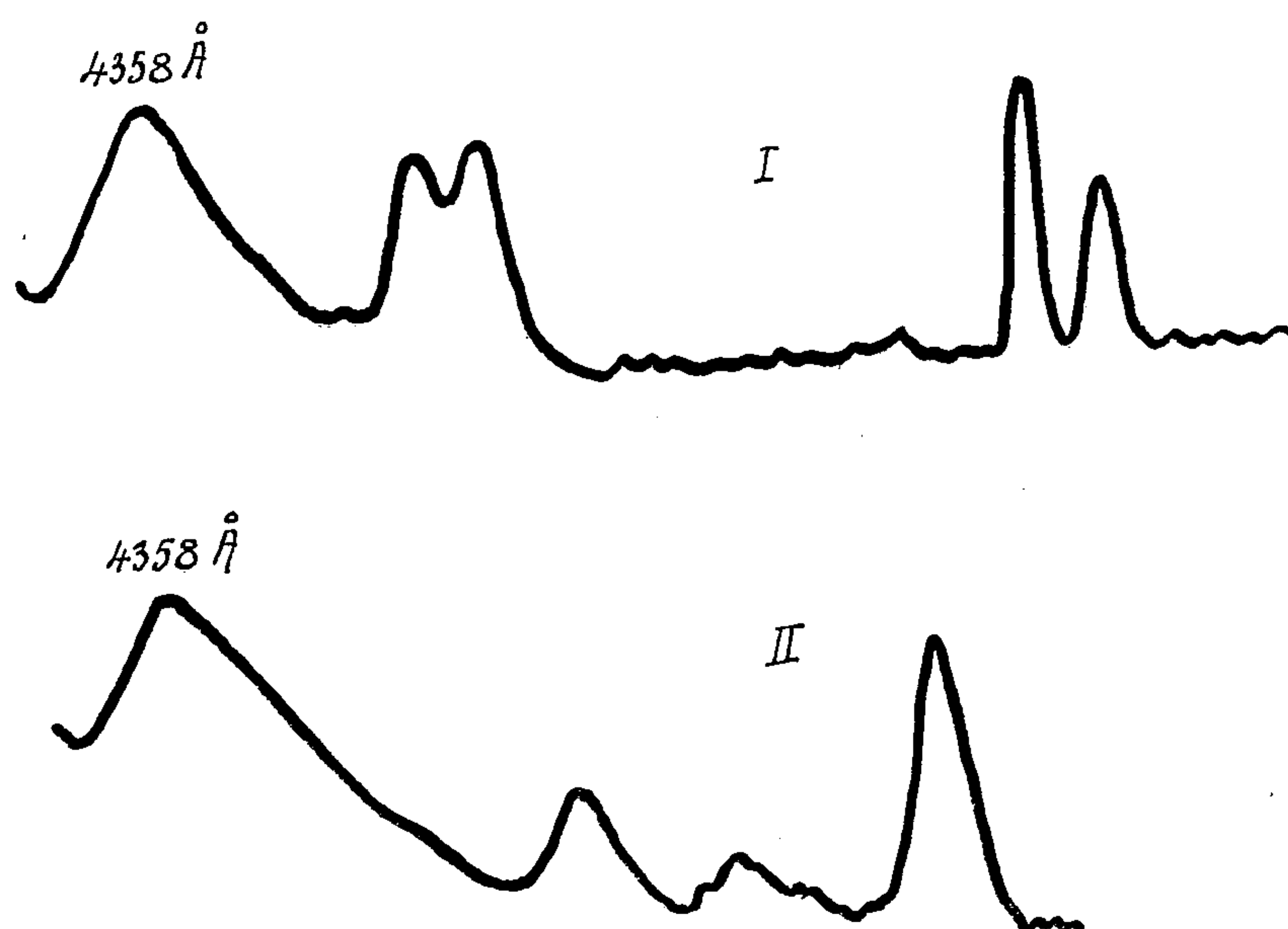


Fig. 2. — Enregistrement au microphotomètre des spectres Raman.
I : $SnCl_4$. — II : $SnCl_6^{--}$.

$TlBr_3$ est très soluble dans l'eau. Le spectre de ces solutions est voisin de celui des solutions alcooliques, mais les raies sont élargies, ce qui rend l'interprétation difficile. J'ai apporté à ces solutions des ions Br^- supplémentaires au moyen de bromure de sodium. Le spectre devient alors le même que celui des solutions alcooliques. J'ai fait varier dans de très larges limites le rapport du thallium au brome, le spectre reste toujours le même. La figure 2 montre l'enregistrement des spectres de $SnCl_4$ et de l'ion $SnCl_6^{--}$, les différences sont considérables. Un seul complexe prend donc naissance dans les solutions aqueuses contenant $TlBr_3$ et un bromure ionisé : l'ion $TlBr_4^-$, de structure tétraédrique.

([1]) *Comptes rendus*, 207, 1939, p. 184.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de quelques complexes de l'acide chlorhydrique par spectroscopie infrarouge.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien** et M. **Gabriel Sourisseau**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude par spectroscopie infrarouge de solutions d'acide chlorhydrique dans différents solvants permet de mettre en évidence la formation de complexes entre cet acide et divers carbures aromatiques.

A partir d'une étude de solubilité à basse température, Brown et Brady [1], en 1952, conclurent à la formation de complexes entre l'acide chlorhydrique et un certain nombre de molécules aromatiques. Cependant, au cours d'une étude spectroscopique, en 1936, Plyler et Williams [2], [3] n'avaient trouvé qu'une faible différence entre la longueur d'onde infrarouge de l'acide chlorhydrique gazeux (3,49 μ) et celle de ce même acide en solution dans le benzène (3,49 μ).

Pour cette raison, il a paru intéressant de reprendre l'étude des solutions de cet acide par spectroscopie infrarouge, d'autant plus que la formation de complexes aromatiques dans des conditions analogues a pu être mise en évidence récemment par l'utilisation de cette technique [4], [5]. Les premiers résultats obtenus font l'objet de cette Note; ils ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer à simple faisceau (modèle 12 C), muni d'un prisme de fluorure de calcium, permettant de repérer les bandes fines avec une précision de 1 ou 2 cm^{-1}.

Pour les solutions dans le tétrachlorure de carbone, la forme de la bande et sa position (2831 cm^{-1}) restent identiques entre la concentration maximum de 0,2 mol/l observée par nous et celle de 0,00035 mol/l enregistrée par West et Edwards [6]. Ce fait permet de conclure à l'absence de liaisons hydrogène du type ClH...Cl. Il n'est pas encore possible de décider définitivement s'il y a ou non une légère association entre soluté et solvant.

En vue de comparer la position des bandes obtenues dans différents solvants, nous avons présenté les résultats sous la forme d'un graphique inspiré par la relation de Kirkwood-Bauer [6], [7] :

$$\frac{\nu_v - \nu_s}{\nu_v} = K \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

(*) Séance du 21 juin 1954.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3570.

(2) *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 215.

(3) *Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 719.

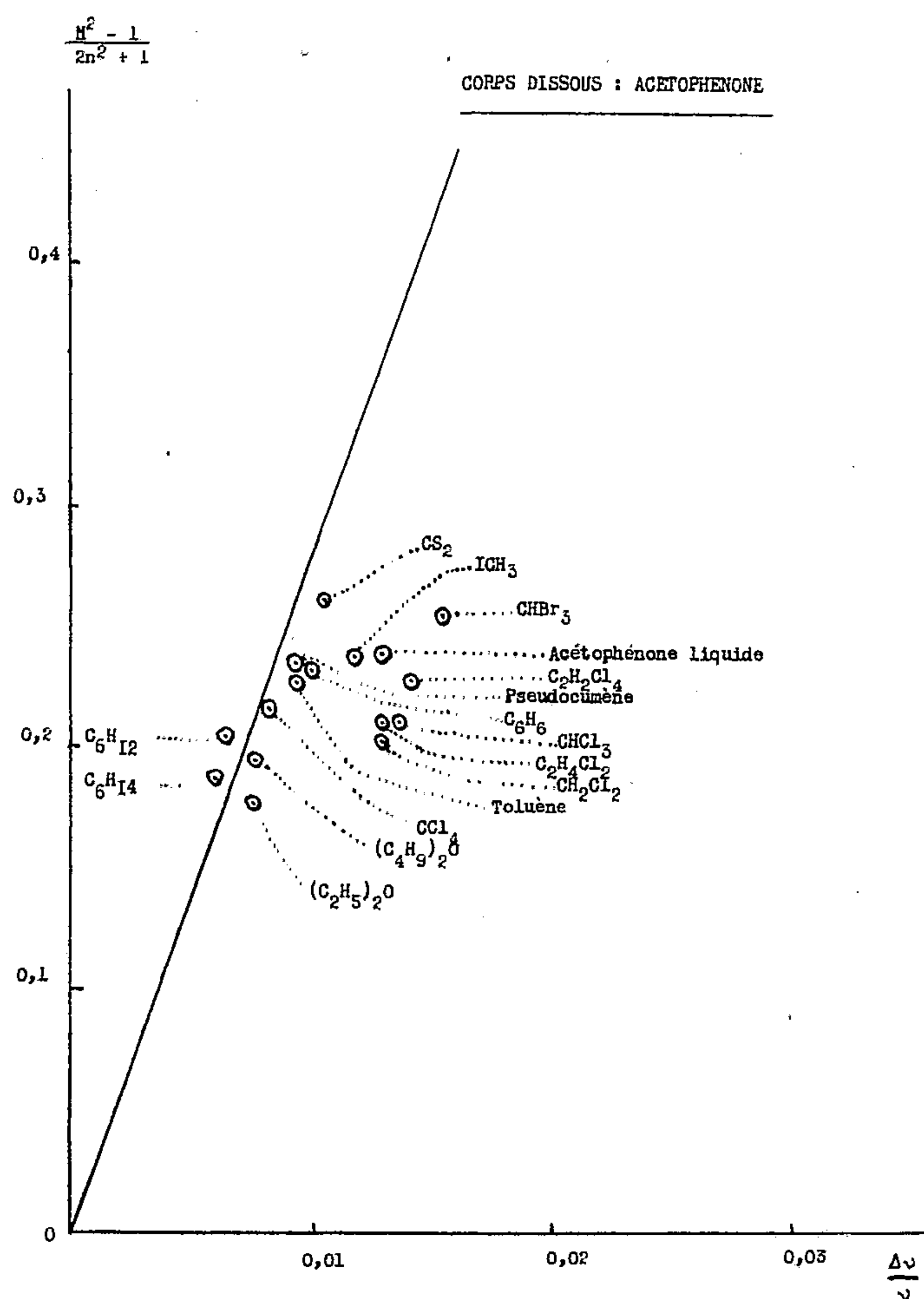
(4) Jones et Badger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3132.

(5) Josien et Fuson, *J. Chem. Phys.*, 1954 (sous presse).

(6) West et Edwards, *J. Chem. Phys.*, 5, 1947, p. 14.

(7) Bauer et Magat, *J. Phys. Rad.*, 9, 1938, p. 319.

où ν_g est la fréquence à l'état gazeux (2 866 cm^{-1} pour le gaz chlorhydrique), ν_s la fréquence mesurée dans un solvant, ε la constante diélectrique de ce solvant, et K une constante pour un soluté donné. Si l'on admet que la « droite de Kirkwood-Bauer » correspondant aux solvants non polaires est définie par l'origine et le point figuratif du tétrachlorure de carbone, on observe (*fig.* 1) :



1° que les solvants polaires halogénés se situent dans le voisinage de cette droite, ce qui confirme les résultats trouvés par West et Edwards ([6]) sur le second harmonique; 2° que les éthers-oxydes donnent des points très éloignés, au-dessous de la droite; 3° que les carbures aromatiques se groupent dans une région intermédiaire (benzène, 2 750 cm^{-1}; toluène, 2 744 cm^{-1}; *p*-xylène, 2 727 cm^{-1}; pseudocumène, 2 718 cm^{-1}).

Cette classification persiste dans une représentation analogue en fonction de la quantité $n^2 - 1/2n^2 + 1$, n étant l'indice de réfraction du solvant.

Pour les éthers-oxydes, nos résultats confirment la formation de com-

plexes ([8]). Pour les courbures aromatiques, dont les points sont moins éloignés de la « droite de Kirkwood-Bauer », l'existence de complexes n'est cependant pas douteuse, car l'emploi de solvants mixtes, mélanges de tétrachlorure de carbone et de carbure aromatique, permet d'obtenir *deux* bandes attribuables, l'une aux molécules d'acide chlorhydrique libres dans le tétrachlorure, l'autre à des molécules d'acide chlorhydrique associées avec le carbure aromatique. En effet, la plus élevée des deux fréquences observées diffère peu de celle mesurée dans le tétrachlorure et la plus basse est voisine, dans chaque cas, de celle mesurée dans le carbure aromatique. On sait de plus que dans un mélange de solvants polaires ne donnant lieu ni l'une ni l'autre à la formation de complexes moléculaires avec le soluté, on obtient une bande unique dont la position est intermédiaire entre celles observées dans chacun des solvants purs ([5]).

CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE. — *Chromatographie sur papier d'alcaloïdes par des solutions d'électrolytes.* Note de M. **Albert Resplandy**, présentée par M. Roger Heim.

La chromatographie sur papier réalisée en développant les chromatogrammes par des solutions d'électrolytes, présente d'intéressantes propriétés et permet la détection systématiques d'alcaloïdes.

Le principe d'effectuer la chromatographie sur papier des alcaloïdes en combinant l'action d'électrolytes et de solvants organiques ([1]), nous a amené à rechercher dans quelle mesure intervient la fraction minérale ionisable entrant en jeu dans le développement des chromatogrammes. Nous avons ainsi réalisé la chromatographie d'un certain nombre d'alcaloïdes en n'utilisant que des solutions aqueuses d'électrolytes.

La technique *per ascensum*, sur papier Durieux 122, est utilisée dans cette étude. Nous posons comme base, que deux expériences sont identiques lorsqu'elles s'effectuent simultanément, avec le même dispositif, et sur papier provenant d'une même feuille de 52×52 cm. Toutefois, dans ces conditions, nous observons des écarts expérimentaux relativement importants. Donc, pour caractériser un essai donné, avec une précision suffisante, nous prenons la moyenne de plusieurs mesures identiques. Pratiquement nous découpons huit bandes de 13×26 cm dans chaque feuille et nous étudions les données obtenues pour quatre ou cinq valeurs d'une variable et huit répétitions; c'est ainsi, par exemple, que l'étude de

([8]) Gordy, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 99 et 9, 1941, p. 215.

([1]) R. Munier, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 852-873.

l'influence de la quantité d'alcaloïde mise en jeu est faite en déposant sur chacune des bandes, 10, 20, 30, 40, 50 γ d'alcaloïde. Un test statistique est utilisé pour la comparaison des moyennes ([2]).

Les relations suivantes ont été successivement vérifiées :

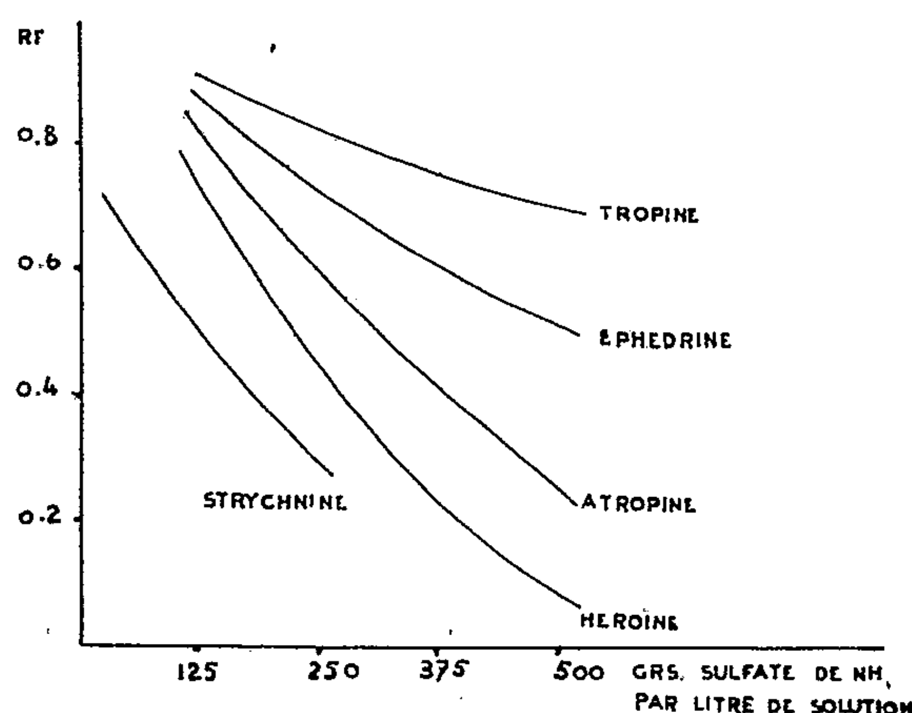
1° Les Rf sont indépendants de la quantité d'alcaloïde déposée.

2° Les Rf sont indépendants de la salification des alcaloïdes; pour un alcaloïde donné, les sels et la base se comportent identiquement.

3° Pour un lot homogène de papier, lorsque des déterminations sont effectuées simultanément, avec un dispositif donné, mais sur des bandes ne provenant pas de la même feuille, il n'apparaît pas de différence significative.

4° Le développement normal des chromatogrammes ne peut s'effectuer que dans des enceintes où la tension de vapeur d'eau est voisine de la saturation.

5° Les Rf sont fonction de la température mais des variations de ± 2 à 3° n'entraînent pas de différences significatives.



De l'étude systématique des solutions d'électrolytes il ressort :

1° L'action d'un électrolyte ne s'exerce qu'à partir d'un seuil de concentration en deçà duquel les spots ne sont pas nets.

2° Les acides exercent une action accélératrice sur les Rf, en fonction du pH.

3° Les sels exercent une action retardatrice sur les Rf, liée à la nature de l'anion et du cation.

([2]) Nous nous référons à une table de P. V. Sukhatme.

4° Les cations monovalents ont l'action retardatrice la plus marquée; l'ion ammonium étant le plus actif. Parmi les acides courants, l'ion SO-- a l'action spécifique retardatrice la plus marquée.

L'ensemble de ces propriétés nous permet d'effectuer la détection systématique d'alcaloïdes dans de bonnes conditions.

L'établissement des formules de solutions chromatographiques s'effectue, simplement, en délimitant des domaines de concentration et de pH favorables et en utilisant l'action antagoniste des acides et des sels. Le sulfate d'ammonium est le sel le plus employé et ses solutions conviennent sans addition à de nombreux cas.

La reproductibilité des déterminations permet l'identification des alcaloïdes, directement, par classement de leurs Rf dans des séries préalablement et définitivement établies pour un lot de papier.

Pour éviter la confusion possible lorsque deux alcaloïdes se présentent avec des Rf très voisins, il est indispensable de faire varier les conditions d'expérience pour établir de nouvelles gammes de Rf. Dans cet esprit nous obtenons de bons résultats en construisant des courbes : Rf $= f$ (concentration en électrolyte), pour quatre concentrations (soit 32 mesures) (*voir* figure).

Enfin, comme le comportement chromatographique des alcaloïdes est indépendant de leur salification, il est toujours possible et souvent intéressant d'effectuer directement des prélèvements destinés à être chromatographiés.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Quelques caractéristiques de la structure électronique des azoïques*. Note (*) de M. **Bernard Pullman** et Mme **Jeanne Baudet**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

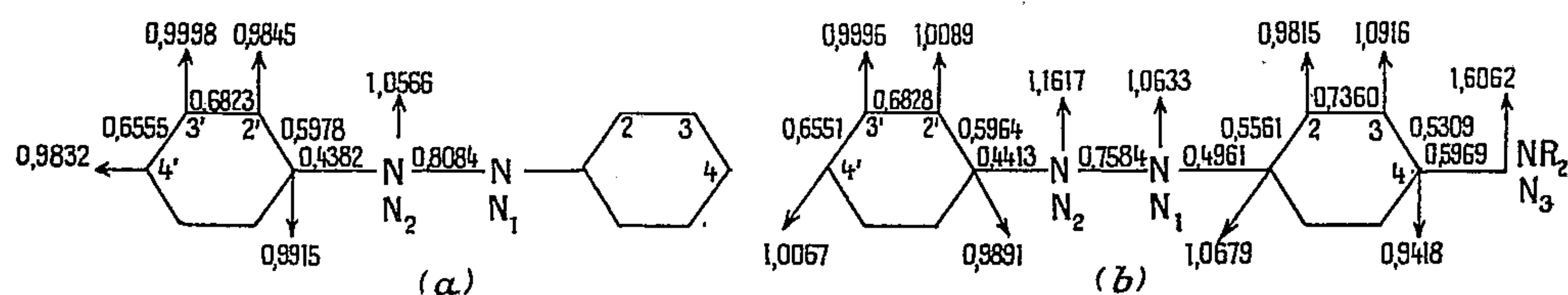
Badger (1) a étudié récemment le comportement des différents dérivés de l'azobenzène lors de leur oxydation par l'acide perbenzoïque, le but de son travail étant la vérification de l'hypothèse émise par l'un de nous (2), proposant de relier l'activité cancérogène de molécules de cette catégorie à la concentration des charges sur leur liaison —N=N—. L'accord obtenu était encourageant et Badger a indiqué l'intérêt qu'il y avait, pour le développement de

(*) Séance du 21 juin 1954.

(1) G. M. Badger, R. G. Buttery et G. E. Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2143; G. M. Badger et G. E. Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2147; *Brit. J. Cancer*, 6, 1952, p. 270; G. M. Badger, *Adv. Cancer Res.*, 2, 1954, p. 73.

(2) B. Pullman, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1501; A. Pullman et B. Pullman, *Rev. Scient.*, 84, 1946, p. 145.

ces travaux, à disposer des calculs précis concernant les caractéristiques de la région —N=N— dans ces molécules.



Numérotage des atomes, les charges électriques et les indices de liaison mobile dans *a.* l'azobenzène et *b.* l'amino-4 azobenzène.

Les résultats numériques d'une évaluation de ces caractéristiques [par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (L. C. A. O.) ([3])] sont donnés dans la figure et le tableau I. Le tableau II présente, à titre d'exemple, l'application de ces données à l'étude des propriétés des dérivés méthylés de ces azoïques.

TABLEAU I.

Polarisabilités mutuelles dans l'azobenzène et l'amino-4 azobenzène
($\pi_{N,r}$, polarisabilités azotes-carbones; $\pi_{N_1N_2,r}$, polarisabilités liaison N=N— carbones).

	Azobenzène.		Amino-4 azobenzène.			
r.	$\pi_{N_1,r}$.	$\pi_{N_1N_2,r}$.	$\pi_{N_1,r}$.	$\pi_{N_2,r}$.	$\pi_{N_1N_2,r}$.	$\pi_{N_3,r}$.
N_1....	0,4798	—0,0298	0,4636	—0,2526	—0,0359	—0,0422
N_2....	—0,3286	—0,0298	—0,2526	0,5182	—0,1210	—0,1238
2.....	0,0254	0,0053	0,0189	—0,0449	0,0058	—0,0190
3.....	—0,0020	0,0006	—0,0151	—0,0269	0,0231	—0,0146
4.....	0,0151	0,0081	–	–	–	–
2'....	—0,0652	0,0053	—0,0472	0,0343	—0,0167	—0,0302
3'....	0,0012	0,0006	0,0011	—0,0021	0,0007	0,0001
4'....	—0,0597	0,0081	—0,0422	0,0236	—0,0133	—0,0298
N_3....	–	–	—0,0422	—0,1238	0,0851	–

TABLEAU II.

Charges électriques des azotes (Q_N)*et indice mobile de la liaison* —N=N— ($P_{N_1-N_2}$)
dans les dérivés méthylés de l'azobenzène et de l'amino-4 azobenzène.

	Azobenzène.				Amino-4 azobenzène.				
Méthyl.	Q_{N_1}.	Q_{N_2}.	$Q_{N_1}+Q_{N_2}$.	$P_{N_1-N_2}$.	Q_{N_1}.	Q_{N_2}.	$Q_{N_1}+Q_{N_2}$.	$P_{N_1-N_2}$.	Q_{N_3}.
Sans....	1,0566	1,0566	2,1132	0,8084	1,0633	1,1617	2,2250	0,7584	1,6062
2.......	1,0541	1,0631	2,1172	0,8079	1,0614	1,1662	2,2276	0,7578	1,6081
3.......	1,0568	1,0565	2,1133	0,8083	1,0648	1,1644	2,2292	0,7561	1,6076
4.......	1,0551	1,0626	2,1177	0,8076	–	–	–	–	–
2'.......	1,0631	1,0541	2,1172	0,8079	1,0680	1,1583	2,2263	0,7601	1,6092
3'.......	1,0565	1,0568	2,1133	0,8083	1,0632	1,1619	2,2251	0,7583	1,6062
4'.......	1,0626	1,0551	2,1177	0,8073	1,0675	1,1593	2,2268	0,7597	1,6092

([3]) Pour les détails sur la méthode *voir* B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les Théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

Ces résultats sont reproduits ici en vue de leur utilité pour les travaux chimiques en cours. Leur analyse détaillée, en relation avec le problème de l'activité cancérogène des azoïques, sera donnée dans une publication plus complète.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Rôle du taux de reflux et de la quantité de matière retenue dans la colonne en rectification discontinue.* Note (*) de M. **Edgar Chahvékilian**, présentée par M. Paul Pascal.

En utilisant les notions introduites précédemment ([1]), nous montrons qu'il est possible de mettre en évidence le rôle de certains facteurs dans les phénomènes de rectification, et, en particulier, de prévoir l'existence d'un taux de reflux critique.

Pour les notations et les équations, nous nous référerons à notre première Note ([1]); et comme nous traiterons le seul cas des binaires, nous pouvons rapporter toutes les grandeurs au constituant le plus volatil et supprimer l'indice i affectant ces mêmes grandeurs.

Compte tenu de la relation (6), la première relation (5) peut s'écrire :

$$(1\,a)\quad y = \mathrm{R}x + (1-\mathrm{R})\frac{\partial\varphi}{\partial\tau} = \mathrm{R}x + (1-\mathrm{R})x_{\mathrm{D}} + (1-\mathrm{R})\frac{\partial}{\partial\tau}\int_n^{\mathrm{N}}(h_{\mathrm{G}}y + h_{\mathrm{L}}x)\,dn$$

ou

$$(2\,a)\quad y = \mathrm{R}x + (1-\mathrm{R})x_{\mathrm{D}} + (1-\mathrm{R})\frac{\partial}{\partial\tau}\varphi(\tau, n)$$

avec

$$(3\,a)\quad \varphi(\tau, n) = \int_n^{\mathrm{N}}(h_{\mathrm{G}}y + h_{\mathrm{L}}x)\,dn.$$

L'équation (2a) définit la courbe opératoire instantanée, qui, dans le cas où h_{G} et h_{L} sont nulles, se réduit à la droite opératoire théorique :

$$(4a)\quad y_{\mathrm{T}} = \mathrm{R}x + (1-\mathrm{R})x_{\mathrm{D}}.$$

Par conséquent, dans le cas général où les quantités de matière retenues dans la colonne de distillation ne sont pas négligeables et que le reflux est partiel, la courbe opératoire n'est plus rectiligne; elle s'écarte de la droite théorique (4a) de la quantité

$$(5a)\quad \Delta y = y - y_{\mathrm{T}} = (1-\mathrm{R})\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}(\tau, n).$$

Suivant que Δy est positif ou négatif, le pouvoir séparateur de la colonne se trouve diminué ou augmenté.

(*) Séance du 10 mai 1954.

([1]) H. Brusset et E. Chahvékilian, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2424.

En effet, les relations (3) montrent que, toutes choses égales d'ailleurs, l'enrichissement $\partial y/\partial n$ de la vapeur par élément séparateur est une fonction croissante de $y^* - y$, c'est-à-dire de la distance verticale MN de la courbe d'équilibre à la courbe opératoire (*fig.* 1).

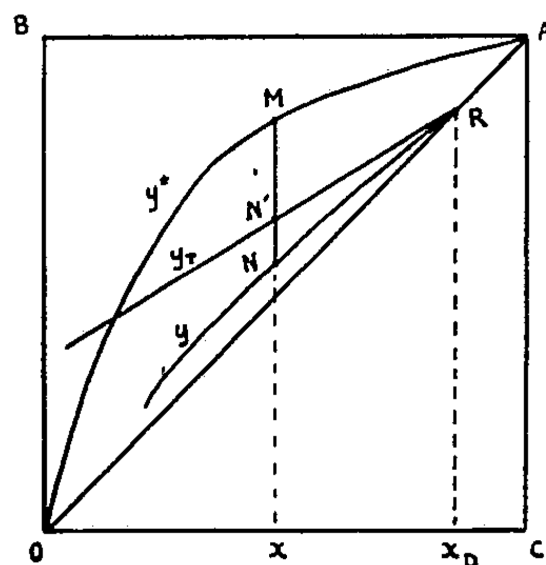


Fig. 1.

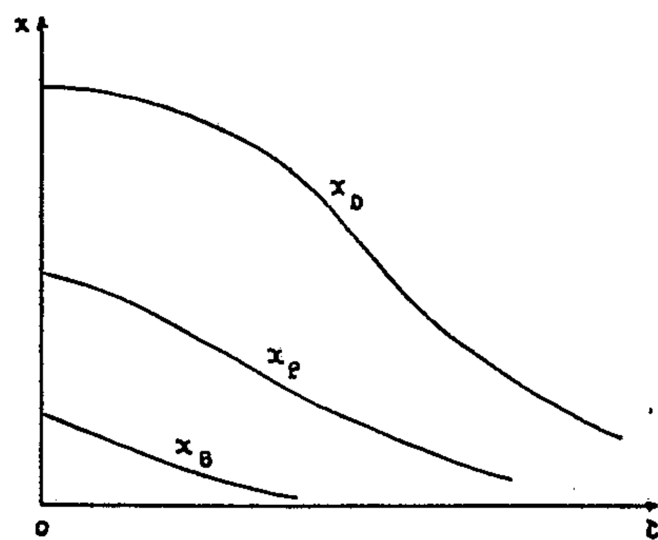


Fig. 2.

Les quantités de matière retenues dans la colonne peuvent donc avoir un effet favorable si

$$(6a) \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial\tau} = \int_n^N \left(h_G \frac{\partial p}{\partial\tau} + h_L \frac{\partial x}{\partial\tau} \right) dn \quad \text{est négative.}$$

Or, dans la distillation d'un binaire, la composition x en tout point de la colonne est évidemment une fonction décroissante de la variable τ. Au sommet de la colonne, elle s'identifie à la « courbe de distillation » x_D (*fig.* 2). A la base de la colonne, elle est représentée par une courbe de la forme de x_B. En un point quelconque P, $x = x_P(\tau)$ a une forme intermédiaire entre celles des courbes x_D et x_B.

La composition locale de la vapeur, y_P, est également une fonction décroissante de τ, et présente une variation très analogue à celle de x_P.

Les dérivées $(\partial x/\partial\tau)$ et $(\partial y/\partial\tau)$ sont donc toujours négatives. Il en résulte que $(\partial\varphi/\partial\tau)$ l'est également. Nulle au sommet de la colonne ($n = N$), cette quantité augmente sans cesse en valeur absolue quand la cote n diminue. La différence Δy, nulle au point R (*fig.* 1), augmente donc en valeur absolue dans les mêmes conditions. La courbe y est toujours au-dessous de la droite théorique y_T et s'en écarte de plus en plus quand on se déplace de droite à gauche du diagramme.

Il est cependant à noter que cet écart n'est pas uniquement fonction des pentes de y et de x, mais aussi, d'une part, de l'importance des grandeurs h_G et h_L, et, d'autre part, du facteur $(1 - R)$.

L'effet dû à la matière retenue par élément séparateur de la colonne dépend donc, dans une large mesure, du taux de reflux R. Les deux facteurs sont intimement associés. L'un et l'autre présentent d'ailleurs certaines analogies, du fait qu'ils interviennent à la fois favorablement et défavorablement.

En effet, pour R donné, quand la quantité de matière retenue dans la colonne augmente, le liquide du bouilleur tend à s'appauvrir, d'où une baisse de la composition du distillat; mais, en même temps, l'écart de la courbe opératoire à la courbe d'équilibre augmente, ce qui tend à améliorer le travail de la colonne.

Pour h_G et h_L fixes, quand R augmente, la droite opératoire théorique y_T tend vers la diagonale OA (*fig.* 1), ce qui correspond à une meilleure séparation; mais, en même temps, l'écart Δy diminue en valeur absolue, et le travail de la colonne s'en trouve affecté défavorablement.

Dans ces conditions, on conçoit que, pour une colonne et un binaire donnés, il doit exister un taux de reflux R_c correspondant à un travail optimum. C'est la notion de taux de reflux critique, formulée récemment, à la suite des travaux expérimentaux de Ch. Prevost [2].

CHIMIE DES COMBUSTIBLES. — *Sur la structure micellaire des charbons.* Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **Bernard Le Rat**, présentée par M. Paul Pascal.

Des relations sont établies entre une structure micellaire des charbons précédemment proposée [1] et le comportement thermique d'un charbon avant ou après traitement par les solvants.

Nos expériences ont porté sur deux charbons différents traités par des solvants variés :

1° un lignite d'âge secondaire de Valdonne (Bouches-du-Rhône) traité par le benzène, la pyridine, l'éthylène-diamine;

2° un charbon gras du Wesphalien inférieur de Camphausen (Sarre) traité par l'acétone, la cyclohexanone, le métacrésol, l'éthylène-diamine et en une suite de dix extractions par les solvants successifs suivants : pyridine, acétone, cyclohexanol, benzène, trichloréthylène, aniline, certains solvants étant utilisés pour plusieurs extractions (cyclohexanol, aniline).

Les décompositions de charbon furent réalisées en atmosphère d'azote et la vitesse de chauffe fut de 300 degrés-heure.

Les prises d'essai furent de l'ordre de 200 à 300 mg et le chauffage permit d'atteindre 1000° C. Les courbes de perte de poids D en fonction de la température T sont reproductibles à moins de 1 % ; celles, relatives aux charbons non traités, montrent un « point de décomposition » situé aux environs de 400°; elles présentent aussi une partie linéaire comprise entre 425 et 500° pour le lignite et entre 450 et 500° pour le charbon gras.

(2) A. Rose, T. J. Williams et Ch. Prevost, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1876-1879.

(*) Séance du 10 mai 1954.

(1) H. Brusset, *Ann. Chim.*, 12, n° 3, 1948, p. 679.

Le traitement des charbons par un solvant abaisse ce « point de décomposition » jusqu'aux environs de 300° et la longueur de la partie linéaire des courbes se trouve augmentée par ce traitement. On obtient ainsi les résultats suivants :

Solvant.	Pourcentage extrait.	Températures extrêmes limitant la portion linéaire de $D_p = f(T)$.	Pente de cette droite.	Perte de poids à 1000° (%).
1° *Pour le lignite de Valdonne.*				
Pas de traitement..........	0	425-500	0,198	46,3
Benzène..................	1,30	300-600	0,079	45,2
Pyridine..................	13,69	300-600	0,073	43,8
Éthylène-diamine..........	59,87	300-500	0,112	47,0
2° *Pour le charbon gras de Camphausen.*				
Pas de traitement..........	0	450-500	0,280	32,4
Acétone..................	9,83	425-500	0,120	33,9
Méta-crésol..............	19,61	425-500	0,093	33,1
Éthylène-diamine..........	20,98	425-500	0,164	31,3
Groupe de dix extractions successives..............	51,32	350-600	0,086	39,8

On peut expliquer cet abaissement du « point de décomposition » par le fait que le traitement d'un charbon par un solvant crée un état micellaire dégagé. La dissolution partielle n'entraîne ni transformation micellaire, ni modification du cristallite, mais elle rend les micelles de charbon beaucoup plus mobiles et les produits de pyrolyse peuvent s'échapper beaucoup plus aisément de la masse. La zône intermicellaire subit ainsi une pyrolyse beaucoup plus facile. Cette explication est justifiée par le fait que, généralement, des charbons qui ont perdu un fort pourcentage de leur substance par dissolution perdent ensuite à 1000° un pourcentage de matière plus élevé que ces mêmes charbons non traités par un solvant. C'est le cas du lignite de Valdonne traité par l'éthyléne-diamine et du charbon gras de Camphausen traité par dix solvants consécutifs.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation de quelques aluminohydrures métalliques.* Note de MM. **Jacques Aubry** et **Gilbert Monnier**, présentée par M. Louis Hackspill.

En présence de LiBr les bromures anhydres : $MnBr_2$, $FeBr_2$, $CoBr_2$, $CuBr$, $CuBr_2$ et $CeBr_3$, insolubles dans l'éther passent en solution. L'action de $LiAlH_4$ sur ces solutions permet de préparer, à — 80° C, les aluminohydrures insolubles : $CuAlH_4$, $Mn(AlH_4)_2$ et $Ce(AlH_4)_3$, les aluminohydrures de fer et de cobalt, trop instables, ne peuvent être mis en évidence dans les mêmes conditions.

Depuis la découverte, en 1947, de l'hydrure double d'aluminium et de

lithium [1], de nombreux hydrures doubles ont été préparés par double décomposition dans l'éther anhydre avec précipitation des aluminohydrures insolubles [2].

Cette méthode générale est limitée par la nécessité de posséder une solution dans l'éther du sel anhydre du métal dont on veut préparer l'hydrure. Le bromure de lithium donne, avec les bromures insolubles : $MnBr_2$, $FeBr_2$, $CoBr_2$, $CuBr$, $CuBr_2$, $CdBr_2$ et $CeBr_3$, des bromures complexes solubles. Il n'est pas indispensable de partir des bromures anhydres de ces différents métaux, la solution dans l'éther de bromure de lithium, par suite de ses propriétés déshydratantes [3], permet la mise en solution, à partir de sels hydratés solides, des bromures anhydres correspondants; en effet les molécules d'eau sont éliminées sous forme d'hydrates insolubles.

Les complexes passant en solution dans l'éther correspondent aux formules : Li_2MnBr_4, Li_2FeBr_4, Li_2CoBr_4, Li_2CuBr_4, Li_2CdBr_4, Li_3CeBr_6.

Nous avons étudié l'action de la solution d'hydrure double d'aluminium et de lithium sur ces solutions. Suivant la température à laquelle on opère, on obtient les aluminohydrures de ces différents métaux ou les produits de décomposition de ces aluminohydrures.

A — 80° C les solutions des bromures cuivreux, manganeux et céreux, en présence d'un léger excès de $LiAlH_4$, conduisent à la précipitation des hydrures complexes : $CuAlH_4$, $Mn(AlH_4)_2$ et $Ce(AlH_4)_3$.

L'aluminohydrure de cuivre (I) est un produit jaune clair très instable. Dès — 70° C la décomposition est rapide, elle conduit à un mélange de cuivre et d'hydrure cuivreux.

L'aluminohydrure de manganèse est un produit blanc, stable à — 80° C; ramené à la température ordinaire il se décompose lentement en ses éléments. L'hydrolyse conduit aux hydroxydes $Mn(OH)_2$ et $Al(OH)_3$ blancs, l'hydrogène se dégage. C'est à notre connaissance, le seul hydrure de manganèse connu.

L'aluminohydrure de cérium est un produit jaune, stable à — 80° C; ramené à la température ordinaire il se décompose lentement.

Tous les aluminohydrures s'enflamment spontanément à l'air.

Les opérations de précipitation, de filtration, de lavage à l'éther anhydre ont été conduites dans un appareil en verre sous pression d'azote sec.

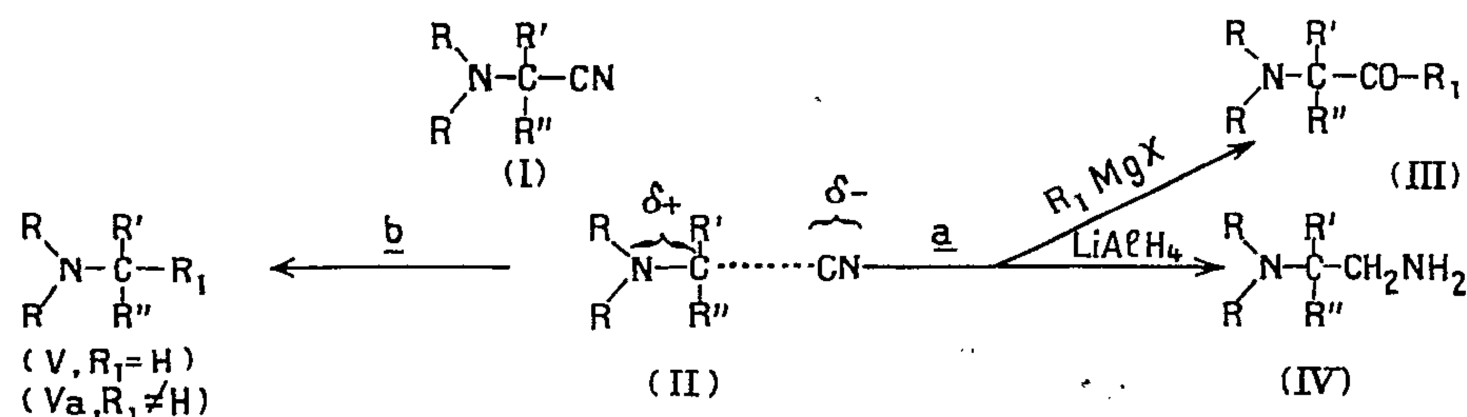
Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence l'existence des aluminohydrures de fer et de cobalt : dès — 123° C, température de congélation de l'éther, par mélange des solutions réagissantes, il se produit simultanément un dégagement d'hydrogène et un précipité noir de fer ou de cobalt métallique.

(1) A. E. Finholt, A. C. Bond et H. I. Schlessinger, *J. amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1199.
(2) E. Wiberg, *Angew. Chem.*, 65, 1953, p. 16-33.
(3) J. Aubry et G. Monnier, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1037.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la coupure des α-aminonitriles par l'hydrure double de lithium et d'aluminium.* Note (*) de M. **Zoltan Welvart**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les α-aminonitriles réagissent avec $LiAlH_4$, soit en subissant une réduction normale de la fonction nitrile, soit en donnant une réaction de coupure comparable à celle observée lors de l'action des organomagnésiens.

Il est connu que les α-aminonitriles (I) peuvent réagir avec les organomagnésiens de deux façons : en donnant une α-aminocétone (III) par la réaction de Blaise (voie *a*), ou plus souvent, en donnant une amine (V*a*) par une réaction de coupure (voie *b*) ([1]), ([2]).



Une telle coupure peut être expliquée par la structure même des α-aminonitriles (I). En effet la fonction amine donneur d'électrons et la fonction nitrile attracteur d'électrons étant fixées sur le même carbone C_α, la liaison entre ce carbone et la fonction nitrile présente un caractère à la fois électrovalent et covalent (II) ([2]), ([3]). De ce fait les α-aminonitriles possèdent deux carbones — le carbone de la fonction nitrile et le carbone α porteur des fonctions — susceptibles de réagir avec un réactif nucléophile. Les réactivités relatives de ces deux carbones dépendent de la nature des α-aminonitriles (I) d'une part, et de l'organomagnésien d'autre part, dont les structures respectives déterminent le résultat de la réaction ([2]).

Dans ces conditions, on pouvait s'attendre à ce que l'hydrure double de lithium et d'aluminium, réactif nucléophile analogue aux organomagnésiens, réagisse également selon les deux voies *a* et *b*, la réaction étant déterminée dans ce cas uniquement par la structure de l'α-aminonitrile. Un faible changement de cette dernière, tout comme dans les réactions de Grignard ([2]), peut

(*) Séance du 14 juin 1954.

([1]) Bruylants, *Bull. Acad. Soc. Belge*, 10, 1924, p. 126 et 11, 1925, p. 261.

([2]) Stevens, Connan et Mac Kinnon, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2568; Thomson et Stevens, *ibid.*, 1932, p. 2607.

([3]) Larramona et Tchoubar, *Bull. Sc. Chim.*, 20, 1953, p. 53 C.

provoquer la suppression complète de l'une ou de l'autre de ces réactions (voie *a* ou *b*). Nous avons montré précédemment (4) que les α-N-pipéridinonitriles [I, $R+R=(CH_2)_5$] qui réagissent habituellement par la voie *b* avec les organomagnésiens c'est-à-dire en donnant lieu à une coupure, réagissent par contre suivant la voie *a* avec $LiAlH_4$, en donnant des composés diaminés (IV). Cependant d'autres auteurs ont constaté (5), (6) que certains α-aminonitriles (I), sous l'action de ce même réactif, donnent, par la voie *b*, des produits de coupure (V) analogues à ceux (V*a*) obtenus par les organomagnésiens. Il nous a donc semblé intéressant d'examiner les causes structurales responsables de l'orientation de l'action de $LiAlH_4$ sur ces α-aminonitriles. Nous avons constaté (*voir* tableau) que l'action de $LiAlH_4$ s'effectue selon la voie *a* lorsque le carbone α est monosubstitué (I, $R'=H$). Si le carbone α est disubstitué cette action s'effectue, soit par la voie *a*, soit par la voie *b*, l'orientation étant déterminée par les substituants de la fonction amine (7). Lorsque la fonction amine n'est pas substituée ou lorsque ses substituants sont des méthyles ($R=CH_3$) ou des chaînons pentaméthyléniques [$R+R=(CH_2)_5$] la réaction s'effectue par la voie *a* (réduction normale sans coupure). Par contre, si ces substituants sont des éthyles ($R=C_2H_5$) ou butyles ($R=C_4H_9$) la réaction se fait par la voie *b* (avec coupure).

Ces résultats peuvent être expliqués par l'effet stérique plus important dans le cas des substituants diéthylamino que dans celui des substituants pipéridino ou diméthylamino (8), (9). Les groupes aminés plus ou moins encombrants peuvent ralentir, ou même empêcher l'attaque par $LiAlH_4$ de la fonction nitrile. Ils peuvent également — par l'effet stérique sur le carbone α — provoquer le relâchement de la liaison C_α—CN et faciliter ainsi la réaction de coupure *b*. Dès que l'encombrement stérique dépasse un certain seuil, le réactif nucléophile ne réagit plus sur la fonction nitrile et c'est la réaction de coupure qui s'effectue.

	R'.	R''.	(R)₂.	Obtenu.		R'.	R''.	(R)₂.	Obtenu.
(*a*)....	H	H	$(C_2H_5)_2$	IV	(*e*).....	CH_3	CH_3	$(CH_3)_2$	IV
(*b*)....	C_3H_7i	H	$(C_2H_5)_2$	IV	(*f*)....	CH_3	CH_3	$(CH_2)_5$	IV
(*c*)....	C_6H_5	H	$(C_2H_5)_2$	IV	(*g*)....	CH_3	CH_3	$(C_2H_5)_2$	V (5)
(*d*)....	CH_3	CH_3	H_2	IV	(*h*)....	CH_3	CH_3	$(C_4H_9)_2$	V

(*b*) $C_9H_{22}N_2$: E_1 53°, dipicrate F 199°.
(*c*) $C_{12}H_{20}N_2$: E_1 94°, dipicrate F 174°.
(*f*) $C_9H_{20}N_2$: E_{17} 108-110°, dipicrate F 242°.

(4) WELVART, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1121.
(5) NOEZ, Mémoire présenté à l'Université libre de Bruxelles, 1952.
(6) LEONARD, LEUBNER et BURCH, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 979.
(7) Les radicaux R' et R'' substituant le carbone peuvent certainement exercer une influence, mais dans notre travail antérieur (4) tout en ayant varié ces radicaux nous n'avons pas observé de coupure.
(8) BROWN et TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1332.
(9) LYLE et COVEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4973.

Partie expérimentale. — La réaction est effectuée par une quantité équimoléculaire des réactifs, en versant l'α-aminonitrile dans la solution éthérée de $LiAlH_4$ refroidie à −5°. Si l'on effectue la réduction à ébullition, les composés (*e*) et (*f*) donnent également des traces de produits de coupure (V). Les composés (*g*) et (*h*), lorsque l'on renverse l'ordre d'addition des réactifs, ne donnent pas des triamines comme (*f*) [4], mais uniquement le produit de coupure.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation des alcools aromatiques et hydro-aromatiques par le* N-*bromacétamide*. Note (*) de MM. **Jacques Lecomte** et **Henry Gault**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude du pouvoir oxydant du N-bromacétamide, précédemment entreprise sur quelques alcools benzéniques [1], a été poursuivie sur des alcools naphtaléniques et hydroaromatiques.

Les réactions ont été effectuées sur 0,01 mole de l'alcool dissous dans 15 cm³ de chloroforme et 1 cm³ de pyridine anhydre, en présence d'un excès (0,015 mole) de N-bromacétamide. La solution chloroformique a été traitée, après réaction, selon le mode opératoire déjà indiqué. Comme précédemment, l'oxydation donne principalement naissance à un aldéhyde ou à une cétone.

Les rendements ont été établis par formation, soit des dinitro-2.4 phénylhydrazones, soit des semicarbazones. Dans certains cas, nous avons dû isoler les produits d'oxydation carbonylés avant de les transformer en dérivés cristallisés, en recourant, pour les aldéhydes à une solution de bisulfite de sodium, et, pour les cétones, au réactif P (Girard). Voir le tableau page suivante.

De l'examen de ces résultats, il est possible de dégager quelques observations qui semblent présenter un certain caractère de généralité :

— l'oxydation ne conduit qu'à la fonction carbonylée correspondant à l'alcool de départ, sans donner lieu à la formation d'acide;

— un alcool comportant un noyau benzénique n'est oxydé que si la fonction alcool est fixée à un atome de carbone contigu au noyau;

— pour un alcool hydroaromatique, l'oxydation n'a lieu que si la fonction alcool est secondaire.

Nous nous sommes attachés à préciser le mécanisme de cette réaction qui, pour nous, se ramène à une substitution d'un atome de brome à un atome d'hydrogène, suivie de la perte d'une molécule d'hydracide. La substitution peut se faire, soit à l'hydrogène de l'hydroxyle, soit à l'un des atomes d'hydrogène liés à l'atome de carbone. Dans le premier cas, il se formerait un hypobromite d'alcool, dans le second, un bromhydrate d'aldéhyde ou de cétone.

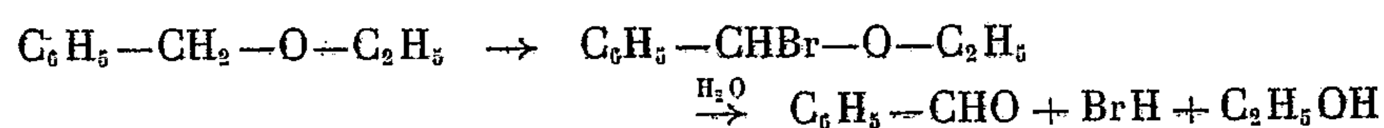
(*) Séance du 21 juin 1954.

[1] *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1887.

Alcools.	Rdt (%).	Point de fusion des dérivés. 2.4-dinitro-phénylhydrazone.	Semi-carbazone.
Phényl-4 butanol-1	0	–	–
Alc. p-nitrobenzylique	35	320°	–
Cyclohexanol	45	162°	–
o-méthylcyclohexanol	60	143°	–
Cyclohexylméthanol	0	–	–
Cyclohexyl-1 éthanol-1	60	140°	–
(Naphtyl-1) méthanol	65	254°	221°
(Naphtyl-1)-1 éthanol-1	65	–	229°
Tétralol-1	70	–	217°
Tétralol-2	0	–	–
Décalol-1	70	245°	–
Décalol-2	70	138°	–
Tétralyl-2 méthanol	0	–	–
(Tétralyl-2)-1 éthanol-1	50	–	195°
Tétralyl-1 méthanol	0	–	–
Décalyl-1 méthanol	0	–	–
(Décalyl-1)-1 éthanol-1	65	–	238°
Décalyl-2 méthanol	0	–	–
(Décalyl-2)-1 éthanol-1	60	–	240°

Nota. — L'oxydation des alcools hydronaphtaléniques a été effectuée sur les mélange des stéréoisomères.

La seconde hypothèse semble plus vraisemblable : en effet, on peut tout d'abord remarquer que les alcools primaires sont moins facilement oxydés que les secondaires, alors que l'hydrogène lié à l'oxygène est plus mobile. D'autre part, nous avons essayé de faire réagir, non plus un alcool, mais un éther : l'éther benzyléthylique qui, lui aussi, donne de l'aldéhyde benzoïque avec un rendement de l'ordre de 50 %. Or, cette réaction ne peut s'expliquer que par le schéma suivant :



$$C_6H_5-CH_2-O-C_2H_5 \rightarrow C_6H_5-CHBr-O-C_2H_5 \overset{H_2O}{\rightarrow} C_6H_5-CHO + BrH + C_2H_5OH$$

Cette suite de réactions semble d'autant plus probable que l'existence de l'éther α-bromé a déjà été signalée par Curtius (2) qui l'a obtenu par action du bromure de benzylidène sur l'alcool absolu.

Cet auteur a d'ailleurs étudié le comportement de l'éther halogéné qui, en présence d'eau, s'hydrolyse en donnant du benzaldéhyde, de l'acide bromhydrique et de l'alcool éthylique.

La réaction consiste donc en une halogénation suivie d'une perte d'hydracide et apparaît plutôt comme une déshydrogénation que comme une oxydation véritable.

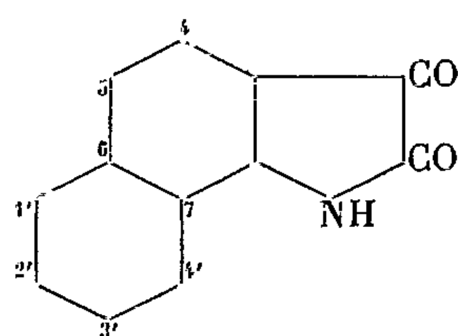
(2) Th. CURTIUS et E. QUEDENFELD, *J. prakt. Chem.*, (2), 58, p. 389.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de naphtisatines sulfonées.* Note de M. **Ernest Cérutti**, présentée par M. Marcel Delépine.

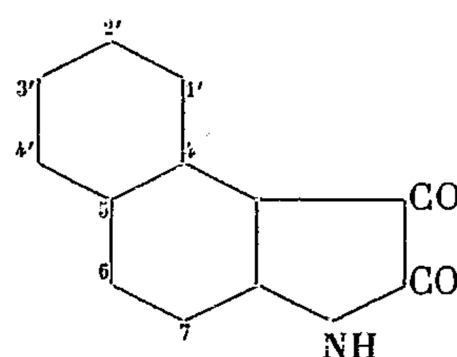
On obtient facilement des naphtisatines sulfonées en condensant les acides naphtylamine-sulfoniques avec le propanone-dioate d'éthyle en milieu acétique-acétate de sodium.

Les acides naphtylamine-sulfoniques ou leurs sels de sodium se dissolvent, plus ou moins facilement, dans des solutions bouillantes d'acétate de sodium trihydraté dans l'acide acétique pur. Si l'on traite alors les liqueurs ainsi obtenues par un excès de propanone-dioate d'éthyle, appelé plus généralement éther mésoxalique on constate que le milieu réactionnel vire rapidement au rouge foncé, cependant qu'un précipité floconneux de même couleur apparaît, le plus souvent après un temps d'ébullition assez variable. Les produits bruts, isolés par simple filtration, peuvent être purifiés aisément par recristallisation dans l'eau. On obtient finalement des composés rouges, de nuances très diverses, possédant les propriétés les plus caractéristiques des isatines. En particulier, ils se dissolvent en violet foncé, puis en jaune dans les alcalis, sont réduits en dioxindols, incolores, par l'hydrosulfite et donnent lieu à la réaction de l'indophénine en milieu acide sulfurique concentré en présence de thiophène. Notons à ce propos que, contrairement aux données antérieures de la littérature, la β-naphtisatine fournit elle aussi la réaction de l'indophénine, à condition d'attendre plusieurs jours.

La constitution des ces naphtisatines sulfonées se trouve établie par leur mode de synthèse, puisque J. Martinet ([1]) a préparé de nombreuses isatines en partant d'un éther mésoxalique et d'amines aromatiques primaires ou secondaires, non sulfonées il est vrai. Toutefois, le fait d'opérer en présence d'acétate de sodium et non dans l'acide acétique seul, modifie sensiblement le cours de la réaction. En effet, nous obtenons directement les isatines alors que J. Martinet pouvait isoler intermédiairement les éthers dioxindol-carboniques-3 et les dioxindols, composés qui se trouvent être à un degré d'oxydation inférieur à celui des isatines. Dans une prochaine publication nous reviendrons sur cette réaction pour essayer d'élucider les causes de l'oxydation des produits intermédiaires en isatines.



(I)



(II)

([1]) *Ann. Chim.*, (9), XI, 1919, p. 15.

La méthode de synthèse, dont nous venons de donner un bref aperçu, nous a permis de préparer huit composés nouveaux qui sont les sels de sodium d'acides monosulfoniques dérivant soit de la benzo-6.7-isatine ou α-naphtisatine (I), soit de la benzo-4.5-isatine ou β-naphtisatine (II). La plupart de ces sels cristallisent avec de l'eau qui s'élimine plus ou moins facilement à l'étuve ou quelquefois même par simple séjour au dessicateur à vide. A titre de vérification, nous avons fait un dosage gravimétrique du sodium à l'état de sulfate, sur chacune de ces isatines préalablement déshydratées. R. Perrot et A. Berghon [2] caractérisent les acides naphtylamine-monosulfoniques par la température de fusion et l'aspect des sels de benzoylguanidinium, qui sont des substances bien cristallisées et très commodes à préparer lorsqu'on dispose de benzoylguanidine. Nous avons pensé étendre cette méthode à notre série ce qui nous a mis en possession d'une constante physique particulièrement précieuse pour l'identification rapide de nos naphtisatines. Il suffit de mélanger les solutions aqueuses chaudes de chlorhydrate de benzoylguanidinium et du sel de sodium de l'acide naphtisatine-sulfonique pour que le sel de benzoylguanidinium de l'isatine cristallise au refroidissement. Les composés obtenus sont directement purs pour l'analyse (nous avons fait sur chacun d'eux un dosage d'azote). Les températures de fusion, ou de décomposition ont été déterminées au bloc Maquenne.

Pour terminer, nous donnerons la liste des composés que nous avons préparé en indiquant pour chacun d'eux l'acide naphtylamine-sulfonique de départ :

Acide générateur.	Isatine.	Sel de Na.	Sel de benzoylguanidinium.
Acide naphtionique..	Benzo-6.7 sulfo-5	2 aq; brun violet	1 aq; aig. rouge vif F 243–244°
» de Laurent...	Benzo-6.7 sulfo-1′	2,5 aq; rouge grenat	rouge foncé F > 345–348°
» de Clève β....	Benzo-6.7 sulfo-2′	2 aq; rouge foncé	rouge sombre F > 328–332°
» de Clève δ....	Benzo-6.7 sulfo-3′	2 aq; rouge	marron F > 341–344°
» S............	Benzo-6.7 sulfo-4′	anhydre; rouge noir	rouge brun F 238–239°
» F............	Benzo-4.5 sulfo-2′	1 aq; violet rouge	rouge clair F 326–328°
» de Brœnner...	Benzo-4.5 sulfo-3′	2 aq; rouge foncé	rouge foncé F 305–306°
» de Dahl (I)...	Benzo-4.5 sulfo-4′	2 aq; rouge vermillon	rouge vermillon F 322–324°

(2) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 308.

Le benzo-4.5 sulfo-1' isatine ne se forme pas lorsqu'on traite l'acide 2-8 par le mésoxalate d'éthyle par suite sans doute de l'encombrement spatial dû au groupe SO_3H.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques anomalies du spectre infrarouge des dicétones* 1.4. Note de MM. **Marcel Fétizon**, **Hubert Fritel** et **Pierre Baranger**, présentée par M. Jacques Tréfouel.

Le spectre infrarouge de l'acétonylacétone et de quelques dicétones 1.4 a été examiné; ses anomalies sont interprétées.

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de l'acétonylacétone a été déterminé par plusieurs auteurs ([1]), ([2]). J. Bielecki et V. Henri trouvent un premier maximum à 270,8 mμ, et un second « vers les plus courtes longueurs d'onde ». Leurs résultats sont confirmés par Ley et Arends ([4]). Par contre, P. Ramart-Lucas ([5]), déterminant le spectre ultraviolet du dipropionyléthane (octanedione-3.6), cristallisé, donc obtenu à l'état de très grande pureté, ne trouve qu'un seul maximum à 270 mμ. Pour expliquer le comportement « anormal » de l'acétonylacétone vis-à-vis de l'absorption ultraviolette, V. Henri ([6]) suggère, avec beaucoup de prudence, l'existence d'une forme tautomère, dont il ne précise d'ailleurs pas la structure.

Or, la réfraction moléculaire ([7]) et le spectre Raman ([8]), ([9]) indiquent l'existence d'une forme dicétonique vraie. Toutefois, les constantes physiques, et plus particulièrement l'indice de réfraction, varient dans une large mesure d'un auteur à l'autre : les valeurs extrêmes relevées sont n_D^{20} 1,4232 ([10]) et 1,435 ([8]).

Ces résultats étant discordants, nous avons déterminé le spectre infrarouge de l'acétonylacétone, afin de chercher à mettre en évidence soit l'existence d'une forme tautomère, soit la présence d'une ou plusieurs impuretés tenaces, qu'on ne pourrait pas éliminer par distillations répétées.

([1]) Baly et Desch, *J. Chem. Soc.*, 87, 1905, p. 781.

([2]) Stewart et Baly, *J. Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 489.

([3]) *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1322; 158, 1914, p. 1023; *Ber.*, 48, 1913, p. 3640; *Ber.*, 47, 1914, p. 1712.

([4]) *Z. Phys. Chem*, B, 12, 1931, p. 132; *Zentr.*, 1, 1931, p. 3654.

([5]) Grignard, *Traité de Chimie organique*, II, Paris, 1936, p. 127.

([6]) *Ber.*, 46, 1913, p. 3640.

([7]) Eykman, *Ber.*, 25, 1892, p. 3074; Brühl, *J. prakt. Ch.*, 50, 1894, p. 144; Gray. *J. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 681; Clarke, *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 1804.

([8]) Kohlrausch, *Ber.*, 66, 1933, p. 1369.

([9]) Taro Hayashi, *Bl. Inst. Phys. Chem. Res.*, 21, 1933, p. 579.

([10]) Gray, *J. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 681.

L'acétonylacétone utilisée était de la qualité pure Eastman-Kodak. On l'a mélangée avec deux fois son volume de tétrachlorure de carbone pur, distillé le solvant, et rectifié le résidu (E_{25} 85-86°). Toute trace d'humidité étant ainsi écartée (le spectre du produit initial possède des bandes de OH), on distille trois fois le cœur de cette fraction avec une colonne de 20 plateaux théoriques. La fraction E_{26} 89°,1-89°,3 a été retenue, et considérée comme pure. Ses autres constantes physiques sont les suivantes : $n_D^{19,5}$ 1,4267; d_4^{20} 0,9740; $\gamma^{19} = 35,0$ dyne/cm (Lecomte du Nouy). Le parachor, calculé en négligeant la densité de vapeur devant celle du liquide, est $P = 270,2$ valeur inférieure à celle calculée en admettant une forme dicétonique vraie (11) : $P = 287,2$. Le spectre ultraviolet présente deux maxima : $\lambda_m = 270$ mμ ($\log\varepsilon = 1,49$) et $\lambda_m = 225$ mμ ($\log\varepsilon = 2,60$). V. Henri indique $\lambda_m = 270,4$ ($\log\varepsilon = 2,09$) P. Ramart indique pour l'octanedione : $\lambda_m = 270$ mμ ($\log\varepsilon = 1,51$).

Le spectre infrarouge a été déterminé avec un appareil double faisceau Baird. Outre les bandes normalement attendues, on observe une bande très fine à 1621 cm^{-1} et deux bandes voisines, l'une fine à 3 424 cm^{-1}, l'autre large et un peu moins intense à 3 520 cm^{-1}. Ces trois bandes, et plus particulièrement les deux dernières, se manifestent régulièrement dans le spectre des dicétones liquides suivantes : heptanedione-2.5, octanedione-2.5, nonanedione-2.5, 2-méthylheptanedione-3.6, 3-*n*-propylhexanedione-2.5, 3-éthyl-hexanedione-2.5, 2-acétonylcyclohexanone. Elles sont absentes dans le cas des dicétones cristallisées ; cyclohexanedione-1.4, 2-phénacylcyclohexanone, 1-*p*-tolylpentanedione-2.5, (en solution dans le tétrachlorure de carbone). La présence de ce dernier solvant n'affecte pas d'ailleurs la position de ces trois bandes dans le cas de l'acétonylacétone : elles demeurent visibles à la concentration de 1 % (épaisseur 0,9 mm).

Comme la bande d'absorption à 225 mμ correspond exactement à celle de la 3-méthylcyclopenténone (12), nous avons préparé cette dernière substance, et déterminé son spectre infrarouge : il présente une bande étroite et intense à 1621 cm^{-1}. Le mélange d'acétonylacétone et de méthylcyclopenténone donne un spectre où on n'observe qu'une seule bande étroite à 1621 cm^{-1}.

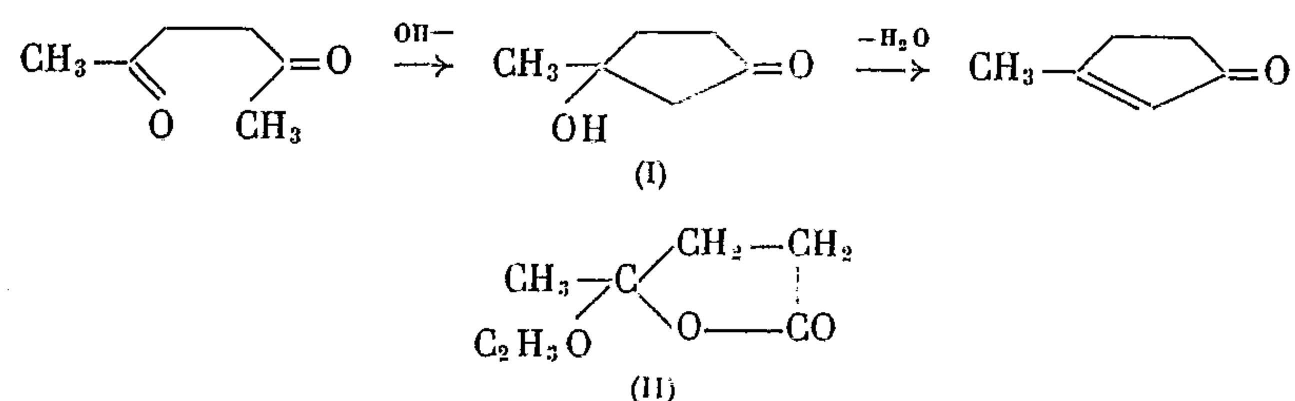
Nous concluons donc que l'acétonylacétone distillée, dite pure, qui a servi jusqu'à maintenant à la détermination des constantes physiques, contient simultanément :

a. le cétol (I), produit de cyclisation de l'acétonylacétone. Il est possible que l'alcalinité du verre suffise à catalyser cette dernière réaction. L'existence de ce cétol explique la présence des bandes à 3 424 cm^{-1} et 3 520 cm^{-1}.

b. la 3-méthylcyclopenténone, produit de déshydratation du cétol (I).

(11) WEISSBERGER, *Phys. meth. of Org. Chem.*, 1, 1949, p. 418.
(12) R. M. ACHESON et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1127.

Cette déshydratation, particulièrement aisée, puisque le groupe OH est tertiaire et en β d'un carbonyle, peut s'effectuer lors de la distillation.



L'existence de cétols tels que (I) apparaît comme un phénomène général, au moins quand la cyclisation est possible.

La présence de tels corps est à mettre en parallèle avec celle des pseudo-esters lévuliques (II), signalée à plusieurs reprises ([13]).

GÉOLOGIE. — *Contribution à l'étude du Quaternaire lacustre au Sud-Est de Konya (Turquie)*. Note (*) de Mme **Ernest Chaput** et M. **Enver Altinli**, présentée par M. Charles Jacob.

Le régime lacustre, installé en Anatolie dès le Miocène, a continué, avec une très grande ampleur, pendant le Pliocène, puis s'est manifesté au Quaternaire en laissant sur le plateau central anatolien un revêtement sédimentaire presque partout fossilifère. Un voyage dans la région de Konya nous a permis d'étudier la faune résiduelle d'un ancien lac quaternaire.

A l'Est-Sud-Est de Konya, à 60 km à peu près à vol d'oiseau de cette ville, à l'altitude de 850 m environ, est situé le village de Büyükaşlama entièrement construit sur des dépôts épais de sables marneux fins, blancs, plus ou moins cimentés, à petits cailloux roulés. L'affleurement, sur toute son étendue, est très fossilifère. Une fouille de 1 m de profondeur faite près de la mosquée, au centre du village, nous a fourni une faune identique à celle recueillie à la surface du sol. L'élément dominant de cette faune est constitué par des *Dreissensia* parmi lesquelles nous avons reconnu : *Dreissensia polymorpha* Pallas, *Dr. polymorpha* var. *angustiformis* Kolesnikov, *Dr. buldurensis* d'Archiac, *Dr. buldurensis* var. *unguiformis* Andrusow. Des Gastropodes les accompagnent : *Hydrobia* (*Parahydrobia*) cf. *Cazioti* Cossmann trouvée en assez grande abondance. Cette espèce diffère de l'espèce vivant dans les lacs actuels de la région par la forme du

---

([13]) D. P. Langlais et H. Wolff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2624-2626.

(*) Séance du 21 juin 1954.

péristome, la taille un peu plus grande et la convexité plus forte des tours; nous la rapprochons de l'espèce du Quaternaire algérien. *Valvata piscinalis* Müller. Des Ostracodes de très petite taille (0,80 mm de longueur) pullulent dans les sables. Ils représentent une seule espèce : *Cytherella Konyensis* sp. nov.

L'important bassin néogène de Konya est une dépression tectonique dont la plus grande partie enserrait, au Quaternaire, des cuvettes également tectoniques, plus jeunes, occupées par des lacs étendus, profonds, permanents, parfois sans émissaire tel celui qui fait l'objet de cette étude. L'emplacement ancien de ces lacs est limité presque partout par de petites collines ou des talus plus ou moins élevés, pratiquement horizontaux, terrasses indiquant un régime variable, mais puissant, d'eaux abondantes. Le desséchement est le résultat de la diminution considérable des précipitations atmosphériques survenue à la fin du Quaternaire dans cette région. Cette modification du régime du climat était primordiale dans le cas des lacs sans drainage. Le marais dit de « Hotamiş » sur le bord duquel se trouve le village de Büyükaşlama est donc le dernier résidu d'un lac quaternaire; c'est actuellement un marécage plus ou moins temporaire obéissant encore aux brusques variations climatiques du pays.

GÉOLOGIE. — *Découverte de la série paléozoïque sur la bordure occidentale du massif de l'Aïr (Sahara méridional).* Note de MM. **François Joulia** et **Albert F. de Lapparent**, présentée par M. Charles Jacob.

Les formations cristallines de l'Aïr, considérées comme précambriennes, sont bordées à l'Ouest par la plaine du Tamesna, que l'on pensait formée entièrement par le « Continental intercalaire ». En réalité, la zone d'articulation de ces deux régions était jusqu'ici pratiquement inconnue des géologues.

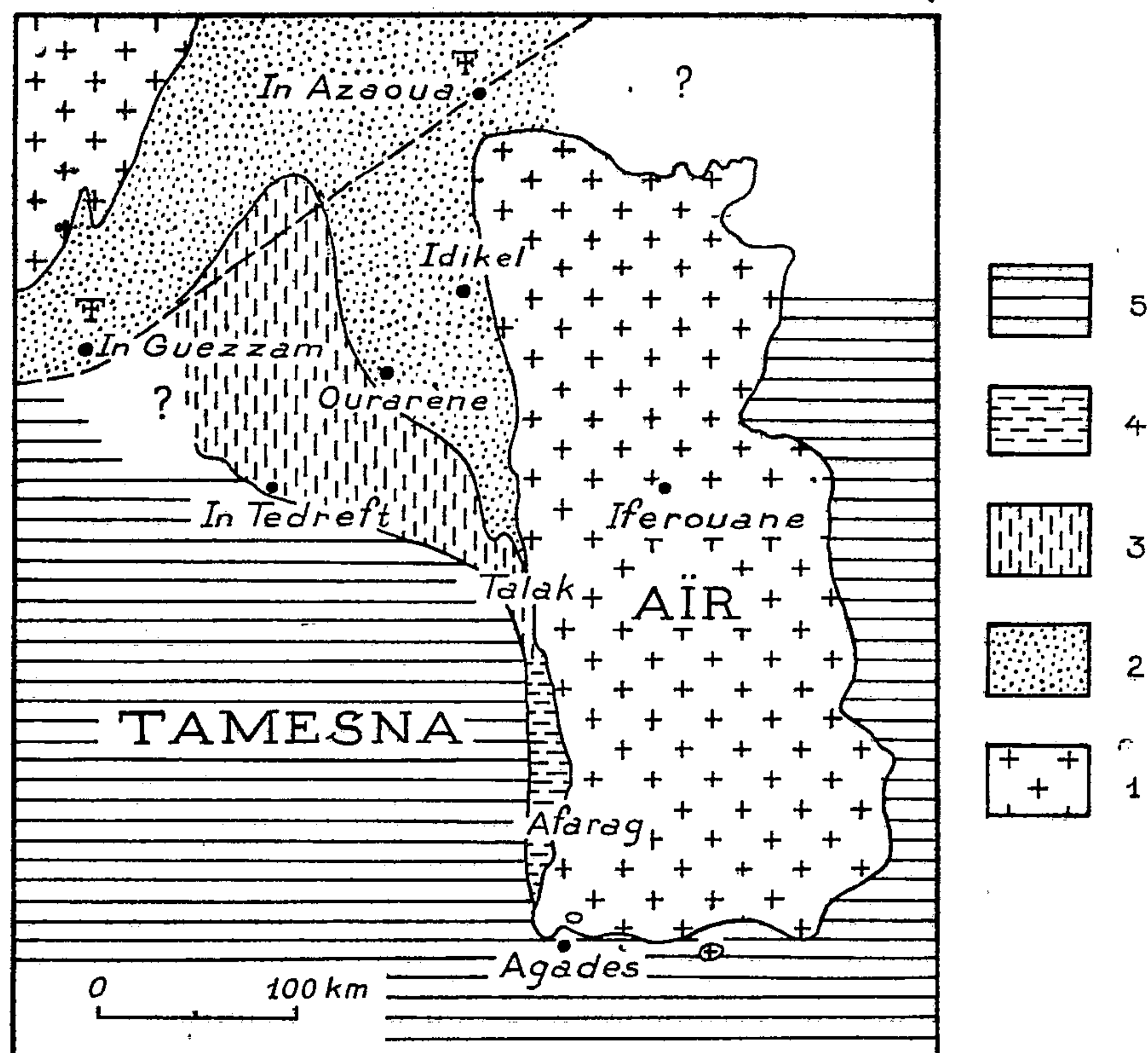
Pourtant, l'existence de terrains anciens pouvant s'étendre entre le Continental intercalaire et le Précambrien était posée depuis que Chudeau avait signalé en 1913 la récolte de fossiles carbonifères à In Tedreft par le Capitaine Cortier. La réalité même de ce gisement était cependant mise en doute, lorsque l'un de nous (F. J.) découvrit en 1953, d'une part des calcaires à *Productus* indiquant le Dinantien marin au Sud d'Ourarène, d'autre part un gisement de Végétaux dinantiens dans les grès continentaux d'Afarag.

Une tournée commune nous amena alors en janvier 1954 à reconnaître toute la série paléozoïque saharienne sur la bordure occidentale de l'Aïr (*figure*).

Un premier ensemble de reliefs gréseux, formant un véritable *tassili* insoupçonné jusqu'ici, comprend, sur le parallèle d'Iferouane où nous l'avons découvert : 50 m de grès inférieurs; 20 m de schistes rouges et grès fins en plaquettes, donnant des cols et des dépressions; 40 m de grès grossiers à dragées de quartz.

La comparaison avec la série primaire d'In Guezzam montre une grande similitude des

faciès, ce qui permet d'attribuer les grès inférieurs au Cambro-Ordovicien, les schistes rouges au Gothlandien, les grès à dragées au Dévonien probablement non marin. On notera seulement quelques particularités : la faible épaisseur des grès inférieurs, 50 contre 150 m à In Guezzam; l'absence de Graptolites, que nous avons jusqu'ici cherchés en vain dans les plaquettes pourtant très semblables à celles qui se montrent fossilifères au Nord d'In Guezzam et au Nord d'In Azaoua; l'ensablement du Gothlandien, qui comporte des grès rouges et des conglomérats intercalés dans les schistes, avec de nombreuses et rapides variations de faciès.



Nouvelle esquisse géologique des régions de l'Aïr et du Tamesna. — 1 : Précambrien; 2 : Paléozoïque inférieur; 3 : Dinantien marin; 4 : Dinantien continental; 5 : Continental intercalaire.

Cette série se développe vers le Nord, fortement plissée en anticlinaux avec couches redressées à la verticale et parfois faillées. Elle s'étend jusqu'à Idikel où elle devient plus épaisse et se relie plus loin encore au Tassili-Oua-n'Ahaggar, connu d'In Guezzam à In Azaoua.

Une série plus récente forme une deuxième bande de terrain à l'Ouest de la première, donnant lieu à un *ténéré* qui se prolonge dans la plaine du Talak. Il s'agit de Dinantien, où les *Productus*, les *Spirifer* et les restes de Poissons sont abondants. La répartition des faciès est significative. Entre In Tedreft et Ourarène, se développent des calcaires blancs franchement marins, comparables à ceux du Sahara septentrional. A l'entrée du Talak, on a des marnes verdâtres avec grès et seulement des lentilles calcaires parfois à structure cone-in-cone. A la pointe sud du Talak, le golfe tendait à s'ensabler : les grès prédominent,

contenant encore des *Productus*. Mais on est là proche d'une plage, à la limite méridionale atteinte par la mer. Plus au Sud, en effet, la série passe latéralement à des grès continentaux avec débris de végétaux et ce sont ces mêmes grès qui renferment le riche gisement à flore dinantienne du Kori d'Afarag.

Le Dinantien, tant marin que continental, déborde le Dévonien et transgresse sur le Précambrien dans le Talak : il est probable que des mouvements post-dévoniens et anté-carbonifères pourront être mis en évidence dans cette région. En outre, ce Dinantien est lui-même plissé en anticlinaux avec des pendages atteignant 40 et 50°, ce qui révèle l'extension jusqu'ici des plissements hercyniens.

Le « Continental intercalaire » d'âge crétacé forme le reg du Tamesna à l'Ouest des deux bandes précédentes. Non sans peine au début, nous sommes parvenus maintenant à bien distinguer ces diverses séries gréseuses. Les grès du Techili, par exemple, sont franchement discordants sur le Dinantien marin; ils sont eux-mêmes légèrement relevés sur les bords. Dans la région de Tizzigueur, en aval du Kori d'Afarag, le « Continental intercalaire » débute par un conglomérat parfois puissant et des grès où nous avons trouvé, dès les premiers mètres, des bois silicifiés, puis, un peu plus haut, des troncs d'arbres de 5 et 7 m; il est là tantôt concordant, tantôt discordant sur le Dinantien continental.

A la pointe Sud-Ouest et au Sud de l'Aïr, le « Continental intercalaire » vient recouvrir directement le cristallin, ennoyant de vieux reliefs granitiques, comme en témoigne par exemple le lambeau isolé d'Azel à 14 km au Nord-Nord-Est d'Agadès.

Ajoutons cette remarque que l'existence de terrains paléozoïques présentant des structures plissées, au-dessous du « Continental intercalaire » argilo-gréseux discordant, devra retenir l'attention. Elle révèle, malgré de moindres épaisseurs et des faciès un peu différents, des analogies inattendues avec le Sahara septentrional.

PETROGRAPHIE. — *Sur la formation des grès de plage ou* « beachrock » *en Mer Rouge*. Note (*) de M. **Wladimir Nesteroff**, présentée par M. Charles Jacob.

Lors de la campagne de l'hiver 1951-1952 de la *Calypso* en Mer Rouge, j'ai eu l'occasion de recueillir de nombreux échantillons de grès de plage ou « *beachrock* ». Ces formations sont bien connues par les monographies variées qui nous les ont présentées ([1]). Les échantillons de Mer Rouge ne diffèrent pas sensiblement de ces exemples classiques.

Dans les mers chaudes, les sables calcaires de plage sont consolidés par un ciment calcaire. Les grès ainsi formés se présentent en grande dalles à la limite de l'eau. De nombreux auteurs se sont penchés sur l'origine du « *beachrock* ». La plupart invoquent des phénomènes *physicochimiques*. Des dépôts de CO_3Ca se produiraient sous les effets combinés des variations thermiques, de l'évaporation et de certaines propriétés de l'état pelliculaire des eaux mouillant les

(*) Séance du 21 juin 1954.

([1]) R. N. Ginsburg, *J. Sed. Petrology*, 23, 1953, p. 85-92.

sables ([1]). D'autres auteurs préfèrent des explications faisant intervenir la matière organique ou les êtres vivants ([2]).

L'observation microscopique des échantillons de Mer Rouge montre des débris calcaires roulés (pseudo-oolithes) entourés d'une mince coque brune. La cimentation entre les grains est réalisée par de fines aiguilles d'aragonite qui s'organisent dans les vides laissés par les débris et perpendiculairement à ceux-ci. On peut trouver tous les stades de cimentation et j'ai examiné une série de roches à des stades divers de consolidation.

Tout au début, lorsque le sable de plage vient seulement d'être figé, l'examen à la loupe binoculaire révèle un encroûtement de tous ces grains par un dépôt calcaire. Des lames minces, au microscope polarisant, ne montrent cependant pas encore de cristaux cimentant les grains. La première consolidation du beachrock se fait donc par un dépôt de CO_3Ca amorphe. Une décalcification avec coloration au bleu coton ([3]) révèle un substratum organique dans ce premier dépôt de CO_3Ca.

Dans des roches plus évoluées, c'est-à-dire mieux cimentées, on voit se développer un ciment d'aiguilles d'aragonite. Ces aiguilles s'individualisent à partir du premier dépôt de CO_3Ca amorphe et s'orientent perpendiculairement aux grains de sable, au contact de ceux-ci. Elles ont une existence assez éphémère. On les voit, dans beaucoup d'échantillons, se recristalliser en rhomboèdres de calcite.

La partie du ciment formée de cristaux (aiguilles ou rhomboèdres) ne présente pas de substratum organique. Les phénomènes de cristallisation dans le ciment se produisent avec élimination de la trame organique.

De même des phénomènes de recristallisation dans les grains (pseudo-oolithes), en même temps qu'ils transforment l'aragonite primitive de ceux-ci en calcite, éliminent la matière organique. Nous assistons ici au début d'une évolution qui touche la plupart des roches calcaires. Ces roches, formées d'éléments détritiques à substratum (c'est-à-dire à partir d'une production animale calcaire), évoluent vers des calcaires cristallins dont les cristaux ont éliminé leur substratum. Au bout de cette évolution, nous trouvons des cristaux de calcite purs sans substratum organique.

La présence d'un substratum organique dans le premier ciment de calcaire amorphe indique que ce dépôt a été formé avec intervention d'êtres vivants ([4]). Je suis donc conduit à attribuer la formation du beachrock à *l'activité d'organismes vivants*. Le sable des plages est cimenté par un dépôt de calcaire amorphe. Ce dépôt serait lié au métabolisme de microorganismes (Bactéries ?) pullulant dans ces sables. Ultérieurement une cristallisation affecte ce ciment amorphe et masque les phénomènes.

Remarquons que ces dépôts ne se produisent que dans la zone intercotidale et dans des eaux chaudes. Ces conditions doivent être nécessaires aux organismes incriminés.

Je concluerai en attribuant la formation du « beachrock » en Mer Rouge à l'activité de microorganismes.

([2]) R. A. Daly, *Washington Carnegie Publication*, n° 340, 1924, p. 93-143.

([3]) W. Nesteroff, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 709.

([4]) W. Woodland, *Quart. J. Micros. Sc.*, 49, 1905, p. 553-556; G. Ranson, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1485.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Élaboration de substances de croissance par les tissus de Topinambour cultivés* in vitro. Note (*) de MM. **Ulrich Schoen** et **Georges Morel**, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide indole-acétique et le 2.4-D. agissent sur les tissus de Topinambour en produisant la formation de deux substances de croissance nouvelles.

On sait, depuis les travaux de Z. Kulescha ([1]) que le parenchyme vasculaire du tubercule de la plupart des variétés de Topinambour ne renferme que des quantités négligeables de substances de croissance pendant la période de repos. J. Besset ([2]) a d'autre part montré que, lorsqu'on cultive ces tissus *in vitro* en présence d'une substance excito-formatrice telle que le 2.4-dichlorophénoxy-acétique (2.4-D.) ou l'acide naphtoxyacétique ils se mettent à élaborer une substance active sur le test de courbure du coléoptile d'avoine. L'activité observée dans les extraits de parenchyme ne peut pas être due à une pénétration de ces substances à l'intérieur du tissu, puisque aucune de celles-ci n'est active sur le test de courbure.

Nous avons entrepris de rechercher la nature de cette substance élaborée par le Topinambour sous l'action du 2.4-D. et de l'acide indole-acétique.

Pour cela des fragments de tubercule de la variété « Fuseau rouge » ont été ensemencés au mois de février sur des milieux renfermant d'une part de l'acide indole-acétique, d'autre part du 2.4-D. à la concentration de 10^{-6}. Après 20 jours de culture ces tissus ont été extraits à l'éther suivant la technique de Van Overbeck, et l'extrait a été chromatographié sur papier Whatman n° 4 en utilisant comme solvant le mélange isopropanol + ammoniaque à 1 % dans l'eau 80 : 20 en volume. Les chromatogrammes une fois séchés étaient découpés en bandes de 0,5 à 2,5 cm suivant le cas et ces bandes éluées par l'eau dans des boîtes de Pétri où l'on effectuait ensuite la détermination de l'activité par le test d'élongation du coléoptile d'Avoine suivant la technique de Bentley ([3]).

Nous avons ainsi pu montrer que le Topinambour élabore, sous l'effet du 2.4-D et de l'acide indole-acétique, deux substances de croissance. L'une, que nous désignerons par X_1, présente la plus forte activité, et a un Rf de 0,81 environ; l'autre X_2, moins active, a un Rf de 0,55. Cherchant à caractériser ces substances, nous avons constaté que X_1 présente un caractère acide. Elle peut être extraite de la solution éthérée par une solution de bicarbonate N/10 et repasse ensuite dans l'éther après acidification. Par contre, X_2 est neutre. Dans les conditions où nous avons opéré, les Rf de ces deux substances sont

(*) Séance du 21 juin 1954.

([1]) *Thèse Sciences*, Paris, 1951.

([2]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2127.

([3]) *J. Exp. Bot.*, 1, 1950, p. 201.

différents de ceux de l'acide indole-acétique, de l'indole-acétonitrile déjà isolés de diverses plantes et de l'acide indole-pyruvique récemment caractérisé par Stove et Thimann dans le Maïs ([4]).

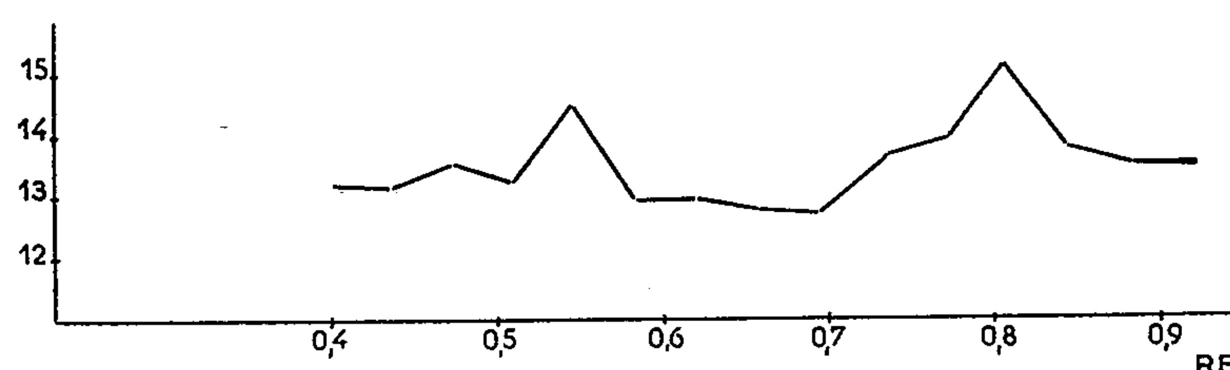


Diagramme indiquant la répartition de l'activité auxinique des extraits sur le chromatogramme. — On a porté en *abscisses* le Rf et en *ordonnées* l'élongation des coléoptiles.

On ne peut, par conséquent, les identifier à aucune des substances de croissance actuellement isolées des végétaux. Nous n'avons pu obtenir aucune réaction avec la paradiméthylaminobenzaldéhyde ni avec le réactif au chlorure ferrique qui permet de déceler 1 γ de composés indoliques soit que ces substances ne possèdent pas le noyau indole, soit que leur concentration soit trop faible.

Il se peut que le composé X_1 soit identique à l'une des substances caractérisées par Luckwill ([5]) dans la pomme et pour laquelle il indique un Rf de 0,83 bien que nous ne puissions l'affirmer avec certitude, ayant opéré dans des conditions différentes.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Alcaloïdes de la grande pervenche* (Vinca major *L.*). *Présence de réserpinine ou méthoxy* 11 *δ-yohimbine*. Note de MM. **Maurice-Marie Janot** et **Jean Le Men**, présentée par M. Marcel Delépine.

Si la petite pervenche (*Vinca minor* L.) très commune en France a déjà fait l'objet de recherches du point de vue des alcaloïdes, par contre, la grande pervenche (*V. major* L.), ne semble pas avoir été examinée. La présente Note démontre qu'elle renferme au moins deux alcaloïdes, l'un identique à la réserpinine extraite d'une Apocynacée indienne *Rauwolfia serpentina* Benth. et l'autre non identifié.

L'*Index Kewensis* considérant *Vinca pubescens* Urd. comme identique à *Vinca major* L., on pouvait se demander si les alcaloïdes extraits de cette dernière étaient identiques à ceux découverts en 1934 ([1]) dans *V. pubescens* du littoral de la Mer Noire c'est-à-dire la vinine $C_{19}H_{26}O_4N_2$; F 211°,5; la pubescine $C_{20}H_{26}O_4N_2$; F 227° et un troisième alcaloïde fusible à 194°.

([4]) *Nature*, 172, 1953, p. 764.
([5]) *Nature*, 169, 1952, p. 375.

([1]) A. Orechoff, H. Gurewitch et S. Norkina, *Arch. Pharm.*, 272, 1934, p. 70.

Les deux alcaloïdes dont nous rapportons ici l'isolement sont différents.

Les plantes récoltées de février à juin proviennent soit de la région parisienne, soit de Normandie ou de Vendée. Les feuilles et rameaux séchés et pulvérisés sont lixiviés par l'alcool-acide acétique dilué. Après élimination de l'alcool par distillation, la solution filtrée acide est alcalinisée par l'ammoniaque puis extraite par l'ether et la solution etherée traitée selon le procédé classique. On isole ainsi les alcaloïdes totaux avec un rendement de 0,35 g/kg de plante sèche. L'ensemble alcaloïdique en solution dans le benzène est soumis à la chromatographie sur alumine. L'élution par le benzène, puis par l'ether permet d'isoler après nouvelle purification chromatographique et sublimation dans le vide au moins deux alcaloïdes cristallisés et définis.

Le premier formé de prismes incolores F 242°; $[\alpha]_D - 109 \pm 4°$ ($c = 0,5$, pyridine); trouvé %, C 69,1; H 6,85; N 7,5; OCH_3 15,4; H mobile 0,25; $C_{22}H_{26}O_4N_2$ calculé %, C 69,09; H 6,85; N 7,33; 2 OCH_3 16,2; 1 H mobile 0,26.

Le spectre ultraviolet dans l'éthanol (max. : $\lambda m\mu$ 229, $\log\varepsilon$ 4,58; $\lambda m\mu$ 299, $\log\varepsilon$ 3,74; point d'inflexion $\lambda m\mu$ 250, $\log\varepsilon$ 4,02) rappelle celui de la δ-yohimbine [2] déplacé vers les grandes longueurs d'onde, comme cela se produit lorsqu'un groupement OCH_3 se trouve sur le cycle benzénique de l'enchaînement indolique en position 6, c'est-à-dire en position 11, selon la numérotation du système polycyclique de la série yohimbique.

Le spectre infrarouge pris sur la substance en suspension dans le nujol, montre la bande NH, et près de 6 μ les deux bandes caractéristiques de l'enchaînement [3] $H_3COOC—\underset{|}{C}=\underset{|}{C}—OR$, à 1627 cm^{-1} et 1575 cm^{-1} une fonction oxygénée sur le cycle benzénique, à 9 μ le groupement —C—O—C— et à 820 cm^{-1} et 830 cm^{-1} les bandes du benzène trisubstitué non symétrique.

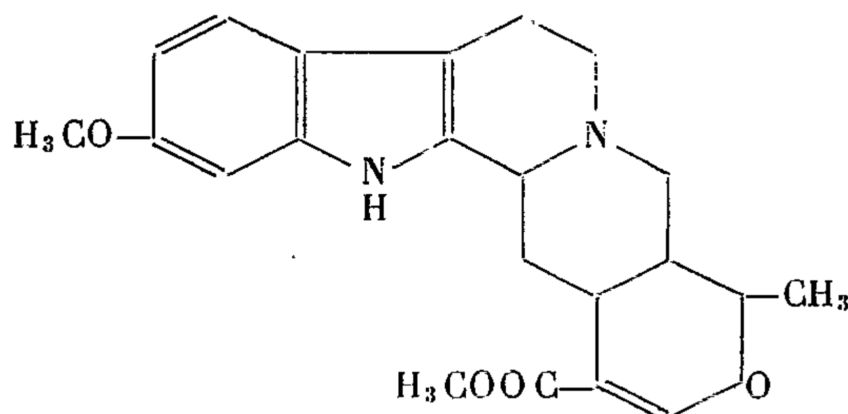
Toutes les analyses précédentes ainsi que les constantes sont extrêmement voisines et les spectres identiques à ceux décrits pour la réserpinine [4] ou alcaloïde C de A. Hofmann [5], également isolé sous le nom de substance I [6] à partir de *Rauwolfia serpentina* Benth. et dont la structure a été parfaitement identifiée à celle d'une méthoxy-11 δ-yohimbine [4], [5], [7].

On peut conclure que l'alcaloïde de *Vinca major* L. fusible à 242° et qui présente de plus la réaction colorée de Keller est de la réserpinine ou méthoxy-11 δ-yohimbine.

Le deuxième alcaloïde, élué par l'éther, représente le quarantième du poids

(2) R. GOUTAREL et A. LE HIR, *Bull. Soc. chim.*, 18, 1951, p. 909.
(3) M.-M. JANOT et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim.*, 18, 1951, p. 588.
(4) E. SCHLITTLER, H. SANER et J. M. MULLER, *Experientia*, 10, 1954, p. 133.
(5) A. HOFMANN, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 849.
(6) A. POPELAK, H. SPINGLER et F. KAISER, *Naturwiss.*, 40, 1953, p. 625.
(7) F. L. WEISENBORN, M. MOORE et P. A. DIASSI, *Chem. Ind.*, 1954, p. 375.

des bases totales. Après recristallisation et sublimation il se présente sous la forme d'aiguilles incolores fusibles à 316° (bloc de Maquenne), N % 7,95.



Le spectre ultraviolet dans l'éthanol (max. $\lambda m\mu$ 240, log ε 4,31 ; $\lambda m\mu$ 310, log ε 3,73) s'apparente à celui de l'allo-tabernanthine ([8]) et correspond à un chromophore hydroxy-6 indolique. Le chlorure ferrique donne une coloration orangée et l'alcaloïde est soluble dans la soude. Le peu de produit dont nous disposons ne nous permet pas, pour l'instant, de poursuivre son identification; peut-être est-il identique à la serpinine isolée tout dernièrement de *Rauwolfia serpentina* et dont seul le point de fusion 315° est indiqué ([9]).

La présence certaine de réserpinine, alcaloïde d'une plante typiquement indienne, dans *Vinca major* L. croissant en France est très remarquable. C'est la première fois en effet que l'on isole un alcaloïde de la série yohimbique d'une plante spontanée en Europe; or on sait le rôle fondamental joué dans la chimie des alcaloïdes indoliques par l'enchaînement yohimbique, lui-même dérivé de celui tétracyclique de la corynanthéine, véritable plaque tournante biogénétique des alcaloïdes indoliques des Rubiacées, Apocynacées, Loganiacées ([3]).

PÉDOLOGIE. — *Évolution et migration de la matière organique dans le sol; son influence sur la structure.* Note de MM. **René Bétrémieux** et **Lucien Turc**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans une Note récente ([1]), l'un de nous a montré l'influence de la fermentation des substances organiques sur la dynamique des éléments minéraux dans le sol en place. Sur ces mêmes essais, nous avons également étudié les modifications subies dans ces conditions par la matière organique du sol ainsi que par les propriétés structurales.

Outre la matière organique totale, nous avons considéré, d'une part, les matières solubles dans SO_4K_2 N/10, d'autre part, les matières insolubles dans SO_4K_2 mais solubles dans une

([8]) R. Goutarel, *Thèse Doct. ès Sciences*, Paris, 1954.

([9]) A. Chatterjee et S. Bose, *Experientia*, 10, 1954, p. 243.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2257.

solution de pyrophosphate de sodium à pH 7 ([2]); ces dernières ont été encore divisées en substances précipitables par les acides forts (acides humiques) et substances non précipitables (acides fulviques). Toutes ces fractions sont exprimées en C évalué suivant la méthode d'Anne ([3]). Par ailleurs, pour les essais effectués avec de la luzerne pulvérisée, la matière végétale résiduelle qui n'a pas contracté de liaison avec la matière minérale a été séparée du complexe organo-minéral par densité ([4]); ces deux fractions ont été ensuite étudiées comme indiqué ci-dessus.

a. Dans la couche 0-5 cm de l'horizon A ($C_{initial} = 14,2\,^0/_{00}$), soumis à la fermentation du glucose, on constate une augmentation de 50 % du taux de matières organiques totales ($+ 7,5\,^0/_{00}$) portant à peu près également sur les trois fractions, insoluble, soluble dans SO_4K_2, soluble dans le pyrophosphate. Dans la couche 5—10 cm, l'augmentation n'est que de 25 %, dont 1/10e dans la fraction insoluble, 3/10e dans la fraction soluble dans SO_4K_2 et 6/10e dans la fraction soluble dans le pyrophosphate. Le rapport C_{total}/N_{total} est de 9,1—9,2; il n'a pratiquement pas varié. Dans l'ensemble, les matières organiques insolubles ont augmenté surtout dans la couche 0—5 cm (+ 20 %) tandis que les acides fulviques se sont accrus de 150 %, passant de 1,05 à $2,7\,^0/_{00}$, et les acides humique de 75 %, passant de 1,1 à $1,85\,^0/_{00}$, dans tout tout le cylindre.

b. Dans l'horizon B, pauvre en matières organiques totales ($C = 3,9\,^0/_{00}$), la fermentation du glucose a provoqué une augmentation de celles-ci du même ordre que dans l'horizon A ($7,9\,^0/_{00}$ dans la partie supérieure, $5,1\,^0/_{00}$ dans la partie inférieure). Bien que, de ce fait, la teneur en matières organiques totales ait été multipliée par 2 à 3, la couleur de la terre traitée ne la fait pas paraître plus humifère que la terre initiale. Le rapport C_{total}/N_{total} s'est élevé de 7,8 à $10 \pm 0,5$.

Pour l'ensemble du cylindre, la fraction insoluble de la nouvelle matière organique représente 60 à 70 %, les acides fulviques et humiques 13 % seulement. Mais la teneur en acides fulviques est passée de 0,35 à $1\,^0/_{00}$, tandis que celle des acides humiques ne progressait que très faiblement de 0,15 à $0,3\,^0/_{00}$. Ainsi, en comparant avec l'horizon A, pour une même augmentation de la matière organique totale, il paraît s'être formé dans l'horizon B plus de matières insolubles et beaucoup moins d'acides humiques (de l'ordre du cinquième). Cette différence de comportement pourrait être attribuée au fait que les fermentations provoquent une attaque des matières organiques préexistantes, amenant la libération des acides humiques mis en évidence par l'analyse. Ces conclusions rejoignent celles de F. E. Broadbent ([5]) qui a étudié la minéralisation de C et N organiques au moyen d'éléments marqués.

c. Dans les essais avec luzerne on ne retrouve, après six mois de fermen-

---

([2]) J. M. Bremner et H. Lees, *J. Agric. Sc.*, 39, 1949, p. 274-279.

([3]) *Ann. Agro.*, 1945, p. 161-172.

([4]) S. Hénin et L. Turc, *C. R. Acad. Agric.*, 35, 1949, p. 41-43.

([5]) *Proc. S. S. S. Amer*, 12, 1948, p. 246.

tation, qu'une faible fraction de la matière végétale sous forme libre, séparable par densité : 1/8e dans la couche 0-5, 1/17e seulement dans la couche 5-10 très affouillée par la faune.

Près de 1/5e de C et N apportés par la luzerne se retrouve fixé à la matière minérale, ce qui augmente la teneur en matière organique du complexe organo-minéral de 50 % environ. Son rapport C/N s'établit à 9,5 en moyenne contre 9,35 dans la terre initiale. Les acides fulviques et humiques fixés existent en parties à peu près égales et leur teneur a augmenté de 20 % environ. Au-dessous du cylindre, dans le sous-sol non remanié, on ne décèle de modification sensible dans aucune des fractions.

d. Après fermentation du glucose ou de la luzerne, les agrégats sont très nettement plus résistants à la destruction par l'eau que les témoins. Par la technique préconisée par Hénin ([6]), on met en évidence que cet accroissement de stabilité est dû à l'action protectrice de la matière organique nouvellement formée. Mais cet effet améliorant ne se manifeste avec la luzerne que dans le mélange du cylindre; il est nul juste au-dessous, dans le sous-sol. D'autre part, l'action stabilisante due à la fermentation du glucose a été aussi grande dans l'horizon A que celle due à la décomposition de la luzerne; elle est plus marquée encore dans l'horizon B resté cependant très pauvre en acides « humiques ».

L'apport d'une quantité importante de matière organique entraîne une augmentation de toutes les fractions organiques du sol. Ces accroissements peuvent provenir : — des produits de décomposition des matières introduites; — des produits de la dégradation activée des matières organiques préexistant dans le sol et déjà plus ou moins évoluées; — des corps de microorganismes et de leurs excrétions. Pour une grande part, les nouvelles substances se fixent sur la matière minérale au voisinage même de leur point de formation. Elles augmentent alors beaucoup la stabilité de la structure peu protégée par la matière organique « ancienne » du sol; cette action protectrice ne paraît pas particulièrement liée à la production d'acides « humiques ».

PÉDOLOGIE. — *Nouveaux résultats concernant la préparation de minéraux argileux au laboratoire; synthèse de l'antigorite.* Note de MM. **Stéphane Henin**, et **Olivier Robichet**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans une série de travaux antérieurs ([1]), ([2]), nous avons montré qu'il était possible de préparer des argiles au laboratoire en partant de solutions très diluées de leurs constituants (silicate de soude, chlorure ou acétate de magnésium).

([6]) *Plant and Soil*, 1, 1948, p. 167-178.

([1]) S. Henin et O. Robichet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 517.

([2]) S. Caillère, S. Henin et J. Esquevin, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1724.

L'extension de ces résultats au milieu naturel pouvait soulever quelques objections puisque nous utilisions des corps mis en solution par des procédés chimiques énergiques qui pouvaient de ce fait se trouver dans un état différent de celui sous lequel ils se présentent dans la nature.

Nous avons donc utilisé des eaux de drainage provenant de cases lysimétriques remplies par les horizons A et B du sol de Versailles ([3]). 10 l environ de ces solutions « naturelles », préalablement bouillies et décantées, de manière à obtenir des solutions parfaitement limpides, ont été concentrées sur bain de sable dans des béchers de 2 l couverts par un verre de montre afin de limiter la vitesse de l'évaporation. Leur température s'est trouvée maintenue entre celle du laboratoire et 90° pendant toute la durée de l'expérience. Nous avons pu recueillir de cette façon, souvent collés à la paroi verticale du bécher, quelques décigrammes de montmorillonite.

Ainsi, il est établi que même les solutions du sol peuvent donner naissance à des minéraux argileux et qu'une température de 90° reste encore suffisante pour obtenir ce résultat. Rappelons que les synthèses réalisées jusqu'à présent avaient été effectuées à l'ébullition.

Au cours de nos travaux antérieurs nous avons toujours préparé des minéraux à deux couches de silice, montmorillonite ou mica. L'abaissement du pH au-dessous de 7,5 conduit à la formation d'hydroxydes ou d'oxydes. Il était apparu au cours de ces recherches qu'en opérant en présence d'électrolyte (NaCl ou KCl) à des concentrations relativement élevées (50 g/l ou plus) la silice avait tendance à se fixer beaucoup plus énergiquement. Afin d'obtenir des antigorites, nous avons travaillé à pH $\geqq$ 7,0 en faisant écouler 25 cm^3 par 24 h d'une solution très diluée de silicate et d'aluminate de sodium (6 mg SiO_2/l et Si/Al = 2,5) dans 2 l d'eau contenant 100 g de NaCl, 10 g de $MgCl_2$ et 2 g de $CaCl_2$. Au cours de l'opération le pH tend à baisser et l'addition renouvelée de quantités relativement importantes de soude (5 à 15 cm^3 de NaOH N par jour) n'élève que momentanément le pH vers 8,5. Dans ces conditions, nous avons obtenu en dix jours 4 g de substance. Le produit recueilli est une antigorite associée à des impuretés colloïdales. La teneur en silice de la substance préparée, calcinée à 1000°, est de 60 %. Non seulement le diagramme de rayons X est celui de l'antigorite mais il n'est pas modifié par chauffage du produit à 350°. La courbe d'analyse thermique est également celle de ce minéral et si la courbe thermo-pondérale présente bien un départ d'eau hygroscopique de 10 % attribuable aux produits colloïdaux elle met également en évidence une perte de poids d'environ 10,5 %

([3]) Pour la composition de ces solutions consulter : A. Demolon et E. M. Bastisse, *Étude lysimétriques appliquées à l'agronomie*, 1 vol., Imprimerie Nationale, Paris, 1942.

entre 400 et 650°. Il est donc très vraisemblable que nous avons à faire à une antigorite.

Mais la conclusion essentielle de cette expérience est que la silice du produit phylliteux obtenu a été en majorité empruntée au verre pyrex du ballon dans lequel l'opération a été réalisée, l'apport de la silice par la solution coulante étant minime (2 mg de SiO_2, contre 2 g de silice dans le produit).

Par conséquent, non seulement nous avons montré la possibilité d'obtenir des phyllites à partir de solutions artificielles ou naturelles, mais encore, en se plaçant dans des conditions convenables, celle de préparer des minéraux argileux par attaque de silicates solides. On peut donc entreprendre une étude expérimentale de la transformation directe des minéraux en silicates phylliteux. Il convient d'ajouter que la vitesse de formation est alors considérablement accélérée.

Afin de confirmer les possibilités qu'offre cette nouvelle méthode de synthèse nous avons mis au contact de la même solution saline que précédemment des fragments de roche granitique en soumettant l'ensemble soit à une ébullition constante, soit à des alternatives d'humectations et de dessiccations comme dans des expériences antérieures ([3]), ([4]). Nous avons alors constaté une dislocation rapide de la roche qui a fourni en quelques jours des fractions notables d'éléments sableux et une petite quantité de montmorillonite. Ce dernier fait confirme l'efficacité de la méthode utilisée et l'ensemble de ces résultats semble ouvrir de larges perspectives pour l'étude expérimentale de la diagénèse.

PHYSIOLOGIE. — *Effet de l'adrénaline sur la production calorique de 24 h du Lapin.* Note de MM. **Théophile Cahn** et **Jacques Houget**, présentée par M. André Mayer..

On montre que l'adrénaline peut en partie être responsable de l'augmentation des échanges provoqués par l'alimentation.

Nous avons observé antérieurement que l'alimentation amène chez le Lapin une production calorique de 24 h dépassant de 25 à 40 % celle de l'animal à jeun ([1]) et nous cherchons depuis à connaître la part que les différentes hormones jouent dans ce phénomène. Nous avons montré d'abord que l'insuline peut intervenir dans cette stimulation mais d'une manière réduite ([2]). Nous examinons ici le rôle possible de l'adrénaline.

([4]) S. Caillère, S. Henin et P. Birot, *Comptes rendus*, 234, 1954, p. 2104.
([5]) S. Henin, O. Robichet et M.-J. du Rouchet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1437.

([1]) Th. Cahn et J. Houget, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 115.
([2]) *Ibid.*, *J. Physiol.*, 45, 1953, p. 67 et 429.

Nous utilisons notre méthode de mesure des échanges où l'animal vit dans ses conditions habituelles et nous faisons deux mesures dans les 24 h : une portant sur 7 h permettant de connaître les répercussions immédiates des agents expérimentés, l'autre portant sur 17 h. Nous avons constaté qu'avec une alimentation fixe la production calorique du Lapin est remarquablement constante, les écarts d'un jour à l'autre sont de l'ordre de 1 à 2% et nous pouvons interpréter avec sécurité des variations même faibles. Une série de déterminations préliminaires permet d'obtenir les valeurs témoins de chaque animal dans des conditions aussi identiques que possible aux conditions de l'expérience même.

Depuis les travaux de La Franca (1909) un grand nombre d'auteurs ont confirmé l'action stimulante de l'adrénaline sur les échanges. Les trois premières lignes du tableau sont des exemples de l'effet de 20 à 500 γ d'adrénaline par kg animal sur la production calorique de 24 h du Lapin à jeun ([3]). Les chiffres correspondant aux 7 h qui suivent l'administration de l'hormone vérifient; l'action stimulante de l'adrénaline (l'augmentation observée varie de 2 à 20 %) dans la période consécutive de 17 h l'effet a le plus souvent disparu et la production calorique totale de 24 h diffère des témoins, suivant l'importance de la dose, de 0 à 13 %. Les animaux étant à jeun et brûlant principalement des lipides, l'adrénaline ne produit pas de variation du quotient respiratoire.

restrictions des calories ingérées.	adrénaline (γ/kg).	variation de la production calorique (%). des 7 premières heures.	des 24 heures.	Q. R. des 7 premières heures. témoin.	adrénaline.
jeûneur	20	+ 7	+ 4		
»	40	+ 6,3	+ 6		
»	500	+ 17,3	+ 13		
0	20	— 10,2	+ 2	0,999	0,961
— 76	300	— 8,8	— 8	0,978	0,873
— 18	500	— 29	— 2	1,000	0,872

Les trois dernières lignes du tableau contiennent des exemples des résultats obtenus chez les lapins alimentés. L'effet semble très différent. On observe presque toujours, dans les heures qui suivent l'administration de l'hormone et quelle que soit la dose administrée, une diminution de la production calorique de l'animal qui oscille autour de 10 %, peut atteindre 30 % et ne se répercute que faiblement sur la production calorique de 24 h. On obtient ainsi ce résultat paradoxal que l'administration d'adrénaline augmente les échanges de Lapin à jeun et les diminue chez l'animal alimenté, ces variations étant partiellement compensées ultérieurement. Cette différence est due au fait que les animaux ayant reçu de l'adrénaline ne prennent pendant plusieurs heures que peu ou pas de nourriture et ceci est la cause de la diminution des échanges. L'augmentation compensatrice provient de l'absorption ultérieure d'une quantité

([3]) Lapins mâles de race Zoo pesant de 3,5 à 4 kgs.

plus grande d'aliments ([2]). Les animaux ayant reçu de fortes doses d'adrénaline absorbent beaucoup moins de nourriture et pourtant leur production calorique de 24 h reste très proche de la normale; on peut en conclure que l'adrénaline provoque ici aussi une augmentation de la production calorique de 24 h. Nos chiffres montrent que l'adrénaline diminue régulièrement la valeur du quotient respiratoire même après absorption de quantités importantes de glucides. Cette action métabolique de l'adrénaline s'exerce soit en augmentant la participation des lipides aux combustions ([4]), soit en accélérant la transformation des lipides en glucides. Cette dernière possibilité est appuyée par l'hyperglycémie, la glucosurie et l'augmentation souvent considérable du glycogène hépatique ([5]) constatée chez les animaux ayant reçu de l'adrénaline.

Ainsi l'adrénaline, entraînant chez l'animal jeûneur une augmentation de la production calorique et maintenant chez l'animal alimenté une production normale malgré la restriction importante de l'ingestion alimentaire, doit être rangée parmi les hormones capables d'intervenir dans le mécanisme de stimulation des échanges que déclenche l'alimentation.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Étude des phosphatases chez le phasme* Dixippus morosus *après ablation des* corpora allata. Note de Mlle **Colette L'Hélias**, présentée par M. Paul Portier.

L'étude des phosphates ([1]) montrait que le phosphore minéral après ablation des *corpora allata* augmente dans le sang et les tissus de l'opéré. En même temps le phosphore organique diminue dans ceux-ci. Ces deux faits suggèrent une modification de l'action des phosphatases.

Ce dosage a été fait sur des tissus, desséchés à 60° ou frais et broyés, par la méthode de Berenblum et Chain, après digestion de 1 h à 37°, en présence d'un substrat au β-glycérophosphate de sodium, tamponné au véronal pour les phosphatases alcalines ou avec un mélange acétate de sodium-acide acétique pour les phosphatases acides. L'action enzymatique est arrêtée au bout de 1 h par un refroidissement brusque et l'addition d'acide trichloracétique.

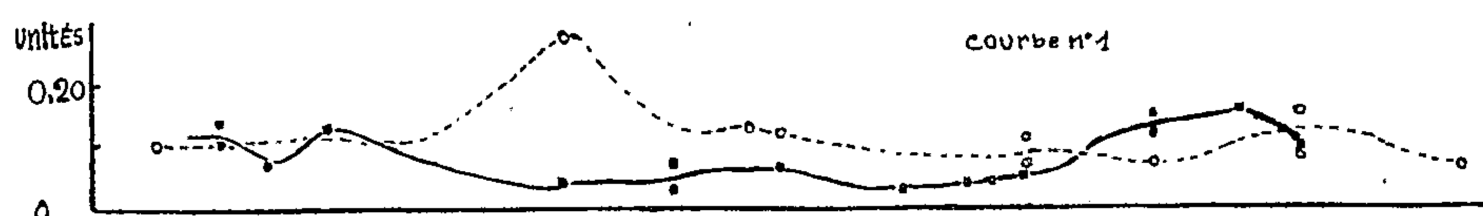
Les phosphatases alcalines dans les tissus doublent approximativement pendant le cinquième stade chez les opérés. Alors que, chez les témoins le taux descend de 0,13 unités Bodansky à 0,05 et 0,03 durant la fin de

([4]) G. Schaeffer et A. Pollack, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 1295; A. Pollack, *Adrénaline et oxydation des lipides dans l'organisme*, *Thèse de Strasbourg*, 1938.

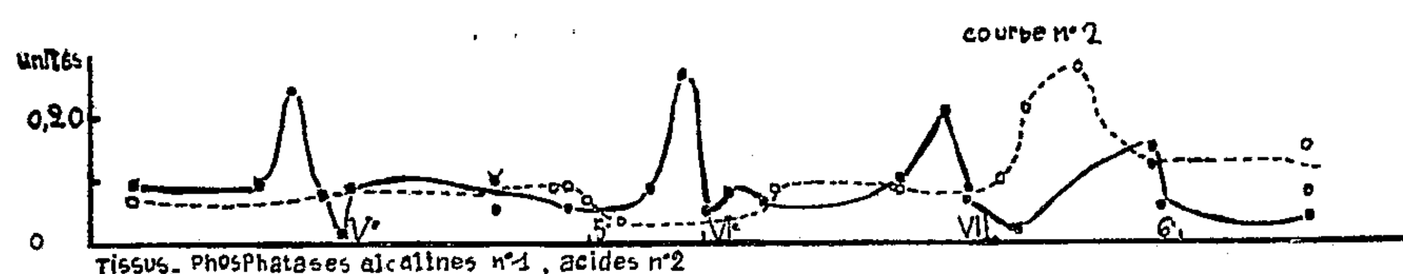
([5]) C. F. Cori et G. T. Cori, *J. biol. Chem.*, 84, 1929, p. 683; M. Sahyun et J. M. Luck, *J. biol. Chem.*, 85, 1929, p. 1.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2352.

la croissance pour remonter à 0,15 U au début de l'état adulte, l'animal allatectomisé présente un maximum très accentué au commencement du cinquième stade à 0,29 U, il se maintient à 0,12 U (0,05 au cinquième et 0,03 au sixième stade chez le témoin). Il tombe à 0,07 U au moment de la sixième mue et remonte au sixième stade « adultoïe » à 0,15 U. A ce stade qui correspond à l'état adulte puisqu'il y a apparition des caractères sexuels secondaires, la perturbation causée dans le métabolisme par la disparition de l'hormone juvénile contenue dans les *corpora allata* s'atténue sensiblement, la courbe montre nettement que le taux des phosphatases alcalines redevient normal. Ce fait confirme donc l'hypothèse suggérée par l'évolution des phosphates. Il y a d'abord un ralentissement et un fléchissement du métabolisme, puis l'équilibre se rétablit sous l'influence d'un système compensateur hormonal ou enzymatique (courbe n° 1).



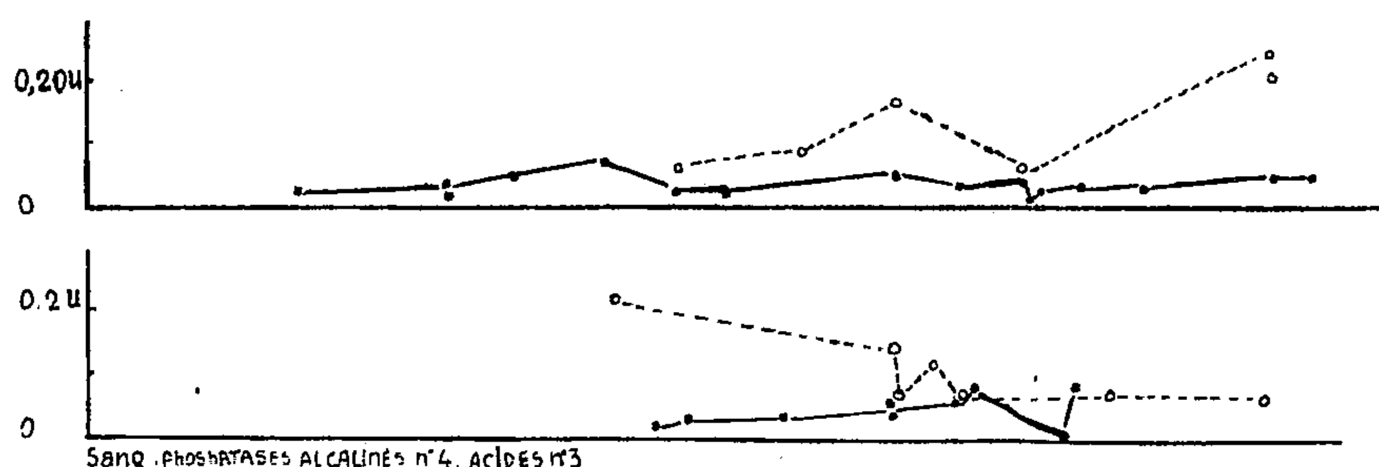
Les phosphatases acides présentent une activité oscillante. Entre chaque mue, la courbe montre un plateau à 0,10 U. Juste avant celle-ci, il y a une remontée brutale jusqu'à un maximum de 0,25 U, suivie d'une chute aussi brusque. Chez les opérés, par contre, la concentration en phosphatases acides se maintient entre 0,05 et 0,13 U. On remarque un seul maximum (0,27 U) (courbe n° 2).



Dans le sang, les phosphatases alcalines et acides présentent aussi une activité ondulante. Les premières oscillent de 0,007 U au moment de la mue à 0,06 U à la fin de l'intermue, les secondes de 0,02 à 0,055 U. Cette activité est aussi variable chez les opérés, mais nettement augmentée : pour les phosphatases acides de 0,06 à 0,25 U. Quant aux alcalines elles sont doublées (courbes nos 3 et 4).

Il y a donc bien au cinquième stade chez l'opéré, une augmentation caractéristique des phosphatases alcalines, aussi bien dans les tissus que dans le sang qui explique l'absence de formation des esters phosphoriques d'hexoses, suivie d'une amorce de retour à la normale au sixième stade.

Les phosphatases acides dans les tissus ne présentent plus qu'un seul maximum, mais sont augmentées nettement dans le sang. L'étude histochimique de ces phosphatases montre chez les allatectomisés de 75 jours une augmentation très nette de celles-ci dans l'épithélium du tube digestif et des tubes de Malpighi qui se présentent, de plus, bourrés de phosphates en cours d'élimination. Est-ce que ce sont des phosphorylases qui auraient



pour rôle d'augmenter la synthèse des ferments jaunes ? Les phosphatases alcalines sont aussi plus abondantes dans les tissus où on les trouve normalement.

Une étude fractionnée du phosphore par la méthode de Schmidt-Thannhauser met en évidence une augmentation du phosphore minéral et une diminution du phosphore organique dans le filtrat trichloracétique. Le phosphore lipidique n'est pas modifié. Le phosphore désoxyribonucléique est trois fois plus abondant, le phosphore ribonucléique diminue d'un tiers, la proportion des phosphoprotéides, faible au cinquième stade, se rétablit vers le 107e jour.

RADIOPHYSIOLOGIE. — *Perfectionnements en stati-densigraphie.* Note (*) de M. MAURICE MARCHAL et Mme MARIE-THÉRÈSE MARCHAL, présentée par M. René Leriche.

La Stati-Densigraphie enregistre la densité radiologique du poumon à l'état statique, grâce à une cellule photoélectrique ou à une chambre d'ionisation (1).

Nous avons voulu perfectionner cette méthode de façon à permettre aussi l'enregistrement de la respiration à l'état dynamique, c'est-à-dire par exemple, pendant une épreuve d'inspiration ou d'expiration forcée.

(*) Séance du 21 juin 1954.

(1) M. MARCHAL, *Comptes rendus*, 228, 1954, p. 124.

De plus, alors que précédemment nous n'enregistrions que la densité locale du parenchyme pulmonaire exploré par la cellule photoélectrique par petites plages de 10 mm sur 5 mm, nous avons réalisé un dispositif permettant d'enregistrer à volonté, à l'aide d'une seule cellule, soit les deux champs pulmonaires simultanément, soit un seul. Dans une autre variante, on peut enregistrer simultanément les deux champs pulmonaires par deux cellules photoélectriques distinctes ou deux chambres d'ionisation séparées de façon à obtenir deux courbes : 1° une courbe caractéristique de la totalité du poumon droit et 2° une autre courbe, simultanée, caractéristique de la totalité du poumon gauche.

Nous ne décrirons que la solution photoélectrique.

Nous plaçons la cellule sensible non plus entre le malade et l'écran mais directement devant l'écran radioscopique en ayant soin de pratiquer un cache qui limite le champ exploré par les rayons X au poumon intéressé. Enfin, nous relions les amplificateurs des cellules directement à un oscillographe dont le tube rémanent a un grand diamètre et permet un balayage lent.

La technique est la suivante :

Le malade étant derrière l'écran, nous choisissons un rayonnement de 50 à 60 kV. Nous enregistrons les variations lumineuses de l'écran sans aucun filtre, de façon à recueillir directement le 100 périodes lumineux. Celui-ci est visible sur le grand écran sous l'aspect d'une bande lumineuse dont la hauteur est proportionnelle à la quantité de rayons X que laisse passer le poumon du sujet. Nous demandons alors au malade de faire un effort expiratoire violent et nous obtenons ainsi une courbe enveloppe dont la pente est d'autant plus grande que l'expiration est plus rapide (type courbe de Tieffenau). De plus, nous demandons au malade de faire une inspiration violente de façon à obtenir une courbe inspiratoire du même genre, dont on puisse calculer la pente. Un dispositif photographique enregistre ces courbes grâce à la rémanence de l'écran. Enfin, un oscillographe asservi peut transmettre simultanément ces tracés à distance; ceux-ci seront identiques, à condition de choisir les mêmes constantes.

C'est grâce à ces modifications que la densigraphie « dynamique » peut être comparable aux épreuves classiques de la dynamique respiratoire. Celles-ci sont effectuées au moyen de sondes intrabronchiques lorsque l'on effectue une bronchospirographie.

La Stati-Densigraphie étant une méthode purement photoélectrique a le grand avantage : 1° de n'introduire aucune inertie (appareils des méthodes classiques); 2° de n'introduire aucun artefact tel que la mise sous tension du poumon examiné par suite de sa liaison avec le circuit des appareils enregistreurs.

Dans notre méthode, le sujet n'est relié par aucun élément matériel

aux inscripteurs électromagnétiques ou cathodiques. Il ne s'agit que de la modulation d'un rayonnement électromagnétique par l'élément biologique examiné selon les principes que nous avons définis pour la radiophysiologie.

Pour avoir une plus grande précision, nous ajoutons à ce dispositif, le système d'étalonnage suivant : pendant l'examen stati-densigraphique, le malade aspire l'air au moyen d'un spiromètre à cloche de Benedikt. Par un moyen électrique, nous enregistrons directement les mouvements de la cloche en réduction proportionnelle sur le film à côté du stati-densigramme. Le sujet aspire l'air de façon à n'obtenir que 1 cm de déplacement de la cloche. Nous enregistrons à ce moment précis le stati-densigramme global des deux poumons puis nous faisons aspirer à nouveau 203 cm^3 d'air ce qui, dans l'appareil de Benedikt correspond à 1 cm de déplacement et nous enregistrons le deuxième stati-densigramme. Par des points successifs nous construisons ainsi une courbe volumétrique pour l'appareil de Benedikt et une courbe densimétrique pour le stati-densigraphe. La confrontation de ces deux courbes nous permet un étalonnage pour la valeur globale des deux poumons enregistrés simultanément par une seule cellule photoélectrique. Si la valeur globale est exacte nous pourrons en déduire les valeurs partielles des deux poumons par la comparaison de deux enregistrements stati-densigraphiques simultanés des deux poumons, enregistrés séparément par deux cellules photoélectriques distinctes avec le même rayonnement X. La somme des deux enregistrements séparés doit être égale à l'enregistrement global des deux poumons, ce qui n'est pas toujours le cas avec les méthodes broncho-spirométriques.

Il peut être utile parfois de comparer l'examen du sujet en position de face avec l'examen en position de profil, en particulier en vue de l'étalonnage du dispositif.

Il faut opérer avec un courant électrique très stabilisé à tous les échelon de la chaîne radiologique et stati-densigraphique, sans exception.

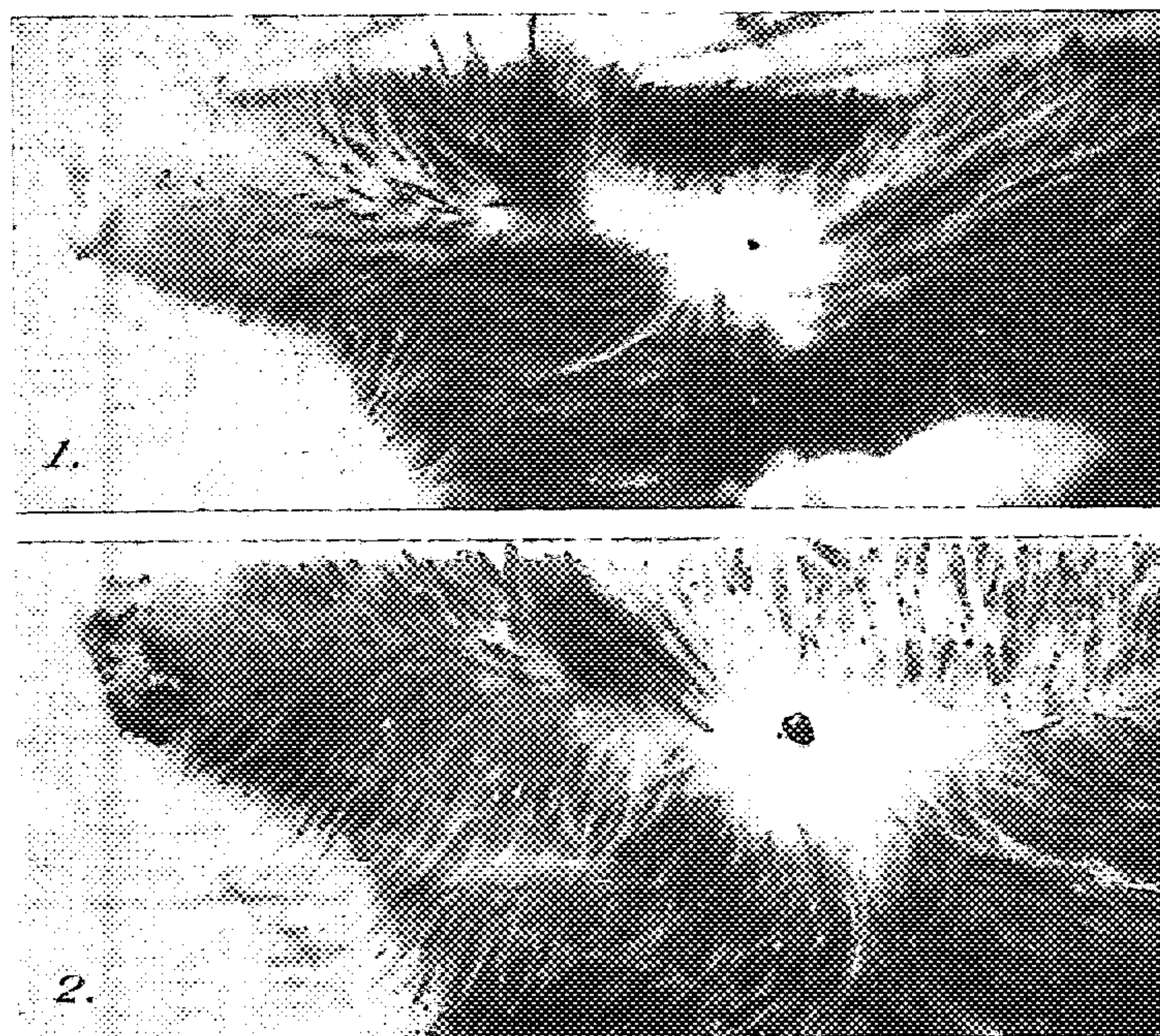
Ce perfectionnement permettant l'examen global d'un poumon ou des deux poumons simultanément, avec épreuve dynamique n'enlève rien à la Stati-Densigraphie avec petit champ limité, méthode qui reste indispensable pour l'examen de la capacité vitale *locale* du parenchyme pulmonaire.

ENDOCRINOLOGIE. — *Ouverture palpébrale et développement du globe oculaire sous l'action de la thyroxine chez la Taupe* (Talpa europœa *L.*). Note de M. **Jean Tusques**, présentée par M. Christian Champy.

La mise en évidence du mécanisme thyroïdien de l'ouverture de la fente

palpébrale et du développement des glandes lacrymales chez le Rat [1] m'a amené à rechercher chez la Taupe l'effet de la thyroxine sur l'appareil oculaire.

On sait que chez la Taupe l'œil est incomplètement développé et que la fente palpébrale est soit inexistante soit seulement légèrement ouverte.



Tète de *Talpa europæa*. — 1 : témoin; 2 : après administration de 4 mg de thyroxine en 14 jours. Remarquer l'ouverture de la fente palpébrale et le développement du globe oculaire.

Chez *Talpa cœca* L. il n'y a pas de fente palpébrale. L'examen d'une cinquantaine d'exemplaires de *Talpa Europœa* L. m'a montré des variations individuelles qui ne sont pas signalées, à ma connaissance : certains individus n'ont pas du tout de fente palpébrale (*comme Talpa cœca*), d'autres ont une ouverture qui peut atteindre un diamètre maximum de 0,75 mm environ.

La recherche de l'effet de la thyroxine sur les taupes n'est pas aisée. On connaît les difficultés du simple élevage [2] et la vulnérabilité toute particulière des taupes aux moindres agressions. La technique de R. Godet [2] légèrement modifiée m'a permis d'élever des taupes pendant un temps suffisant. L'impossibilité d'obtenir la survie des animaux injectés (dans le péritoine ou sous la peau) m'a obligé à n'utiliser que l'administration

(1) J. Tusques, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 404; *C. R. Assoc. des Anatomistes*, 1953, Bordeaux, n° 75, p. 714-717.

(2) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, Paris, 76, 1951, n° 3, p. 107-128.

« per os » de thyroxine au 1/1000e ce qui entraîne une appréciation très approximative des doses absorbées. J'ai pu ainsi, au milieu d'un grand déchet, observer chez quatre animaux dont la survie a été suffisante des résultats suffisamment clairs pour pouvoir être rapportés. L'administration de doses totales allant de 2 mg à 4 mg de thyroxine (solution au 1/1000e donnée à boire au compte-gouttes) à des taupes (*Talpa europœa* L.) de 70 à 80 g, mâles ou femelles pendant 14 à 19 jours à raison de 3 à 10 gouttes par jour amène (voir *figure*) :

1° L'ouverture de la fente palpébrale (environ 1,5 mm de diamètre alors que spontanément l'ouverture ne dépasse pas 0,75 mm de diamètre maximum) avec protusion du globe oculaire.

2° Le développement du globe oculaire dont le diamètre passe de 0,9 mm à près de 2 mm.

En même temps l'intoxication par la thyroxine se traduit par une grande agitation des animaux avec tremblement.

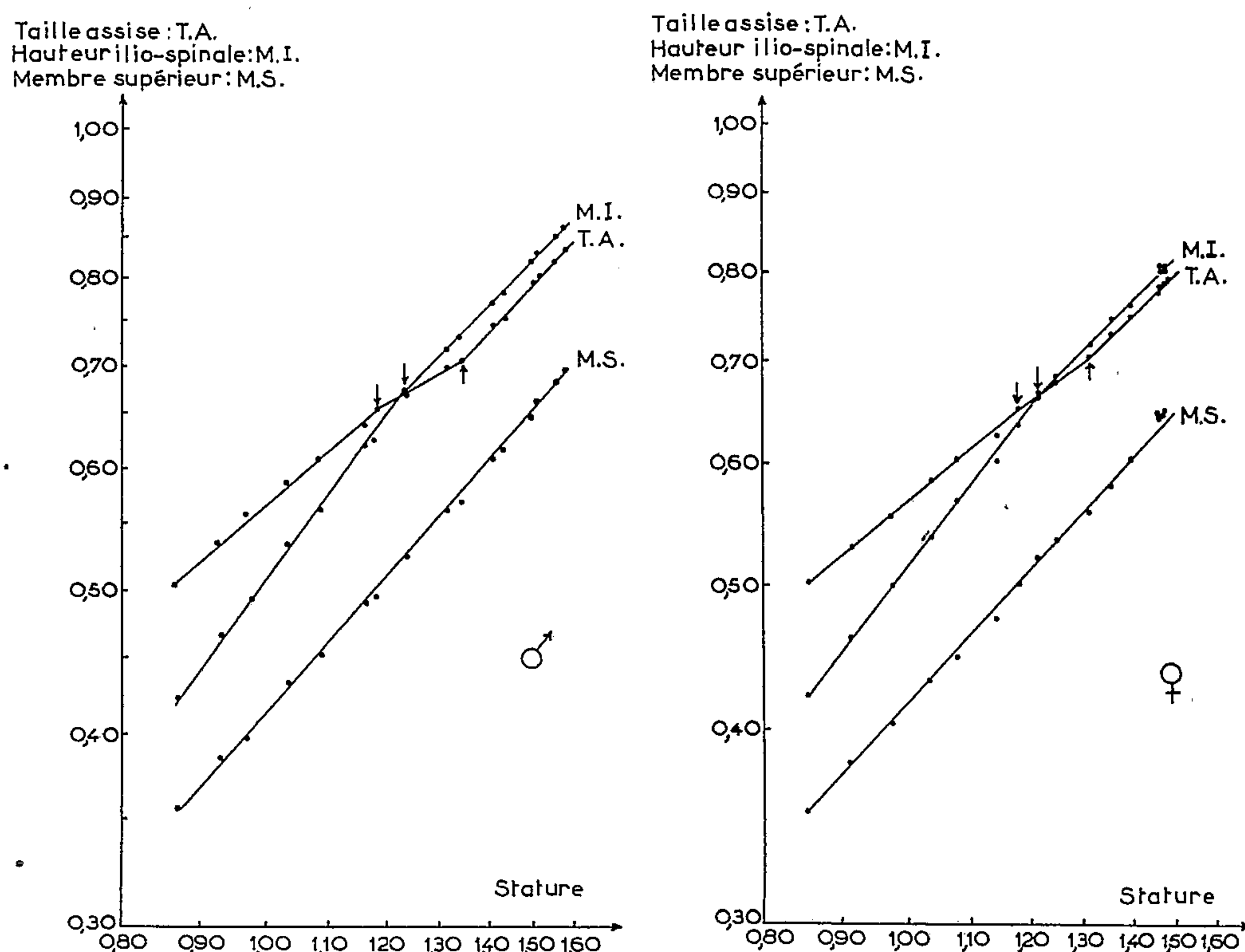
L'effet produit ressemble à une exophtalmie. Mais il ne s'agit pas d'une exophtalmie de type basedowien dont on connaît bien le déterminisme hypophysaire : il s'agit d'une ouverture de la fente palpébrale et d'un développement du globe oculaire donnant aux animaux un aspect de mammifère normal et non pas cet aspect plus ou moins aveugle qu'est l'aspect habituel des taupes.

L'étude histologique, en cours, précisera quelles sont les structures qui réagissent. Nos premiers résultats nous permettent déjà de constater que des doses importantes de thyroxine modifient l'appareil oculaire des taupes, dans le sens du développement; on peut donc penser que l'agénésie oculaire caractéristique de l'espèce est due à une diminution des sensibilités locales à la thyroxine puisque cette agénésie cesse lorsqu'on augmente le taux d'hormone thyroïdienne. Il semble qu'on puisse voir là une démonstration expérimentale du mécanisme d'une variation spécifique : on peut penser qu'un des caractères importants de l'espèce *Talpa Europœa* s'est constitué par l'élévation du seuil de sensibilité à l'hormone thyroïdienne des structures visuelles. L'ouverture palpébrale varie d'un individu à l'autre, suivant l'intensité de la variation de la sensible locale, le taux hormonal restant vraisemblablement constant.

ANTHROPOLOGIE. — *La croissance staturale et segmentaire des Vietnamiens du Nord.* Note de MM. **François Bourlière**, **Pierre Huard**, **Nguyen Van Nhung** et **Tran Vy**, présentée par M. Léon Binet.

La croissance staturale et segmentaire des Vietnamiens du Nord, étudiée de 3 à 18 ans sur 875 sujets des deux sexes, montre d'importantes différences avec celle des populations blanches vivant dans leur climat d'origine.

Le problème de la validité pour l'Homme de certaines règles écologiques, en particulier des « lois » de Bergmann et d'Allen, a été récemment soulevé [Schreider ([1]), Newmann ([2])]. Malheureusement les documents biométriques sur la croissance relative des différentes parties du corps dans l'espèce humaine sont extrêmement rares, et il nous est, par exemple, encore impossible de savoir si les facteurs climatiques sont capables de modifier, dans une race donnée, la longueur relative des membres. Nous avons donc entrepris une étude comparative de la croissance segmentaire dans différentes populations, étudiées à la fois dans leur climat d'origine et dans des climats auxquels elles ne sont pas héréditairement adaptées.



Nous rapportons ici le résultat d'une étude effectuée sur 875 Vietnamiens (493 ♂ et 382 ♀) appartenant aux classes rurales pauvres des environs de Hanoï. Les mesures ont été faites sur des sujets cliniquement sains, selon les techniques proposées par Vallois ([3]). Le tableau suivant indique, pour chaque

([1]) *Nature*, 167, 1951, p. 823 et *Bull. Mém. Soc. Anthropol.*, Paris, 10e série, 4, 1953, p. 138.

([2]) *Amer. Anthropol.*, 55, 1953, p. 311.

([3]) *Semaine des Hôpitaux*, 24, 1948, p. 374.

Age (années).	Stature.		Longueur du membre inférieur.		Hauteur de buste.		Longueur du membre supérieur.		N.	
	♂.	♀.	♂.	♀.	♂.	♀.	♂.	♀.	♂.	♀.
3.....	86,7±5,4	85,4±4,9	42,3±3,2	42,3±2,8	50,6±2,0	50,2±2,7	35,5±2,3	35,1±2,4	29	24
4.....	92,8±5,9	91,4±7,6	46,6±3,8	46,1±5,0	53,8±2,8	52,7±3,5	38,3±2,9	37,7±3,5	44	32
5.....	97,3±5,7	98,0±5,8	49,0±3,3	50,6±3,5	55,8±3,2	55,1±2,5	39,9±2,2	40,3±2,6	32	27
6.....	103,2±6,7	103,6±5,1	53,4±4,4	53,5±3,7	58,5±3,1	58,4±2,5	43,1±3,3	42,9±2,9	22	27
7.....	108,6±6,2	107,9±7,3	56,4±3,8	56,7±4,4	60,5±3,7	60,4±4,1	45,1±3,0	44,7±3,0	25	15
8.....	116,1±6,7	114,6±7,9	62,1±4,3	60,2±2,9	63,7±3,5	62,2±3,0	48,7±2,6	47,1±1,7	22	12
9.....	117,5±7,9	118,0±5,8	62,4±4,6	63,3±4,1	65,1±3,1	64,7±2,8	49,5±3,1	49,9±2,9	34	19
10.....	123,4±7,3	121,3±6,1	67,2±4,7	66,5±3,9	67,0±3,2	65,9±2,9	52,6±3,2	51,8±2,5	33	24
11.....	131,0±8,5	125,5±9,5	71,9±5,9	68,3±5,5	69,9±3,9	67,4±4,0	56,2±4,3	53,2±4,4	36	32
12.....	133,3±7,1	131,1±7,0	73,5±5,2	71,8±4,6	70,7±3,2	70,6±3,5	57,1±3,8	55,5±4,3	35	40
13.....	140,2±7,2	135,3±8,4	77,4±4,8	74,5±4,4	74,5±3,7	72,8±4,2	60,1±3,7	57,7±3,5	59	50
14.....	142,3±8,6	139,8±6,3	78,9±6,0	76,3±3,4	75,2±4,4	74,9±4,0	61,6±4,4	60,3±2,9	49	28
15.....	149,0±7,2	146,6±6,0	82,9±3,9	80,3±3,5	79,3±4,3	78,6±3,3	65,6±4,0	64,1±2,5	24	14
16.....	150,1±6,1	145,8±5,5	83,6±4,4	81,4±4,0	79,9±3,4	77,8±3,3	66,4±3,4	64,3±2,8	13	14
17.....	155,6±6,0	147,0±4,4	86,3±4,4	81,3±3,2	82,1±3,0	78,6±2,6	69,4±2,8	64,3±2,6	15	14
18....	157,6±6,1	147,3±4,8	86,9±4,0	81,0±3,1	83,7±3,5	78,9±2,1	69,9±3,1	64,8±3,2	21	10

classe d'âge annuelle de 3 à 18 ans, les valeurs moyennes et les écarts-types (en centimètres) de la stature, de la hauteur du buste (taille assise), de la longueur du membre inférieur (hauteur ilio-spinale) et de celle du membre supérieur.

De l'examen de ce tableau, ainsi que des deux graphiques de croissance relative qui lui sont joints, il apparaît nettement que :

a. La stature doit la plus grande partie de son accroissement aux membres inférieurs pendant le début de la croissance, et au buste par la suite.

b. Dans les deux sexes il existe, entre 9 et 12 ans, des points critiques très nets dans la croissance relative du buste et des membres inférieurs, alors que les membres supérieurs s'accroissent à un taux uniforme.

c. Ces points critiques correspondent dans les deux sexes à la période prépubertaire et non à la puberté. L'âge moyen d'apparition des premières règles dans la population étudiée est en effet de 16 ans.

d. Chez les jeunes vietnamiennes la croissance staturale est pratiquement terminée à 17 ans, donc plus tôt que chez les européennes, alors que la puberté est au contraire nettement plus tardive.

Seule une étude de la croissance de vietnamiens nés en France et élevés à l'Européenne pourra permettre de faire la part des facteurs génétiques et écologiques dans le déterminisme de ces différences.

RADIOBIOLOGIE. — *Modification de l'érythrophagocytose* in vitro *après irradiation totale unique du Rat normal et splénectomisé.* Note de MM. **Jean-François Duplan**, **Géraud de Brion** et Mme **Odette Lartigue**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Chez les rats splénectomisés avant leur irradiation, l'index érythrophagocytaire reste identique à celui de rats non irradiés splénectomisés ou non, alors que cet index est très augmenté chez les rats irradiés mais non splénectomisés. Ceci démontre le rôle fragilisant de la rate vis-à-vis des hématies du Rat irradié.

On possède de nombreuses raisons biochimiques et histologiques de penser que l'irradiation a pour conséquence une importante phagocytose des hématies par les macrophages du système réticulo-endothélial et plus particulièrement ceux de la rate. Nous avons montré [1] que, chez le Cobaye splénectomisé irradié, l'anémie apparaît plus tardivement que chez un animal irradié possédant sa rate; cette anémie, due en partie à l'aplasie médullaire, correspond surtout à une spoliation sanguine car elle coïncide avec la période hémorragique. Il ne semble pas, par contre, qu'on puisse établir un rapport entre les altérations morphologiques des

---

(1) O. Lartigue et J.-F. Duplan, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 359.

hématies et leur fragilité ou l'érythrophagocytose, comme nous avions cru pouvoir le faire. Récemment, Chanutin et al. (2), (3) en dosant le fer sérique chez le Rat, ont montré que les globules rouges des splénectomisés étaient plus résistants que ceux de l'animal intact, vis-à-vis de l'action des rayons X et de la phénylhydrazine; ils ont admis, d'autre part, que la rate était responsable de la sensibilisation des globules après irradiation.

Nous avons étudié *in vitro* les modifications du pouvoir érythrophagocytaire dû à l'irradiation, et nous avons surtout cherché à préciser le rôle de la rate dans les phénomènes qui aboutissent à la destruction des hématies.

L'érythrophagocytose a été étudiée suivant une technique dérivée de celle de Wright et al. (4) : cinq ou six fragments spléniques de jeunes rats Wistar sont fixés par du plasma sur une lamelle découpée pour mesurer environ 30 mm sur 5 mm. Chaque lamelle est placée dans un tube à essai contenant 1 cm^3 d'un mélange de sérum de cheval inactivé à 56° (85 %) et de liquide amniotique (15 %). Les tubes sont fixés sur un appareil à tubes tournants, maintenus à la température de 35°; au bout de 48 h les explants spléniques sont mis au contact d'hématies de rat, lavées trois fois et remises en suspension, à une concentration de $3,5.10^6$ globules rouges par millimètre cube, dans un mélange à parties égales de sérum physiologique tamponné à pH 7,2 et de plasma de Rat. Dans les expériences que nous allons rapporter, le plasma provient toujours du Rat qui a fourni les hématies. Après 20 mn de contact à 37°, les lamelles sont lavées, fixées à l'alcool méthylique, colorées au Giemsa et montées au baume. Pour exprimer commodément les résultats, on prend comme index phagocytaire (I. P.) le pourcentage de macrophages ayant phagocyté une ou plusieurs hématies.

Les rats étaient des mâles Wistar, âgés de 4 à 5 mois, pesant 200 g en moyenne et provenant de l'élevage du laboratoire. D'un premier groupe composé de rats splénectomisés, trois furent sacrifiés 50 jours après leur opération et les sept autres irradiés au bout du même laps de temps. Un deuxième groupe comprenant des rats normaux fournit cinq animaux témoins et sept irradiés. Les survivants des groupes 1 et 2 furent sacrifiés, 7, 8 et 9 jours après leur irradiation, en leur prélevant 5 à 6 cm^3 de sang par ponction cardiaque sous anesthésie au rectanol. Tous les animaux avaient reçu une dose identique de 715 r correspondant sensiblement

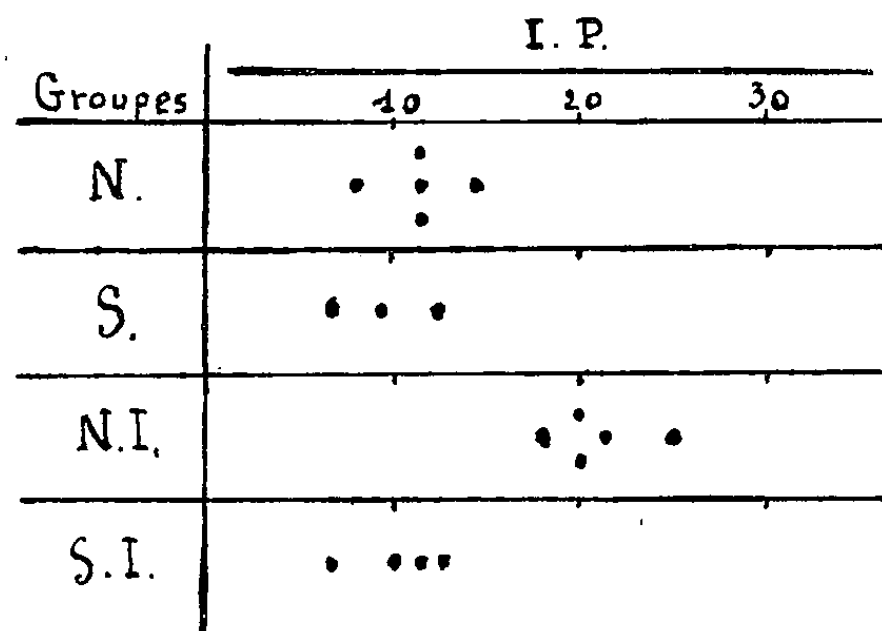
(2) A. Chanutin, S. Ludewig et E. A. Lentz, *Amer. J. Physiol.*, 173, 1953, p. 481.

(3) A. Chanutin, E. A. Lentz, S. Ludewig, *Amer. J. Physiol.*, 173, 1953, p. 474.

(4) C. S. Wright, M. C. Dodd, N. G. Brandt, S. M. Elliott et J. A. Bass, *J. Lab. and Clin. Med.*, 41, 1953, p. 169.

à DL 40. Les conditions d'irradiation étaient : 180 kV, 10 mA, filtre 0,3 mm de Cu, distance 70 cm, débit 28,6 ± 1 r/mn.

Les résultats que nous résumons dans la figure ci-dessous montrent avec netteté l'influence de l'irradiation sur l'érythrophagocytose.



N : rats normaux; S : rats splénectomisés; NI : rats normaux irradiés; SI : rats splénectomisés irradiés.

L'I. P. est le même chez les rats non irradiés, splénectomisés ou non, et chez les rats splénectomisés et irradiés; par contre, il est presque doublé chez les rats normaux irradiés.

On sait que chez un animal irradié le pouvoir phagocytaire des macrophages n'est pas modifié; on ne peut donc attribuer l'augmentation de l'I. P. à l'influence exercée par le plasma du Rat irradié sur le macrophage normal. Par contre, il est possible que cette augmentation soit en rapport avec celle de la fragilité thermique des hématies que nous avons précédemment signalée (5). En conclusion, l'altération des hématies qui provoque l'augmentation de l'I. P. apparaît seulement chez les animaux possèdant leur rate; il est ainsi nettement établi que la présence de cet organe facilite l'érythrophagocytose chez l'animal irradié.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La choline de l'œuf en incubation.*
Note de M. **Joannès Cotte**, transmise par M. Maurice Javillier.

Nos essais ont été conduits sur des œufs Leghorn, de poids aussi voisins que possible, incubés à 38°. La choline totale a été dosée par évolution de la triméthylamine (1), la choline libre par titrage du periodure (2). Les résultats sont exprimés dans le tableau I.

(5) O. Lartique et J.-P. Duplan, *loc. cit.*

(1) J. Cotte et E. Kahane, *Bull. soc. chim. France*, 17, 1950, p. 639.

(2) G. Ducet et E. Kahane, *Bull. soc. chim. biol.*, 28, 1946, p. 794.

TABLEAU I.

Jours........	0.	7.	9.	11.	13.	15.	17.	19.
Série I.								
Choline totale de l'œuf (mg)........	137	132	136	139	134,5	102	81,5	57,5
Choline totale de l'embryon (mg).......	0	0,44	1,04	2,25	5,55	11,05	–	20
Choline libre du reste (mg)............	0	0,86	1,72	3,04	4,83	0,67	0,43	0,71
Série II.								
Choline totale de l'œuf (mg.).......	157	154	159	153	152	146	118	102
Choline totale de l'embryon (mg).......	0	0,50	1,10	2,24	4,65	11,55	17	19
Choline libre du reste (mg).............	0	0,24	1,75	2,02	3,50	1,83	0,50	–

1. La choline totale de l'œuf non incubé varie avec la période de ponte. Des essais préliminaires nous ont montré que, si le jaune — le seul à contenir la choline de l'œuf — a une teneur en choline à peu près constante, son importance relative par rapport à l'œuf entier augmente au cours de la période de ponte malgré l'accroissement régulier du poids de l'œuf pendant la même période. C'est de la sorte que nous avons vu la choline d'un œuf passer de 127 à 174 mg depuis novembre jusqu'à avril. Ainsi s'explique la différence dans la choline totale de l'œuf entre la série I (novembre 1953) et la série II (mars 1954).

2. La choline totale de l'œuf incubé reste constante jusqu'au treizième jour puis diminue fortement pendant la troisième semaine de l'incubation. Ces résultats, en accord avec ceux de Boyd ([3]) correspondent à ce que l'on sait sur l'ordre d'utilisation par l'embryon des réserves de l'œuf [Needham ([4])]. La baisse du P éthérosoluble et l'augmentation simultanée du P inorganique vers le quatorzième jour d'incubation [Plimmer et Scott ([5]); Masai et Fukutomi ([6])] constituent l'aspect complémentaire de la métabolisation de la lécithine au cours de la troisième semaine de la vie embryonnaire.

3. La choline totale de l'embryon augmente du début à la fin de l'incubation, de manière non régulière cependant; les chiffres que nous trouvons pendant la troisième semaine d'incubation sont très inférieurs à ceux de Boyd ([3]). Nos résultats sont consignés dans le tableau II.

([3]) *Biochem. J.*, 47, 1950, p. XLVII.
([4]) J. NEEDHAM, *Chemical Embryology*, 1931, University Press, Cambridge.
([5]) *J. Physiol.*, 38, 1909, p. 247.
([6]) Y. MASAI et T. FUKUTOMI, *Jap. J. Biochem.*, 2, 1923, p. 271.

TABLEAU II.

Jours	7.	9.	11.	13.	15.	17.	19.
Série I.							
Poids de l'embryon (g)	0,83	1,75	3,75	7,50	13,75		26,16
Choline de l'embryon (mg)	0,44	1,04	2,25	5,55	11,05		20
Choline en mg p. 100 g d'embryon.	52	59	60	74	80		7,6
Incrément journalier (mg choline p. 100 g embr.)		17,1	16,1	22	20		8,6
Série II.							
Poids de l'embryon (g)	0,89	1,79	3,49	6,05	14,39	23,83	31,70
Choline de l'embryon (mg)	0,50	1,10	2,24	4,65	11,55	17	19
Choline en mg p. 100 g d'embryon.	56	62	64	77	80	73	60
Incrément journalier (mg choline p. 100 g embr.)		16,7	16,3	20	24	11,4	3,1

Jusqu'au 15e jour de l'incubation la choline de l'embryon augmente plus vite que le poids de celui-ci et c'est le contraire qui se produit après cette date. Ce fait est confirmé ici aussi par des variations analogues du P lipoïdique de l'embryon, ainsi qu'il résulte des nombres de Plimmer et Scott (5) et surtout de Cahn (7). Les nombres d'incréments journaliers rapportés à 100 g d'embryon précisent et complètent les données ci-dessus, montrant en particulier que la vitesse d'enrichissement de l'embryon en choline croît pendant les deux premières semaines (hormis un temps d'arrêt vers le 10e jour) pour atteindre son maximum vers le 14e jour c'est-à-dire précisément au moment où commence à disparaître la choline totale de l'œuf.

Nous avons donc un ensemble de faits qui concourent tous à montrer un changement complet de destination de la choline de l'œuf au 14e jour de l'incubation.

4. La choline libre du reste croît régulièrement jusqu'au 13e jour puis diminue brusquement après cette période. La chute de la choline libre est corrélative de la disparition de la choline totale de l'œuf. Nous pouvons en conclure, en accord avec les auteurs qui ont étudié l'hydrolyse des composés phosphorés (8), (9), (10), que la choline lécithinique doit passer par des formes hydrosolubles pour pouvoir être métabolisée par l'embryon.

(7) J. NEEDHAM, *Chemical Embryology*.
(8) G. C. HEVESY, H. B. LÉVI et O. H. REBBE, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 2147.
(9) H. BRANSON, M. BROOKS et P. F. PIPER, *Science*, 112, 1950, p. 357.
(10) E. K. KELLY et H. BRANSON, *Poultry Science*, 31, 1952, p. 466.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Attaque phosphorylante du glucose par un extrait enzymatique de* Clostridium Butyricum. III. *Réaction couplée entre la triosephosphate déshydrogénase et certains enzymes du cycle des acides gras de Lynen.* Note (*) de MM. **Raymond Gavard** et **Henri Descourtieux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La synthèse de l'acide butyrique à partir des corps en C_2 (acétate, alcool) a été montrée par E. R. Stadtmann et H. A. Barker ([1]) au moyen d'un extrait enzymatique de *Clostridium Kluyveri*. Plus récemment, E. R. Stadtmann ([2]), puis Szulmajster ([3]), ce dernier en montrant l'existence d'une β-cétothiolase et d'une β-cétohydrogénase dans un extrait de *Clostridium Butyricum*, ont rattaché cette formation au mécanisme général de synthèse des acides gras élucidé récemment par Lynen ([4]) et Green ([5]).

Dans la présente Note, nous montrons qu'un extrait enzymatique de *Clostridium Butyricum* effectue la chaîne de réactions suivantes :

(I) Aldéhyde 3-phosphoglycérique + PO_4H_3 + DPN^+ +
$\rightleftharpoons$ DPNH + H^+ + acide 1.3-phosphoglycérique (triosephosphate-déshydrogénase),

(II) Acétyl PO_4^{---} + CoA $\rightleftharpoons$ Acétyl CoA + PO_4^{---} (phosphotransacétylase).

(III) 2-Acétyl CoA $\rightleftharpoons$ Acétoacétyl CoA + CoA (β-cétothiolase),

(IV) Acétoacétyl CoA + DNPH + H^+
$\rightleftharpoons$ β-hydroxybutyryl CoA + DPN^+ (β-cétohydrogénase).

Ainsi, dans un même extrait bactérien, la glycolyse phosphorylante du type Emdem-Meyerhoff que nous avons mise en évidence dans l'attaque du glucose ([6]), ([7]) est couplée avec certains enzymes du cycle des acides gras de Lynen.

L'acétyl CoA a été préparé par action de l'acide thioacétique sur le Coenzyme A (CoA Pabst), selon ([8]). L'acétoacétyl CoA, préparé par action du dicétène sur le CoA, est précipité comme sel de Ba insoluble dans l'alcool ([9]). Les dosages sont effectués par mesure du SH alcali labile

(*) Séance du 21 juin 1954.

([1]) *J. Biol. Chem.*, 180, 1949, p. 1085, 1095 et 1117.

([2]) *Federation Proceeding*, 12, 1953, p. 692.

([3]) J. S. Szulmazster, B. Nisman et G. Cohen, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 164.

([4]) F. Lynen et S. Ochoa, *Bioch. Bioph. Acta*, 12, 1953, p. 299.

([5]) D. E. Green et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4111.

([6]) R. Gavard, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1716.

([7]) R. Gavard, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1620.

([8]) B. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3205.

([9]) Communication privée du Professeur Lynen.

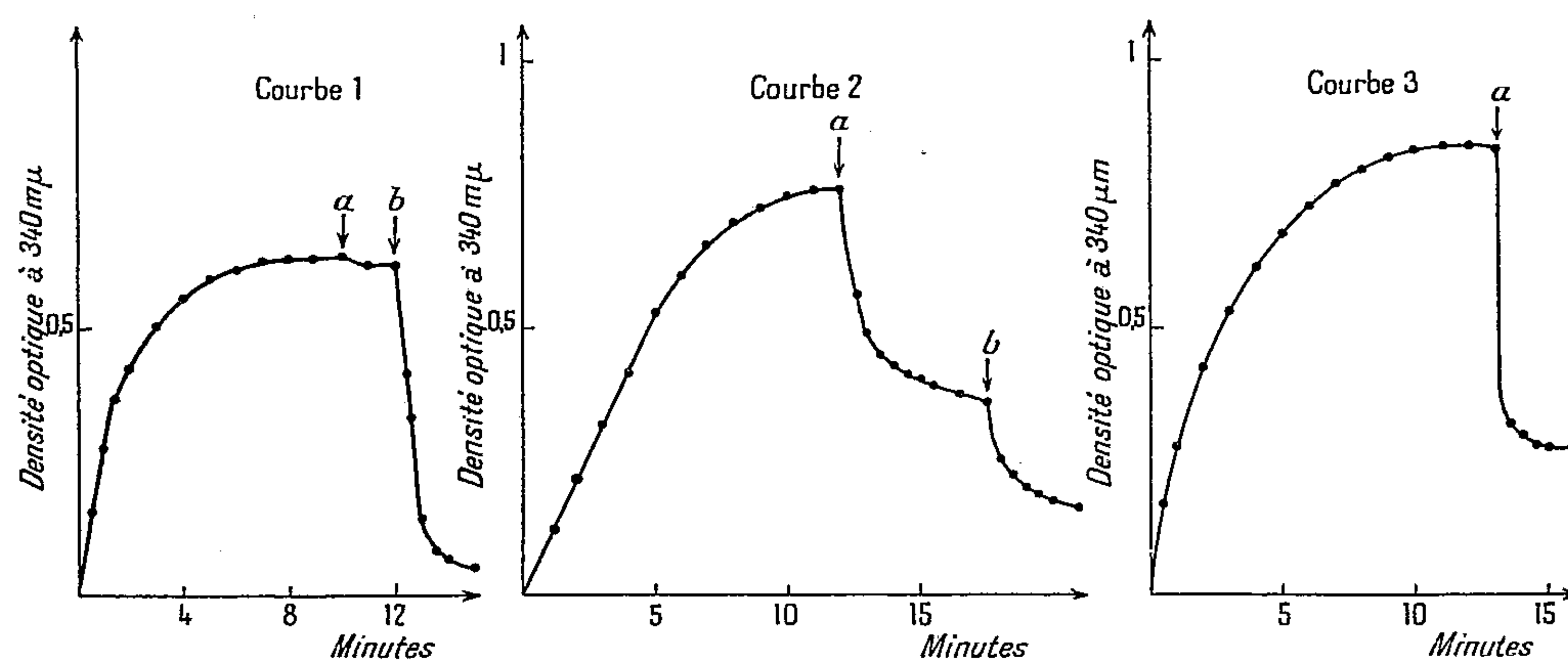
(KOH 0,25 M) [10], ou par l'acide hydroxamique (acétyl CoA) [11]. Nous avons également utilisé comme test pour la β-cétohydrogénase la S-acétoacétyl-pantéthéine synthétisée par action du dicétène sur la pantéthéine réduite de Viscontini et coll. [12].

1° La présence d'une phosphotransacétylase donnant la réaction (II) est prouvée par la réaction d'arsénolyse selon E. R. Stadtmann [13] (tableau).

Le mélange réactionnel renferme 0,1 ml d'extrait enzymatique fractionné au sulfate de NH_4 (3,6 mg de protéine); cystéine, 10 μM; tampon trishydroxyméthyl aminométhane, pH 8,1, 100 μM; arséniate de NH_4, 50 μM; acétyl phosphate, 20 μM; volume 1 ml; $t = 28°$; durée 15 mn; chiffres exprimés en micromoles.

	Acétyl PO_4 (μM).		
	Temps 0.	Temps 15 mn.	Δ Acétyl PO_4.
Enzyme seul (E)	20	20	0
E + AsO_4NH_4	»	4	16
E + 5 U de CoA	»	18,8	1,8
E + AsO_4NH_4 + 5 U de CoA	»	0	20

2° Le couplage de la triosephosphate déshydrogénase (I) avec la cétohydrogénase (IV) par l'intermédiaire des réactions (II) et (III) est donné, dans la figure 1, par l'étude de la réduction et de l'oxydation du diphosphopyridine nucléotide (DPN) au spectrophotomètre de Beckman à 340 mμ.



La cuve du spectrophotomètre renferme HDP (l'hexose diphosphate est transformé par l'aldolase de l'extrait en *d*-aldéhyde-3-phosphoglycérique),

(10) R. R. GRUNERT et P. H. PHILLIPS, *Arch. Bioch.*, 30, 1951, p. 217.
(11) F. LIPMANN et L. C. TUTTLE, *J. Biol. Chem.*, 158, 1945, p. 505.
(12) Fournie par le Professeur M. Viscontini (*Helv. Chim. Acta*, 35, 1953, p. 835).
(13) *J. Biol. Chem.*, 191, 1951, p. 365.

16 μM, pH 7,2; arséniate d'NH_4, 6 μM; cystéine, 20 μM; trishydroxyméthyl aminométhane, pH 7,2, 100 μM; DPN à 80 % de pureté, 0,5 μM; extrait enzymatique fractionné au sulfate d'NH_4, 0,2 ml; volume, 3 ml, $t = 22°$, $d = 1$ cm.

Courbe 1. — Protéine, 10,8 mg, adjonction à l'équilibre de 0,6 μM de Co A (flèche *a*), puis 20 μM d'acétyl PO_4 (flèche *b*).

Courbe 2. — Protéine, 16,2 mg, adjonction à l'équilibre de 0,4 μM d'acétyl Co A environ (flèche *a* et flèche *b*).

Courbe 3. — Protéine, 10,8 mg, adjonction à l'équilibre de 0,3 μM d'acéto-acétyl Co A environ (flèche *a*).

L'étude des réactions (II) et (III) fera l'objet d'une autre publication.

PHARMACOLOGIE. — *Mise en évidence de l'action excito-ganglionnaire de l'acétylcholine sur l'intestin isolé de Rongeurs.* Note de Mmes **Jeanne Lévy** et **Estera Michel-Ber**, présentée par M. Léon Binet.

Sur le duodénum isolé de Rat, comme sur l'iléum isolé de Cobaye, soumis à l'action de l'ésérine, l'acétylcholine est susceptible de manifester des effets excito-ganglionnaires qui se traduisent, notamment par une action dépressive prolongée de nature adrénergique.

Après avoir montré que la nicotine et la phénoxycholine (1) sont susceptibles d'exercer, sur l'intestin isolé de Rongeurs des effets excito-ganglionnaires, nous avons tenté de mettre en évidence, sur le même organe, les effets « nicotiniques » que Dale (2) reconnut pour la première fois, en 1914, à l'acétylcholine.

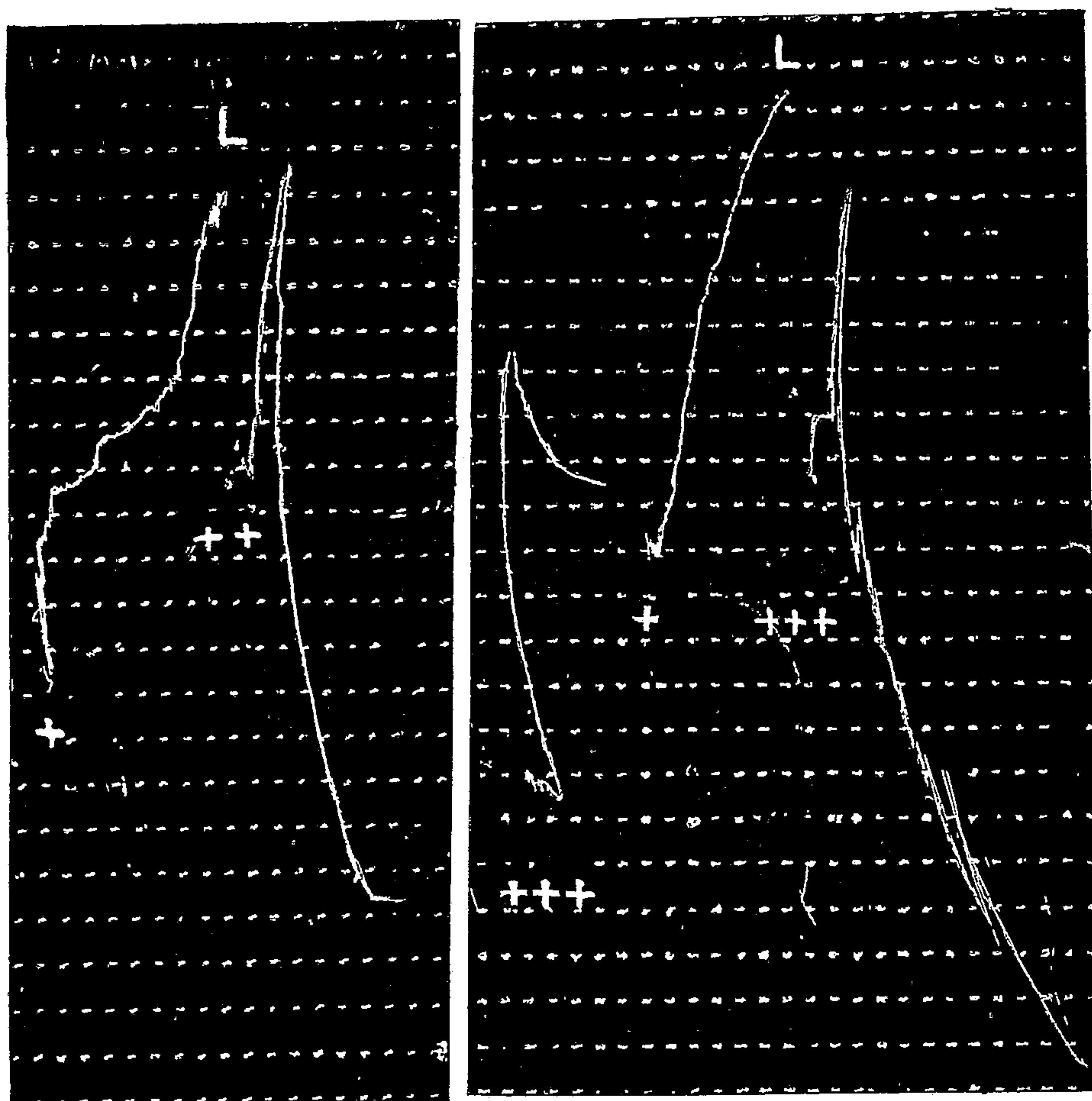
On sait que, sur l'intestin isolé de Rongeurs (Lapin, Cobaye, Rat, Souris) : *a.* de faibles concentrations de chlorure d'acétylcholine (10^{-9} à 10^{-8}) exercent une action parasympathomimétique qui se traduit par un effet spasmogène de courte durée, suivie d'une décontraction de l'organe, *b.* des concentrations plus élevées pouvant atteindre, suivant l'espèce animale expérimentée, 5.10^{-6} à $3{,}75.10^{-5}$ provoquent une action spamogène durable.

Sur le duodénum de Rat (*fig.*) et l'iléum de Cobaye, soumis préalablement à l'action du sulfate d'ésérine (2,5 à 5.10^{-8}), et sur le duodénum de Rat soumis à l'action du chlorure de néostigmine (2,5 à 5.10^{-8}), le chlorure d'acétylcholine comme le chlohydrate de nicotine, aux concentrations indiquées ci-dessous, exerce une action biphasique comportant une phase spasmogène peu importante, immédiatement suivie d'une phase dépressive importante et prolongée.

(1) J. Lévy et E. Michel-Ber, *J. Physiologie*, 45, 1953, p. 687.
(2) *J. Pharmacol.*, 6, 1914, p. 147.

	Concentrations	
	acétylcholine (chl.)	nicotine (HCl).
Duodénum ésériné de Rat	2,5 à 5.10^{-6}	2,5 à 5.10^{-7}
Iléum ésériné de Cobaye	5 à 20.10^{-7}	2,5 à 5.10^{-7}

L'origine ganglionnaire de la phase dépressive des effets provoqués par la nicotine et l'acétylcholine est mise en évidence par la disparition de cette phase en présence de dibromure de pentaméthonium (5.10^{-6} à 10^{-5}) et de chlorure



Duodénum de Rat maintenu en survie dans 40 cm³ de Tyrode.
En + administration de 1 µg de sulfate d'ésérine. En ++ administration de 10 µg de chlorhydrate de nicotine. En +++ administration de 200 µg de chlorure d'acétylcholine. L : lavage.

de *d*-tubocurarine ($2,5.10^{-5}$) sur le duodénum de Rat ou de dibromure de pentaméthonium (10^{-5} à $1,5.10^{-5}$) sur l'iléum de Cobaye. Ces gangliopléglques sont utilisés à des concentrations qui sont sans effet vis-à-vis d'une action dépressive de même intensité provoquée, sur le même organe, par les

chlorhydrates de *l*-adrénaline ou de *r*-noradrénaline. Sous l'influence des ganglioplégiques, le chlorure d'acétylcholine ne provoque plus d'action biphasique mais seulement un effet spasmogène.

De plus, la procaïne (HCl) paralysant des fibres préganglionnaires, utilisée à la concentration de $2,5.10^{-5}$, modifie, sur le duodénum de Rat, les effets provoqués par des doses élevées de chlorure d'acétylcholine, de la même manière que les ganglioplégiques.

La nature adrénergique de la phase dépressive des effets provoqués par la nicotine et l'acétylcholine semble être démontrée par la disparition de cette phase en présence de chlorhydrate d'yohimbine (5.10^{-6}) ou de tartrate d'ergotamine ($1,25.10^{-6}$) sur le duodénum de Rat ou de tartrate d'ergotamine ($2,5.10^{-6}$) sur l'iléum de Cobaye. Les sympatholytiques sont utilisés à des concentrations qui suppriment les effets dépresseurs provoqués sur le même organe par les chlorhydrates de *l*-adrénaline ou de *r*-noradrénaline. Sous l'influence des sympatholytiques, le chlorure d'acétylcholine ne provoque plus d'action biphasique mais seulement un effet spasmogène qui, le plus souvent, notamment sur le duodénum de Rat, est comparable, en intensité, à celui que cette substance exerce sur l'organe non ésériné.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur la toxicité comparée de l'orthovanilline et de l'éthylorthovanilline.* Note de M. **Fernand Caujolle** et Mlle **Denise Meynier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La détermination de la toxicité de l'orthovanilline, ou hydroxy-2 méthoxy-3 benzaldéhyde, et de l'éthylorthovanilline, ou hydroxy-2 éthoxy-3 benzaldéhyde, par la méthode de Trevan nous a permis de calculer pour la Souris les DL 50 caractéristiques de ces corps (poids des animaux 18 ± 2 g; temps d'examen : 24 h; injection par voie intrapéritonéale de solutions à 1 %, obtenues à la faveur du carbonate de sodium, à pH 7,7 et isotonisées au chlorure de sodium). Dans les mêmes conditions expérimentales ont été établies comparativement les DL 50 de la vanilline et de l'éthylvanilline (1).

Des déterminations analogues ont été effectuées sur le Cobaye (poids des animaux 300 ± 50 g, même temps d'examen et même voie d'administration).

Dans le tableau ci-dessous sont confrontés les résultats obtenus :

Valeurs des DL 50 *en grammes par kilogramme d'animal.*

Animaux.	Vanilline.	Ethylvanilline.	Orthovanilline.	Ethylorthovanilline.
Souris..........	0,78	0,75	0,40	0,36
Cobaye.........	1,19	1,14	0,40	0,32

Sous l'influence de doses suffisantes d'orthovanilline et d'éthylorthovanilline

(1) F. Caujolle et D. Meynier, *Ann. pharm. Fr.*, 12, 1954, p. 42.

la Souris et le Cobaye présentent des convulsions cloniques, puis toniques séfères; à la DL 50, la mort survient en 15 à 20 mn pour la Souris, en 60 à 90 mn pour le Cobaye au cours de crises toniques subintrantes, qui atteignent leur paroxysme avec l'orthovanilline dans le cas du Cobaye.

Nous avons étudié comparativement la toxicité de l'orthovanilline et de l'éthylorthovanilline sur huit chiens chloralosés; des solutions de même composition que celles utilisées pour la Souris et le Cobaye ont été administrées par perfusion lente continue dans le bout central de la saphène; après quelques essais préliminaires la vitesse de ces perfusions fut choisie de façon à déterminer la mort en 60 ± 12 mn.

Dès la 10e minute de perfusion d'orthovanilline, c'est-à-dire alors qu'environ le sixième de la dose mortelle a été administré, s'établit un état de mal convulsif : des spasmes subintrants agitent l'animal avec une violence croissante; ces crises ne s'atténuent que dans les minutes qui précèdent immédiatement la mort. 4 à 5 mn avant le début des convulsions, on observe une augmentation de la fréquence et de l'amplitude des mouvements respiratoires. L'hyperventilation se maintient également vigoureuse jusqu'à la mort de l'animal; toutefois au moment des agmées convulsives apparaissent de brèves phases de polypnée suraiguës suivies de très courtes apnées. Cette exaltation forcée de la fréquence et de l'amplitude respiratoire ne s'accompagne de troubles du rythme qu'au stade terminal de l'intoxication.

La section des vagues ne modifie ni le moment où s'établit l'exaltation des mouvements respiratoires, ni l'intensité même de cette exaltation, qui paraît relever d'un mécanisme central. La tension sanguine maxima conserve jusqu'à la mort son niveau initial, la différentielle s'accroît au cours des phases ultimes et se maintient élevée jusqu'à l'effondrement terminal. L'arrêt du cœur précède toujours l'arrêt des mouvements respiratoires.

Les yeux sont exorbités et une mydriase intense s'établit précocement.

Les réactions à l'éthylorthovanilline, étudiées sur huit chiens chloralosés, sont de même nature, mais apparaissent beaucoup moins précocement; les phénomènes convulsifs sont moins accusés et n'atteignent une grande violence que tardivement, toutefois l'exaltation des mouvements respiratoires procède de la même intensité.

Les doses léthales sont de 0,43 g/kg pour l'orthovanilline et de 0,36 g/kg pour l'éthylorthovanilline.

Les substances étudiées, et tout particulièrement l'orthovanilline, sont donc des agents convulsivants puissants et des excitants très actifs des mouvements respiratoires; leur toxicité pour le chien est nettement supérieure à celle de leurs homologues vanilliques ([2]), ([3]) ainsi qu'en témoigne le tableau ci-dessous.

([2]) F. Caujolle, D. Meynier et C. Moscarella, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2549.

([3]) F. Caujolle, D. Meynier et C. Moscarella, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 765.

Doses léthales pour le Chien en grammes par kilogramme d'animal.

Vanilline	1,32	Éthylvanilline	0,76
Orthovanilline	0,43	Éthylorthovanilline	0,36

IMMUNOLOGIE. — *Préparation d'un sérum contre le venin de* « Loxosceles læta » Note de M. JEAN VELLARD, présentée par M. Maurice Caullery.

Loxosceles læta, araignée surtout domestique de la famille des *Scytotidæ*, est cause de nombreux accidents dans les régions tempérées de l'Amérique du Sud, côte du Pérou, Chili, Argentine et Uruguay. Au Pérou, c'est l'espèce la plus commune dans les maisons de la côte, mais elle se trouve encore au-dessus de 2 500 m.

Les accidents sont de deux ordres : cutanés avec énorme œdème local, nécrose et escarre pouvant exiger un traitement chirurgical; généraux avec ictère, hémoglobinurie, anémie hémolytique et congestions viscérales intenses dues à une vaso-dilatation viscérale généralisée. Ces dernières formes sont souvent mortelles. Sur 35 cas traités dans les hopitaux de Lima, presque tous chez des enfants, cinq morts ont été enregistrées.

Le venin péruvien paraît plus toxique que celui du Chili : 1/10e de glande tue 50 à 75 % des cobayes de 500 à 600 g par voie intradermique; 1/5e de glande tue 100 % des animaux en 2 à 3 jours. Par la même voie, une demi-glande tue régulièrement le Lapin; 1/4 de glande produit un énorme œdème avec perforation de l'oreille.

Aucun sérum n'existant contre ce venin et les traitements symptomatiques étant souvent insuffisants, à la demande de l'Institut d'Hygiène de Lima, j'ai préparé un sérum anti-Loxosceles, choisisant l'Ane plutôt que le Cheval comme animal producteur, afin d'économiser le venin.

Utilisant des macérations de glandes fraîches ou desséchées en solution physiologique, l'immunisation a duré 22 semaines, obéissant à la marche suivante : six injections sous-cutanées hebdomadaires pendant 12 semaines, avec progression quotidienne arithmétique et hebdomadaire géométrique; trois injections par semaine avec progression plus lente de la 12e à la 16e semaine, réduites ensuite à deux hebdomadaires, puis à une seule. Dose initiale, 1/100e de glande; dose finale, 106 glandes. L'animal a reçu en tout 1 084 glandes. L'immunisation a été bien tolérée. Le poids a baissé de 5 à 10 kg au cours des cinq premières semaines, se relevant ensuite. Quelques injections ont occasionné un peu d'œdème. Les doses supérieures à une douzaine de glandes provoquaient une douleur vive mais passagère.

Le sérum a été titré par floculation et en relation avec son pouvoir antitoxique,

antinécrosant et curatif. Nous donnerons le résultat de trois séries de dosages à la 12e, à la 15e et à la 22e semaine, quand l'animal avait reçu respectivement 187, 451 et 1084 glandes.

En présence d'une glande de venin, le maximum de floculation a été observé avec 1,0 cm^3 de sérum au premier dosage; avec 0,10 cm^3 au deuxième et avec 0,07 cm^3 au dernier dosage.

Le pouvoir antitoxique a été déterminé en injectant par voie péritonéale à des cobayes de 500 à 600 g une dose fixe de venin choisie comme unité antitoxique (une glande équivalant à peu près à huit minimas mortelles par cette voie et tuant les contrôles en moins de 12 h) et des doses variables de sérum après contact d'une heure à 37° C; trois animaux pour chaque dose. Premier dosage : 1,0 cm^3 est nécessaire pour protéger 100 % des animaux contre une unité toxique; au deuxième dosage 0,50 cm^3 et au troisième dosage 0,20 cm^3 de sérum protègent tous les animaux. Au dernier dosage 0,1 cm^3 de sérum sauve un à deux animaux sur trois. Les résultats sont à peu près semblables en remplaçant le Cobaye par le Pigeon. Les souris sont relativement beaucoup plus résistantes.

Le pouvoir antinécrosant a été étudié en injectant au lapin, par voie intradermique à l'oreille, une ou deux unités nécrosantes (1/4 et 1/2 glande) et simultanément des doses variables de sérum par voie veineuse. Au premier dosage, 1,0 cm^3 de sérum réduit la réaction avec une unité de venin à un œdème passager (témoin avec perforation); deuxième dosage, œdème modéré et petite escarre avec 1,0 cm^3 de sérum et deux unités de venin (témoin mort en 20 h); troisième dosage 0,5 cm^3 de sérum avec une unité de venin, petit œdème; avec deux unités œdème et petite ulcération superficielle.

Pour apprécier le pouvoir curatif, nous avons injecté le venin au cobaye par voie intradermique et, après un temps variable, le sérum par voie péritonéale. A la fin de la 22e semaine, 1,0 cm^3 de sérum injecté 4 h après une demi-glande a sauvé deux animaux sur quatre; avec la même dose injectée 1 h après le venin, tous les animaux ont survécu. En abaissant le venin à 1/4 de glande, tous les animaux recevant 1,0 cm^3 de sérum 4 h après le venin ont été sauvés. Des résultats comparables ont été obtenus avec le Lapin. Par suite de la grande sensibilité des petits animaux, qui succombent entre 12 et 15 h avec les doses de venin employées, les résultats sont très irréguliers quand un intervalle de plus de 4 h sépare l'injection du sérum et celle du venin.

Ces contrôles sévères montrent que le sérum obtenu possède un pouvoir floculant et antitoxique élevé et un pouvoir antinécrosant et curatif capable de sauver les petits animaux. Il permet d'espérer de bons résultats dans le traitement des accidents humains.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'entraînement électrosystolique du cœur de Lapin au cours de dissociations auriculoventriculaires expérimentales.* Note de MM. **Édouard Donzelot, Édouard Coraboeuf** et **Fred Zacouto**, présentée par M. Léon Binet.

Il est possible de provoquer chez le Lapin une dissociation auriculoventriculaire ou même un arrêt ventriculaire complet par ligature temporaire du sillon auriculoventriculaire. Des stimulations électrosystoliques peuvent vaincre cet arrêt et permettre d'obtenir à nouveau des contractions efficaces.

On sait depuis deux ans (1) qu'il est possible d'entraîner par stimulation électrique externe (électrosystologie) des cœurs humains arrêtés au cours de syncopes (maladies d'Adam-Stokes par exemple) et de maintenir ainsi les sujets en survie pendant plusieurs jours jusqu'à reprise de l'activité cardiaque spontanée. Poursuivant des recherches entreprises précédemment chez l'animal (2), (3), nous avons reproduit expérimentalement ces résultats de façon à préciser le mécanisme et les modalités de cet entraînement électrique.

Les expériences ont été effectuées sur des Lapins anesthésiés au penthotal. Le thorax est ouvert, le cœur mis à nu, et le péricarde fendu. L'animal est maintenu sous respiration artificielle. La technique particulière employée à cet effet dérive de la classique méthode d'oxygénation par diffusion d'oxygène de L. Binet et M. Strumza (4). Elle supprime tout mouvement pulmonaire et permet par conséquent une meilleure observation du comportement cardiaque. Elle consiste à gonfler les poumons d'oxygène par l'intermédiaire d'une canule trachéale. Quelques piqûres pratiquées aux extrémités des lobes pulmonaires permettent une circulation continue et peu intense d'oxygène, suffisante pour assurer une hématose très satisfaisante pendant plusieurs heures. La dissociation auriculoventriculaire est obtenue par une méthode brutale consistant à ligaturer très fortement le cœur au niveau du sillon auriculoventriculaire pendant une dizaine de secondes, temps après lequel la ligature est supprimée. La dissociation auriculoventriculaire s'installe aussitôt. Le rythme des oreillettes ne paraît pas modifié, par contre les ventricules battent à un rythme très ralenti ou même s'arrêtent complètement. Les électrodes excitatrices sont placées de part et d'autre du thorax, dans le tissu sous-cutané. La stimulation

---

(1) P. M. Zoll, *New England J. of Medicine*, 247, 1952, p. 768.

(2) E. Lévy-Solal, P. Morin et F. Zacouto, *Semaine des Hôpitaux*, Paris 10 février 1953,

(3) E. Donzelot, F. Zacouto et E. Coraboeuf, *Bull. Acad. Nat. Médecine*, nos 11, 12, 13, 1954, p. 188.

(4) L. Binet et M. Strumza, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 12.

est obtenue à l'aide d'un générateur d'impulsions à usage médical. La durée des stimuli est de 2 ms; le voltage utilisé se situe entre 15 et 30 V.

Résultats. — 1° La ligature produit une dissociation auriculoventriculaire. Dans ce cas, on observe un rythme ventriculaire de deux à quatre fois plus lent que le rythme des oreillettes qui reste inchangé. L'application dans ces conditions d'une stimulation électrosystolique d'intensité progressivement croissante permet d'entraîner au rythme du stimulateur les oreillettes seules (les ventricules conservant alors leur rythme ralenti) puis pour un voltage légèrement supérieur d'entraîner à leur tour les ventricules.

Un accroissement de la puissance contractile se manifeste parfois chez les cœurs fatigués et semble pouvoir s'expliquer de la façon suivante : la fatigue, l'anoxémie ou les lésions augmentent le seuil d'excitabilité de certains territoires myocardiques, empêchant ainsi le stimulus intrinsèque de les activer, sans que pourtant leurs possibilités contractiles aient disparu. Un stimulus électrique extérieur suffisamment intense, permet alors de vaincre cette inexcitabilité relative et de récupérer pour la contraction la totalité des éléments myocardiques disponibles. De plus, il n'est pas impossible que la stimulation joue un rôle favorable sur l'état du potentiel de membrane des fibres, si l'on s'en rapporte aux améliorations locales de l'activité électrique obtenue après stimulation à l'échelle cellulaire [tissu conducteur ([5])].

2° La ligature produit un arrêt ventriculaire complet. Dans certains cas, cet arrêt peut être assez durable pour entraîner, en absence de stimulation des conséquences fatales pour l'animal. L'entraînement électrique permet dans tous les cas d'assurer des contractions ventriculaires normales, provoquant ainsi une « réanimation » spectaculaire : le ventricule, préalablement flasque et distendu, gonflé de sang noir sous l'impulsion des systoles auriculaires, retrouve en quelques secondes son tonus, sa puissance contractile et sa coloration normale. Selon la gravité des lésions dues à la ligature, le ventricule peut ou récupérer au bout de quelques secondes à plusieurs minutes (6 mn dans un cas) des battements spontanés d'abord très lents puis plus rapides, jusqu'à la fréquence sinusale normale, ou conserver indéfiniment en absence de stimulation un rythme idioventriculaire très bas.

En conclusion, il apparaît que l'arrêt ventriculaire sans fibrillation ou le ralentissement ventriculaire, obtenus expérimentalement par ligature temporaire du sillon auriculoventriculaire, peuvent être vaincus de façon constante grâce à une stimulation électrosystolique externe. Dans une

---

([5]) E. Coraboeuf, F. Zacouto, J. Boistel et R. Distel, *C. R. Soc. Biol.*, 1954 (sous presse).

gamme de fréquences convenable, le stimulus électrique prend alors à la fois la commande des ventricules et celle des oreillettes, bien que ces dernières aient conservé leur automatisme normal.

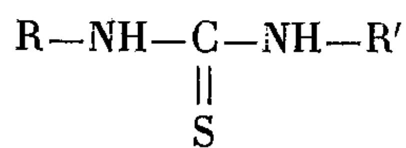
CHIMIOTHÉRAPIE. — *Chimiothérapie expérimentale de l'influenza au moyen de* N.N'*-diarylthiourées et de dérivés soufrés analogues.*

Note de MM. **N. P. Buu-Hoï, Pierre Gley, N. Dat Xuong** et **Alfred Bouffanais**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

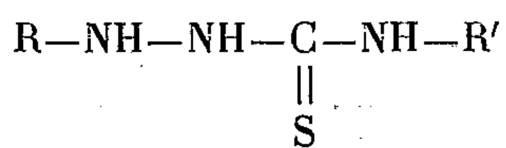
L'activité chimiothérapeutique de certaines N.N'-diarylthiourées a été examinée sur l'infection expérimentale chez la Souris par le virus de l'influenza (type A, souche PR8). Plusieurs de ces N.N'-diarylthiourées, ainsi que certaines substances soufrées chimiquement voisines, se sont montrées actives dans les conditions de ce test.

Le problème de l'inhibition du développement du virus grippal au moyen de composés chimiques a été souvent étudié ces dernières années. Plusieurs substances se sont montrées inhibitrices dans les conditions des tests utilisant le développement du virus sur cultures de tissus. Récemment, Tamm, Folkers et Horsfall (1) ont ainsi décrit l'action de dérivés du benzimidazole; Takemoto, Robbins et Smith (2) ont observé de leur côté une certaine activité chez quelques composés chimiques disparates, ceux-ci ne possédant d'ailleurs aucune efficacité chez l'animal.

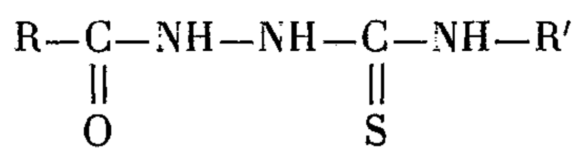
Dans le cadre de recherches systématiques sur la chimiothérapie expérimentale de l'influenza chez la Souris, et frappés par le fait que, parfois, des composés tuberculostatiques possèdent aussi une activité antivirale (par exemple, la thiosemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque inhibe la croissance du virus de la vaccine), nous avons examiné une série de N.N'-diarylthiourées [formule générale (I)], famille chimique riche en substances fortement tuberculostatiques (3), et quelques composés appartenant aux groupes voisins des 1.4-diarylthiosemicarbazides [formule générale (II)] et des 1-acyl-4-arylthiosemicarbazides [formule générale (III)].



(I)



(II)



(III)

La méthode expérimentale utilisée est la suivante : le virus de l'influenza

(1) *Yale Journal of Biol. and Med.*, 24, 1952, p. 559; *J. exp. Med.*, 98, 1953, p. 219; les mêmes auteurs avec C. H. Shunk, *J. exp. Med.*, 99, 1954, p. 227.

(2) *J. Immunology*, 72, 1954, p. 141.

(3) R. L. Mayer, P. C. Eisman et E. Konopka, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 82, 1953, p. 769; N. P. Buu-Hoï et N. Dat Xuong, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 498.

(type A, souche PR8), entretenu sur œuf embryonné de poule, est administré par voie intranasale à des souris, à la dose de deux gouttes, après anesthésie à l'éther; les substances à étudier sont injectées par voie intrapéritonéale ou sous-cutanée le même jour. Dans certains cas, on utilise, pour chaque expérience, trois lots de 10 souris : un lot reçoit du virus seul, le deuxième reçoit la substance seule, et le troisième reçoit à la fois le virus et la substance; dans les autres cas, on a utilisé pour chaque composé deux lots seulement : l'un reçoit du virus, et l'autre, du virus et du produit. On note le nombre des survies au douzième jour, ce nombre étant toujours nul chez les témoins n'ayant reçu que le virus. *Les résultats* concernant une première série de substances sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Substance.	Dose (mg).	P.	P+V.
4.4'-di-*n*-butoxythiocarbanilide	5	6	1
4.4'-diisoamyloxythiocarbanilide	5	4	1
3.3'-dichlorothiocarbanilide	2,5	–	3
4.4'-difluorothiocarbanilide	5	–	2
3.4.3'.4'-tétrachlorothiocarbanilide	5	–	0
4-chloro-4-fluorothiocarbanilide	2,5	8	6
4-isoamyloxy-4'-chlorothiocarbanilide	5	5	2
4-bromo-4'-éthylthiocarbanilide	2,5	–	1
4-isoamyloxy-4'-diméthylaminothiocarbanilide	5	4	2
2-phényl-4'-diméthylaminothiocarbanilide	5	3	2
4-fluoro-4'-diméthylaminothiocarbanilide	5	3	1
N-*p*-chlorophényl-N'-α-naphtylthiourée	2	–	0
N-*m*-chlorophényl-N'-α-naphtylthiourée	5	–	0
N-4-*n*-heptoxyphényl-N'-β-naphtylthiourée	5	3	0
N-4-diméthylaminophényl-N'-α-naphtylthiourée	5	–	2
N,N'-di-(4-chloro-1-naphtyl)thiourée	5	–	0
N-(4-chloro-1-naphtyl)-N'-2-diphénylylthiourée	5	7	4
N-α-pyridyl-N'-2-diphénylylthiourée	2,5	6	4
N-β-naphtyl-N'-(8-hydroxy-1-naphtyl) thiourée	5	5	4
1-phényl-4-*p*-bromophénylthiosemicarbazide	5	–	3
1-(5-chlorosalicoyl)-4-*p*-méthoxyphénylthiosemicarbazide	5	–	3
1-(3.5-dichlorosalicoyl)-4-α-naphtylthiosemicarbazide	5	–	4
1-(3.5-dibromosalicoyl)-4-*p*-éthoxyphénylthiosemicarbazide	2,5	–	5
Isonicotinoylhydrazone du *p*-diméthylaminobenzaldéhyde	5	–	4

P nombre de survies dans les lots de 10 animaux chaque, ayant reçu le produit seul.

V + P, nombre de survies dans les lots de 10 animaux chaque, ayant reçu à la fois le produit et le virus.

Conclusion. — Il a ainsi été montré que certaines N.N'-diarylthiourées et 1-acyl-4-arylthiosemicarbazides possèdent une activité chimiothérapeutique

(1) N. P. Buu-Hoï, N. Dat Xuong et N. H. Nam, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 295.

significative contre le virus de l'influenza chez la Souris. Au point de vue quantitatif, cette activité ne semble pas aller de pair avec le pouvoir tuberculostatique : en effet, un composé tel que le 4-chloro-4'-fluorothiocarbanilide est peu tuberculostatique mais nettement actif dans le présent test; c'est l'inverse dans le cas du 4.4'-di-*n*-butoxythiocarbanilide. Il faut toutefois noter que, parmi les composés non soufrés que nous avons essayés, l'isonicotinoylhydrazone du *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, très fortement tuberculostatique, possède également une certaine activité antivirale.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. **Gabriel Bertrand**, au nom de la Section de Chimie et conformément au vœu du Comité National de la Chimie, propose à l'Académie de constituer ainsi qu'il suit les délégations de la France aux Assemblées générales que tiendront trois Sections de l'**Union internationale de Chimie pure et appliquée** :

1° Réunion de la Section de Chimie inorganique, du 3 au 5 septembre 1954, à Münster : MM. **Georges Chaudron**, Chef de la délégation, **Jacques Bénard**, **André Boullé**, **André Chrétien**, Mlle **Marie-Louise Delwaulle**, Mme **Daniel Dominé-Bergès**, MM. **Maurice Dodero**, **Jean-Pierre Ebel**, **Jean Flahaut**, **Fernand Gallais**, **Henri Guérin**, **Robert Jarry**, **André Michel**, **Gérard Montel**, **René Pâris**, **Émile Rinck**, **Robert Wallaeys**.

2° Réunion de la Section de Chimie organique, du 4 au 11 septembre 1954, à Eastbourne : MM. **Georges Kersaint**, **Noël Lozac'h**.

3° Réunion de la Section de Chimie physique, du 27 septembre au 3 octobre 1954, à Milan et Turin : MM. **Georges Champetier**, Chef de la délégation, **Maurice Letort**, **Henri Benoit**, Mlle **Madeleine Champagne**, MM. **Adolphe Chapiro**, **Pierre Clément**, **Pierre Daune**, **Maurice Fluchaire**, **Armand Gross**, **Michel Jobard**, **André Kepes**, **Michel Magat**, **Jean Phélisse**, **Pierre Piganiol**, **Paul Remp**, **Charles Sadron**, **Jacques Vallet**.

M. **Albert Pérard** soumet à l'Académie qui les approuve les observations suivantes concernant les symboles d'unités.

A. Symboles obligatoires. — *Principes.* — Les symboles des unités sont exprimés en caractères romains, en général minuscules; toutefois, si les symboles sont dérivés de noms propres, les caractères romains majuscules sont utilisés.

Ces symboles ne sont pas suivis d'un point.

Mètre................	m	Ampère..............	A
Mètre carré...........	m^2	Volt.................	V
Mètre cube...........	m^3	Watt.................	W
Micron...............	μ	Ohm.................	Ω
Gramme..............	g	Coulomb.............	C
Tonne................	t	Farad................	F
Litre.................	l	Henry................	H
Seconde (temps).......	s	Hertz.................	Hz
Heure................	h	Poise.................	P
Erg..................	erg	Candela..............	cd
Dyne.................	dyn	Lux..................	lx
Newton..............	N	Lumen...............	lm
Degré Celsius.........	°C	Stilb.................	sb
Degré absolu..........	°K		
Calorie (*)...........	cal		
Bar..................	bar		

(*) Il s'agit ici de ce qu'on appelait précédemment la petite « calorie » ou « Calorie-gramme ». La « grande calorie » doit maintenant être appelée « kilo-calorie ».

(*Neuvième Conférence Générale des Poids et Mesures*, 1948, p. 70).

Joule................	J	Stéradian.............	sr

(*Comité International des Poids et Mesures*, 1950, P. V., p. 77.)

B. SYMBOLES D'UNITÉS N'AYANT PAS FAIT L'OBJET D'UNE DÉCISION INTERNATIONALE. — *Universellement acceptés :*

Degré (angle).......	°
Minute d'angle......	′
Seconde d'angle.....	″
Gal................	Gal

Encore sujets à discussion :

Jour...............	La majorité des pays étrangers veulent du latin « dies ».	d
	La loi française indique	j
	Mais il semble qu'en France, on soit prêt à se ralier à	d
Minute (de temps)...	S'il n'y a pas d'ambiguïté possible, l'accord est fait sur	m
	S'il y a ambiguïté certains pays voudraient	min
	En France on préconise (loi française)	mn
Angle droit.........	Une majorité des pays étrangers propose	∟
	La loi française porte	D
Radian.............	Certains pays étrangers voudraient	rad
	En France, on maintient	rd
Grade..............	Plusieurs pays étrangers voudraient un g en haut pour éviter la confusion avec l'unité anglaise de masse, le grain.	
	En France, en raison de la confusion à craindre avec gramme, on maintient.................... gr [sur la ligne] (loi française).	

Loi française :

Are................	a
Hectare............	ha
Stère..............	st

A. F. N. O. R. (*Association française de Normalisation*) :

Franc..............	F (Les symboles des unités ne prennent pas la marque du pluriel).

U. I. P. P. A (*Union Internationale de Physique pure et appliquée*) :

Œrsted............	Oe
Gauss..............	G ou Gs (A. F. N. O. R.)
Maxwell............	Mx
Nit................	nt

C. Unités composées. — *Produit.* — Lorsqu'une grandeur est le produit de plusieurs autres, le symbole de son unité est figuré par le produit des symboles des unités composantes. Ce produit est indiqué, en principe, par le signe convenable de la multiplication, généralement (.).

Exemple : Pour la résistivité Ω.cm qui s'énonce ohm.centimètre.

Cependant, on peut supprimer le signe (.) en accolant simplement les symboles successifs, lorsqu'aucune confusion ne peut en résulter.

Exemple kWh (kilowattheure), kVA, Ah.

Quotient. — Lorsqu'une grandeur est le quotient de deux autres, son unité est figurée par le quotient des symboles des unités correspondantes, ce quotient étant indiqué par un des signes usuels de la division (/) (—). On peut encore faire usage des exposants négatifs (naturellement avec le signe de la multiplication).

Exemple pour une vitesse km/h ou $\frac{\mathrm{km}}{\mathrm{h}}$ ou $\mathrm{km.h^{-1}}$, qui s'énonce « kilomètre à l'heure » ou « kilomètre par heure ». Il serait tout à fait défectueux de dire : « kilomètre.heure ».

Ne *pas* écrire : km.h ni kmh ni km-h.

De même, pour une vitesse de rotation, il ne faut pas écrire comme on le voit souvent, « tour-minute ». Il faut « tour *à la* minute » ou « tour *par* minute ».

Recommandation. — Si l'on est obligé d'employer des unités britanniques, il ne faut pas les traduire en français.

Exemple : il faut écrire :

	inch	*foot*	*ton*
et non			
	pouce	pied	tonne

D. NUMÉRATION. — *Manière d'écrire les nombres.* — Dans les nombres, la virgule (usage français) ou le point (usage britannique) sont utilisés seulement pour séparer la partie entière des nombres de leur partie décimale. Pour faciliter la lecture, les nombres peuvent être partagés en tranches de trois chiffres (à partir de la virgule, et tant à droite qu'à gauche de cette virgule), ces tranches ne sont jamais séparées par des points ni par des virgules.

Les unités ou symboles d'unités peuvent être écrits, soit en petits caractères *au-dessus* de la virgule, soit de préférence sur la ligne, après le nombre tout entier.

Exemple : on peut écrire $23^{m}{,}45$ ou 23,45 m. On ne doit pas écrire 23 m, 45.

Exceptionnellement, les financiers ont pris l'habitude acceptable d'écrire le symbole du franc avant le nombre. Exemple : F 2345.

La virgule est réservée à la division décimale. Elle ne doit pas être employée dans la division sexagésimale des heures ou des degrés.

Très grands nombres. — La Neuvième Conférence générale des Poids et Mesures a conseillé, pour les très grands nombres, l'emploi de la règle dite (N) *pour les pays européens.*

Dans la règle (N), on a les équivalences :

10^{6} million	10^{24} quatrillion
10^{12} billion	10^{30} quintillion
10^{18} trillion	10^{36} sextillion

Cette règle peut être symbolisée par la formule :

$$10^{6N} = (N) \text{ illion}.$$

Les États-Unis d'Amérique ont jusqu'ici conservé l'usage d'une règle différente, dite $(n-1)$, symbolisée par la formule

$$10^{3n} = (n-1) \text{ illion}.$$

Multiples et sous-multiples décimaux les plus usités.

Facteur.	Préfixe.	Symbole (à mettre avant celui de l'unité).	Facteur.	Préfixe.	Symbole (à mettre avant celui de l'unité).
10^{12}......	téra (*)	T (*)	10^{-1}.......	deci	d
10^{9}.......	giga (*)	G (*)	10^{-2}.......	centi	c
10^{6}.......	méga	M	10^{-3}.......	milli	m
10^{3}.......	kilo	k	10^{-6}.......	micro	μ
10^{2}.......	hecto	h	10^{-9}.......	nano (*)	n (*)
10^{1}.......	déca	da	10^{-12}......	pico (*)	p (*)

(*) Ces préfixes, adoptés par les électrotechniciens et par la plupart des réglementations étrangères, ne sont pas encore admis officiellement en France.

La séance est levée à 16 h 20 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 17 mai 1954.)

Note présentée le même jour, de MM. *Yves-René Naves* et *Jean Lecomte*, Sur les spectres d'absorption infrarouge de l'isomenthone et de la menthone (*cis* et *trans* paramenthone-3) :

Page 1989, 5[e], 8[e] et 11[e] lignes en remontant, *au lieu de* paramenthone-3, *lire* paramenthanone-3.

(*Comptes rendus* du 3 mai 1954.)

Note présentée le même jour, de M. *André Marais*, Traînage de diffusion dans les champs alternatifs faibles. Validité de la loi de Rayleigh :

Page 1784, 9[e] ligne, *au lieu de* avec $x_1^2 = \pi^2 d^2 \sigma a_2 f$, *lire* avec $x_1^2 = \pi^2 d^2 \sigma_a f$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

DES PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1953.

L'Académie des sciences exprime ses remercîments aux Établissements qui lui ont envoyé leurs Publications.

La cote qui suit le titre de chaque périodique est celle de l'*Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris* ([1]); les cotes du supplément I de cet inventaire portent un indice en chiffres, celles du supplément II, un indice en lettres.

Le titre des périodiques nouvellement créés est inscrit en caractères gras.

Publications des Institutions internationales

— Association internationale de Cinéma scientifique. Comité permanent du film de recherches : *Le film de recherches* (Göttingen).
— Centre international de l'enfance : *Courrier* (Paris).
— Centre international de synthèse : *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications* (Paris).
— Commission permanente des Congrès séricicoles internationaux : *Revue du ver à soie* (Alès).
— Congrès géologique international (Alger) : **Livrets-guides des excursions au Maroc.**
— Conseil international des Unions scientifiques : *Quarterly Bulletin of information* (Paris); *Report of Proceedings* (Cambridge).
— Id. Commission d'océanographie : **Deep-Sea Research** (London).
— Institut international de Statistique (28e session. Rome) : *Bulletin d'information; Report.*
— Organisation des Nations Unies : *La Cartographie mondiale* (New York).
— Organisation des nations unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO) : *Le Courrier* (Paris).
— Organisation météorologique mondiale. Commission d'aérologie. Groupe de travail de météorologie radioélectrique : *Acte final de la réunion de Zurich.*
— Union astronomique internationale : *Quarterly Bulletin on Solar activity* (Zurich).
— Union géodésique et géophysique internationale : *Bulletin d'information.*
— Id. Association de météorologie : *Procès-verbaux des séances* (*Actes de l'association*), U 35^A.

([1]) Paris, Masson, 1924-1925; 4 fasc. et 2 suppléments (1929-1939), 23cm.

— Id. Association de séismologie et de physique de l'intérieur de la terre : *Comptes rendus des séances de la IXe Conférence.*
— Id. Association de volcanologie : *Bulletin volcanologique* (Napoli), B 2542².
— Id. Association internationale de géodésie : *Travaux* (Paris).
— Id. Bureau central séismologique international : *Travaux scientifiques* (Strasbourg).
— Union internationale des sciences biologiques : [*Publications*] (*Série* B, *Colloques*).
— Union internationale d'histoire des sciences : *Archives internationales d'histoire des sciences* (Paris).
— Union internationale pour la protection de la nature : *Procès-verbaux et Comptes rendus de l'Assemblée générale; Bulletin d'information* (Bruxelles).

EUROPE.

France.

ANGERS. — Facultés catholiques de l'Ouest : *Bulletin trimestriel.*
AUTUN. — Société éduenne des lettres, sciences et arts et Société d'histoire naturelle ; *L'Eduen.*
BESANÇON. — *Annales françaises de chronométrie*, A 1096^A.
CHERBOURG. — Société nationale des sciences naturelles et mathématiques : *Mémoires*, M 521.
LE HOUGA. — Observatoire : *Publications.*
LE MANS. — Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe : *Bulletin*, B 1735.
LYON. — *Encyclopédie vétérinaire périodique.*
MARSEILLE. — Faculté des sciences : *Annales*, A 310.
— Musée colonial : *Annales*, A 865.
MULHOUSE. — Société industrielle : *Bulletin trimestriel*, B 1634.
NANCY. — École nationale des eaux et forêts et Stations de recherches et expériences forestières : *Annales*, A 854¹.
NOGENT-SUR-MARNE. — Ministère de la France d'Outre-Mer. Direction de l'agriculture, de l'élevage et des forêts : *L'agronomie tropicale; Bulletin agronomique* (*Annales du centre de recherches agronomiques de Bambey au Sénégal*).
PARIS. — Académie d'agriculture de France : *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, B 1861.
— Académie de médecine : *Bulletin*, B 894; *Règlement et personnel*, R 305.
— Académie de pharmacie : *Annales pharmaceutiques françaises.*
— Académie des sciences : *Annuaire*, I 235; *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, C 758.
— Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures : *Annuaire*, A 1280.
— Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique : *Annuaire*: A 1282¹.
— Association amicale de secours des anciens élèves de l'École normale supérieure : [*Annuaire*], A 2386.
— Association amicale des élèves de l'École nationale supérieure des mines : *Annuaire*, A 1281.
— Association amicale des ingénieurs anciens élèves de l'École nationale des ponts et chaussées : *Annuaire*, A 2377¹.

PARIS. — Association des anciens élèves de l'École nationale supérieure de chimie : *Annuaire*.
— Association des chimistes, agriculture et industrie : *Industries agricoles et alimentaires*.
— Association française pour l'avancement des sciences : Voir *Revue générale des sciences pures et appliquées*.
— Association générale des syndicats pharmaceutiques : *Annuaire général de la pharmacie française*, A 2420A.
— Bureau des Longitudes : *Annuaire*, A 1370; *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs*, C 921; *Éphémérides nautiques ou extraits de la Connaissance des temps*, C 921.
— Bureau d'études géologiques et minières coloniales : *La chronique des mines coloniales*, C 378A.
— Centre d'information cuivre, laitons, alliages : *Cuivre, laitons, alliages*.
— Centre d'information du nickel : *Revue du nickel*, R 1293A.
— Centre national de la Recherche scientifique : *Colloques internationaux*.
— Id. Centre de documentation : *Bulletin analytique*.
— Collège de France : *Annuaire*, A 1499.
— Comité électrotechnique français et Union technique des syndicats de l'électricité : *Revue générale de l'Électricité*, L 183.
— Compagnie des lampes : *Mazda contact*.
— École normale supérieure : *Annales*, A 1120.
— Institut d'astrophysique : *Contributions*.
— Institut de recherches du coton et des textiles exotiques : *Coton et fibres tropicales*.
— Institut géographique national : *Catalogue des cartes en service*.
— Institut Henri Poincaré : *Annales*, A 870A.
— Institut national de la recherche agronomique : *Annales* (Série A : *Annales agronomiques*, A 809; Série B : *Annales de l'amélioration des plantes*; Série C : *Annales des épiphyties*, A 1090; Série D : *Annales de zootechnie;* Série E : *Annales de technologie agricole*).
— Institut national de la statistique et des études économiques pour la Métropole et la France d'Outre-Mer : *Annuaire statistique*.
— Institut océanographique : *Annales*, A 873.
— Institut Pasteur : *Annales*, A 874.
— Institut universitaire roumain Charles Ier : *Bulletin scientifique roumain*.
— Laboratoire national de radioélectricité : *Notes préliminaires*.
— Ligue française contre le cancer : *La lutte contre le cancer*, L 185.
— Météorologie nationale : *Bulletin annuel de l'Établissement central de la météorologie*.
— Ministère de la France d'Outre-Mer. Direction de l'agriculture, de l'élevage et des forêts : Voir NOGENT-SUR-MARNE.
— Id. Office de la recherche scientifique Outre-Mer : *Courrier des chercheurs*.
— Ministère de l'Éducation Nationale : *Bulletin officiel de l'Éducation nationale; L'Éducation nationale*.
— Ministère des Finances : *Statistiques et études financières*.
— Muséum national d'histoire naturelle : *Mémoires*.
— Observatoire de Paris : *Bulletin astronomique*, B 854.
— Palais de la Découverte : *Conférences*.
— Presses universitaires de France : *Bulletin trimestriel : Moisson de l'esprit*.
— Service de santé de l'air : *La médecine aéronautique*

PARIS. — Service historique de l'État-major de la marine : *La revue maritime*, R 1025.
— Service hydrographique de la marine : *Avis aux navigateurs*, A 2647.
— Société astronomique de France : *L'Astronomie*, A 2471.
— Société botanique de France : *Liste des membres.*
— Société chimique de France : *Mémorial et annuaire*, S 413.
— Société de biologie : *Comptes rendus des séances*, C 675.
— Société de chimie industrielle : *Chimie et Industrie*, C 342.
— Société de chimie physique : *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique*, J 368.
— Société de géographie : *Annales de géographie*, A 837.
— Société d'encouragement pour l'industrie nationale : *Comptes rendus et conférences.*
— Société de pathologie exotique et de ses filiales : *Bulletin*, B 1488.
— Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers : *Arts et métiers*, A 1400 et B 2506.
— Société des ingénieurs civils de France : *Annuaire*, A 1403; *Bulletin*, B 1537; *Mémoires*, M 583.
— Société du Journal de la marine marchande : *Navires, ports et chantiers.*
— Société entomologique de France : *Liste des membres.*
— Société française de photographie et de cinématographie : *Bulletin*, B 1608.
— Société française des constructions Babcock et Wilcox : *Bulletin technique*, B 2501[1A].
— Socété française des électriciens : *Annuaire* A 1412; *Bulletin* B 1644.
— Société géologique de France : *Bulletin*, B 1619; *Compte rendu sommaire des séances*, C 767; *Liste des membres; Mémoires*, M 535.
— Société mathématique de France : *Bulletin*, B 1658.
— Société zoologique de France : *Listes des membres.*
— Union sociale d'ingénieurs catholiques : *Écho* (*Responsables*), E 18.
— Union technique des syndicats de l'électricité : Voir Comité électrotechnique français et Union technique des syndicats de l'électricité.
— *Annales de chimie*, A 832.
— *Annales de physique*, A 832.
— *Annales des ponts et chaussées*, A 1473.
— *Anthropologie* (*L'*), M 129.
— *Archives de zoologie expérimentale et générale*, A 2418.
— *Bulletin des sciences mathématiques*, B 1843.
— *Encyclopédie mensuelle d'Outre-Mer.*
— *Laboratoires* (*Laboratories*),
— *La libre santé.*
— *Mémorial de l'artillerie française*, M 677 *bis.*
— *Nature* (*La*), N 52.
— *Progrès médical* (*Le*), P 684.
— *Revue générale des sciences pures et appliquées et Bulletin de l'Association française pour l'avancement des sciences*, R 1362.
— *Sciences et avenir.*
— *Tables des constantes et données numériques*, T 18.
— *Technique* (*La*) *moderne*, T 50.

STRASBOURG. — Université. Faculté des sciences : *Annales de l'Institut de physique du globe.*
— Id. Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine : *Mémoires*, A 63.

TOULON. — Académie du Var : *Bulletin*, B 2526.

Allemagne.

BAD KISSINGEN. — Deutscher Wetterdienst in der U. S. Zone. Zentralamt : *Monatlicher Witterungsberichte.*

BERLIN. — Botanische Garten und Museum : **Mitteilungen;** *Notizblatt*, N 263.

— Deutsche Akademie der Wissenschaften. Forschungs-Instituts für Mathematik : *Mathematische Nachrichten.*

— Id. Klasse für Mathematik und allgemeine Naturwissenschaften : *Abhandlungen*, M 944; *Sitzungsberichte*, B 192.

— *Zentralblatt für Mathematik*, C 167^A.

BONN. — Natürhistorische Verein der Rheinlande und Westfalen : *Verhandlungen* (*Decheniana*), V 89.

DUSSELDORF. — Landes Nordrhein-Westfalen : **Arbeitsgemeinschaft für Forschung.**

FRANKFÜRT A/MAIN. — Institut für angewandte Geodäsie: *Veröffentlichungen.*

GÖTTINGEN. — Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-physikalische Klasse : *Nachrichten*, N 5.

GREIFSWALD. — Universität. Mathematisch-natürwissenschaftliche Reihe : **Wissenschaftliche Zeitschrift der Universität Greifswald.**

HALLE A/SALLE. — Deutsche Akademie der Natürforscher (Leopoldina) : *Nova acta leopoldina*, M 945.

— Martin Lüther Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift.* (*Math.-natürwissenschaftliche Reihe*).

HEIDELBERG. — Astronomische Rechen-Institut : *Astronomischer Jahresbericht.*

LEIPZIG. — Karl Marx Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Math.-natürwissenschaftliche Reihe*).

MAINZ. — Akademie der Wissenschaften und der Literatur : *Abhandlungen der mathematisch-natürwissenschaftlichen Klasse.*

MÜNCHEN. — Bayerische Akademie der Wissenschaften : *Festrede; Jahrbuch*, J 28.

— Id. Math.-natürwissenschaftliche Klasse : *Sitzungsberichte.*

— Institut polytechnique ukrainien : *Rapports scientifiques* (*Naukovy biouleteni*).

POTSDAM. — Geophysikalicher Institüt : *Abhandlungen; Erdmagnetische Jahrbuch.*

— Meteorologische und hydrologische Dienst der deutschen demokratischer Republik : *Ergebnisse der Beobachtungen am Adolf-Schmidt Observatorium für Erdmagnetismus in Niemegk.*

Autriche.

WIEN. — Österreiche Akademie der Wissenschaften : *Almanach*, A 427.

— Id. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse : *Anzeiger*, A 1930; *Denkschriften* (*Abhandlung*), D 38; *Sitzungsberichte*, S 358.

Belgique.

BRUXELLES. — Académie royale de Belgique. Classe des sciences : *Bulletin*, B 895; *Mémoires*, M 450.
— Académie royale de médecine de Belgique : *Bulletin*, B 899.
— Institut des Parcs nationaux du Congo belge : *Exploration du Parc national Albert; de l'Upemba.*
— Institut royal colonial belge : *Bulletin des séances*, I 263^A.
— Id. Section des sciences techniques : *Mémoires.*
— Institut royal des sciences naturelles de Belgique : *Bulletin*, B 2016; *Mémoires*, M 676.
— Jardin botanique de l'État : *Bulletin*, B 1995; *Flore générale de Belgique.*
— Ministère des Colonies. Commission de géologie : *Esquisse tectonique du Congo belge et du Ruanda-Urundi.*
— Société belge de géologie : *Bulletin*, B 1178.
— Société royale zoologique : *Annales*, A 988.

GAND. — *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie*, A 2139.

LIÉGE. — Société géologique de Belgique : *Annales*, M 534 (*Bulletin*).
— Société royale des sciences : *Bulletin*, B 1738^A; *Mémoires*, M 557.
— Université. Institut de Botanique : *Archives*, A 2116.

LOUVAIN. — Société scientifique de Bruxelles : *Annales*, A 1101; *Revue des questions scientifiques*, R 1252.

TERVUREN. — Musée royal du Congo belge : *Bibliographie géologique du Congo Belge et du Ruanda-Urundi.*

UCCLE. — Observatoire royal de Belgique : *Annales*, A 884; *Annuaire*, A 1315; *Bulletin astronomique*, B 852^A; *Communications.*

Bulgarie.

SOFIA. — Académie bulgare des sciences : *Comptes rendus* (*Dokladi*) (*sciences mathématiques et naturelles*); *Izvestia.*
— Id. Biblioteka : *Katalog na isdaniata na ban.*
— Id. Institut mathématique : **Izvestia na mathematitcheskia Institut.**

Danemark.

KOBENHAVN (COPENHAGUE.) — Danske meteorologiske Institut : *Communications magnétiques.*
— Geodaetisk Institut : *Bulletin of the seismological station*, S 2403^1B; *Meddelelse*, G 219^B; *Skrifter* (*Mémoires*).
— Kgl. Danske Videnskabernes-Selskabs (Académie royale des sciences et des lettres) : *Biologiske meddelelser*, D 13 et K 58^1; *Matematisk-fysiske meddelelser*, K 59; *Oversigt over selskabets virksomhed* (*Annuaire*), O 279.
— **Mathematica scandinavica.**

Espagne.

BARCELONE. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Instituto botanico : *Collectanea botanica.*

— Real Academia de ciencias y artes : *Memorias*, M 693; *Nomina del personal academico*

— Universidade. Seminario matematico : **Collectanea mathematica.**

GRANADA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto nacional de parasitologia : *Revista iberica de parasitologia.*

MADRID. — Consejo superior de investigaciones cientificas : Biblioteca general. *Boletin semestral.*

— Id. Patronato « Alfonso el Sabio ». Instituto de investigaciones geologicas « Lucas Mallada » : *Estudios geologicos.*

— Id. Instituto « Jorge Juan » de matematica y Real Sociedad matematica española : *Gaceta matematica; Revista matematica hispano-americana.*

— Id. Instituto nacional de geofisica : *Revista de geofisica.*

— Voir Real Sociedad española de fisica y quìmica.

— Id. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botanico « Antonio Cavanilles » : *Anales* (*Anales del Jardin botanico de Madrid*).

— Id. Instituto de edafologia y fisiologia vegetal : *Anales de edafologia y fisiologia vegetal.*

— Id. Instituto « Jaime Ferran » de microbiologia : *Microbiologia española.*

— Id. Instituto « Jose Celestino Mutis » : *Farmacognosia.*

— Id. Id. Laboratorio de citogenetica : *Genetica iberica.*

— Id. Patronato « Diego Saavedra Fajardi ». Instituto de estudios africanos : *Archivos.*

— Id. Instituto « Juan Sebastian Elcano » : *Estudios geograficos.*

— Id. Instituto « Nicolas Antonio » : *Bibliotheca hispana.*

— Id. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica : *Revista de ciencias aplicada.*

— Id. Instituto del hiero y del àcero : *Revista del hiero y del acero.*

— Id. Instituto nacional de racionalizacion del trabajo : *Revista* :

— Id. Instituto tecnico de la construccion y del cemento : *Informes de la construccion.*

— Id. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta » : *Boletin de la Real Sociedad española de historia natural*, A 691.

— Id. Instituto de medicina experimental : *Archivos de medicina experimental.*

— Id. Instituto español de entomologia : *Eos, revista española de entomologia.*

— Id. Id. Sociedad oftalmologica hispano-americana : *Archivos.*

— Observatorio astronomico : *Anuario*, A 1908; *Boletin astronomico.*

— Real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Memorias*, M 692 et 690^A; *Revista*, R 755.

— Real Sociedad española de fisica y quimica : *Anales* (A : *Instituto de fisica*; B : *Instituto de quimica*), A 689.

— Real Sociedad española de historia natural : Voir Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta ».

— Universidad : *Discurso correspondiente a la apertura del curso academico* (*Facultad de farmacia*).

MADRID. — Id. Biblioteca universitaria : *Memoria.*
SAN FERNANDO (CADIZ). — Instituto y Observatorio de marina : *Almanaque nautico*, A 555.
ZARAGOZA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Juan de la Cierva Codorniu ». Instituto del combustible : *Combustibles.*
— *Universidad*, U 104^A.

Finlande.

HELSINKI. — Astronomical Observatory : [*Publications*].
— Geofysiikan Leura (Geophysical Society of Finland) : *Geophysica.*
— Geologinen Tutkimuslaitos : *Bulletin de la Commission géologique de Finlande*, B 1093 *bis*; *Geological map of Finland.*
— Societas geographica fenniae : *Fennia*, F 32.
— Societas scientarium fennica (Finska Vetenskaps Societeten) : *Bidrag till Kännedom af Finlands natur och Folk*, B 318; *Commentationes physico-mathematicae*, C 573 *bis.*
— Suomalaisen Tiedeakatemia (Academia scientiarum fennica) : *Annales (Toimituksia)*, S 750; *F. F. Communications; Sitzungsberichte der finnischen Akademie der Wissenschaften (Proceedings)*, S 352.
— University. Institute of meteorology : *Papers (Mitteilungen)*, M 1053^B.

Grande-Bretagne.

CAMBRIDGE. — Observatories : *Contributions; Reprints.*
— Philosophical Society : *Biological Reviews*, P. 536[1]; *Proceedings*, P 536.
— University : *Report of the observatories syndicate*, C 48.
EDINBURGH. — Royal Society : *Proceedings*, P 602; *Year Book.*
GLASGOW. — Royal philosophical Society : *Proceedings*, P 589.
GREENWICH. — Royal Observatory : *Observations made at the Royal Observatory*, A 2460; *Observations of colour temperatures of stars; Report of the Astronomer Royal to the Board of visitors*, R 429.
— Voir CAPE OF GOOD HOPE.
HARPENDEN. — Rothamsted experimental Station : *Report*, B 507^1A; [*Reprints*].
LONDON. — British aluminium Company : *Light metals Bulletin.*
— British interplanetary Society : *Journal; List of members.*
— Chemical Society : *Journal*, M 601.
— Discovery Investigations : *Discovery Reports*, D 222^A.
— Geological Society : *Abstracts of the Proceedings; Quarterly Journal*, Q 11.
— Institution of electrical Engineers : *Science abstracts* (A : *Physics;* B : *Electrical Engineers*), S 180.
— Institution of mechanical Engineers : *Proceedings (Applied mechanics; Hydraulics)*, P 560.
— Id. Automobile division : *Proceedings.*
— Linnean Society : *Journal (Zoology)*, J 838; *Proceedings*, P 565.
— Mathematical Society : *Proceedings*, P 569.

LONDON. — Meteorological Office : *Annual Report of the Director*, M 779[E]; *Geophysical Memoirs*, M 783; *Meteorological extracts from the annual Reports of British Colonies (Meteorological observations)*; *Monthly Weather Report*, M 781 ; *Notes on meteorological observations made in British Colonies and Protectorates; Professional Notes*, M 784.
— Ministry of Supply : *Index aeronauticus.*
— Ray Society : [*Publications*].
— Royal astronomical Society : *Monthly Notices*, M 1256.
— Royal geographical Society : *Geographical Journal*, C 231.
— Royal Institution of Great Britain : *Proceedings*, N 258; *Records*, R 196[1].
— Royal Society : *Notes and Records; Obituary Notices of Fellows*, O 0[1]; *Philosophical Transactions*, P 225; *Proceedings*, A 72; *Year Book*, Y 20.
— Royal Society of medicine : *Proceedings*, P 603.
— Science Museum Library : *List of accessions to the Library*, S 207 *bis*[A].
— Stationary Office : *The nautical Almanac and astronomical Ephemeris*, N 73.
— *Electrical Review*, T 76.
— *Endeavour*,
— *Nature*, N 51.
— *Vacuum.*

LONG ASHTON (BRISTOL). — Agricultural and horticultural Research Station (The National fruit and cider Institute) : *The annual Report.*

MANCHESTER. — British Engine : *Technical Report.*
— Literary and philosophical Society : *Memoirs and Proceedings*, M 627.

OXFORD. — *Oxford economic papers.*

RAINHAM. — *Murex Review.*

SOUTHPORT. — Auxiliary Observatory (The Fernley Observatory) : *Annual Report and results of meteorological observations*, B 671.

TEDDINGTON. — National physical Laboratory : *Notes on applied science; Report of the year*, N 26.

WORMLEY. — National oceanographic Council : *Annual Report.*

Grèce.

ATHÈNES. — Académie d'Athènes : *Praktika*, P 398[2].
— National Observatory : *Bulletin of the astronomical Institute.*

Hongrie.

BUDAPEST. — Magyar Tudomanyos Akademia (Academie scientiarum hungaricæ); *Acta agronomica; Acta biologica; Acta chimica;* Acta geologica; *Acta mathematica; Acta medica; Acta morphologica; Acta physica; Acta physiologica : Acta technica; Acta veterinaria.*
— National technical Library : *Hungarian technical abstracts*,

SZEGED. — Université. Institut Bolyaia : *Acta scientiarum mathematicarum*, A 125[A].

Irlande.

DUBLIN. — Royal Dublin Society : *The economic Proceedings*, E 113; *The scientific Proceedings*, J 845.

— Royal Irish Academy : *Proceedings*, P 600.

Italie.

BOLOGNE. — Osservatorio astronomico universitario : *Pubblicazioni*, P 784 *bis*.

— *Tecnica bollettino internazionale delle opere scientifiche.*

CATANIA. — Osservatorio astrofisico : *Annuario*, R 175[1]; *Contributi.*

CITTA DEL VATICANO. — Specola astronomica Vaticana : *Carta fotografica del cielo; Miscellanea astronomica*, S 550; *Ricerche astronomiche.*

— Id. Laboratorio astrofisico : *Ricerche spettroscopiche.*

FIRENZE. — Istituto geografico militare : *Bollettino di geodesie e scienze affini; l'Universo*, U 202.

MILANO. — Istituto lombardo di scienze e lettere : *Rendiconti*, R 175.

— Osservatorio astronomico di Brera : *Osservazioni meteorologiche*, O 216; *Pubblicazioni*, P 781.

— Societa lombardo di scienze mediche e biologiche : *Atti*, A 2567 et A 2566[A].

MODENA. — Université. Observatoire géophysique : *Pubblicazioni*, P 783.

NAPOLI.— Societa di scienze, lettere ed arti (Societa Reale) : *Rendiconti dell'Accademia delle scienze fisiche e matematiche*, R 332.

— Societa italiana di biologia sperimentale : *Bollettino*, 618[1].

PADOVA. — Universita : *Rendiconti del Seminario matematico*, R 329[B].

PALERMO. — Circolo matematico : *Rendiconti*, R 329.

PISE. — Universita. Facolta d'Ingegneria : *Pubblicazioni*, R 177 *bis*[1].

ROMA. — Accademia nazionale dei Lincei : *Annuario*, A 1851; *Atti*, A 2546 (*Memorie; Rendiconti*).

— Accademia nazionale dei XL : *Rendiconti.*

— Consiglio nazionale delle Ricerche : *La Ricerca scientifica*, B 567[A].

— Istituto superiore di Sanita : *Rendiconti.*

— Ministero dell' agricoltura e delle foreste. Direzione generale della produzion agricola; *Annali della sperimentazione agraria*, A 1448[A].

— *Ingegneria e filosofia scientifica nuova.*

TORINO. — Accademia delle scienze : *Atti*, A 2547.

TRIESTE. — Istituto talassografico : *Pubblicazioni.*

— Osservatorio geofisico : *Bollettino sismico; Pubblicazioni.*

VENEZIA. — Istituto veneto di scienze, lettere ed arti : *Atti*, A 2571.

Luxembourg.

LUXEMBOURG. — Institut grand-ducal. Section des sciences naturelles, physiques et mathématiques : *Archives*, S 484.

Monaco.

MONACO. — Institut océanographique : *Bulletin*, B 2015.
— Les amis du musée océanographique : *Bulletin trimestriel.*

Norvège.

BERGEN. — Kommandør Chr. Christensens hvalfangstmuseum i sandefjord : *Publikasjon* (*Scientific Results of the « Brategg » Expedition* 1947-1948).
— Norske Institutt for kosmisk fysikk : *Publikasjoner*, P 882A.
— Université : *Årbok* (**Medisinsk rekke**); *Årsmelding.*

OSLO. — Norsk polarinstitutt : *Skrifter.*
— Norske meteorologiske Institutt : *Norsk meteorologisk Årbok*, N 214.
— Norske videnskaps-Akademi : *Avhandlinger* (*I. math. naturw. Klasse*); A 2642 *bis*[3]; *Geofysiske Publikasjoner*, G 221 *bis.*

TROMSØ. — Museum : **Acta borealia**; *Årshefter*, T 525; *Generalregister.*
— Id. Zoological Department : **Astarte.**

Pays-Bas.

AMSTERDAM. — Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen : *Jaarboek; Mededelingen; Proceedings* K 81; *Verhandelingen*, V 25.
— Wiskundig Genootschap : *Nieuw archief voor Wiskunde; Wiskundige opgaven met de oplossingen*,
— *Excerpta medica* (*Section* XVI : *Cancer*).
— *Physica* (*Série* IV *des Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*), P 304B.

DE BILT. — Koninklijk Nederlandsch meteorologisch Instituut : *Jaarboek*, M 816; *Mededeelingen en Verhandelingen* [*Publications*]; *Seismic Records at De Bilt*, S 272; *Upper air data.*

GRONINGEN. — Kapteyn astronomical Laboratory : *Publications.*

HAARLEM. — Société néerlandaise de zoologie : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles : Archives néerlandaises de zoologie*, A 2184B.

LEIDEN. — Sterrewacht : *Annalen*, A 784.
— University. Kamerlingh Onnes Laboratory : *Communications*, C 606.

UTRECHT. — Rijksuniversiteit : *Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium*, O 166.

Pologne.

KRAKOW (CRACOVIE). — Société géologique de Pologne : *Annales* (*Rocznik polskiego Towarzystwa geologicznego*), R 1704[2].

LUBLIN. — Polskie Towarzystwo mikrobiologow. Sekcja mikrobiologii ogolnej, rolniczej i przemyslowej. (Polish Society of microbiologist) : *Acta microbiologica polonica.*
— Université Marie Curie-Sklodowska : *Annales.*

WARSZAWA. — Académie polonaise des sciences (Polska Akademia nauk) : **Bulletin (classe III)**.
— Société botanique de Pologne : *Acta Societatis botanicorum poloniae*, A 134[1].
— Société des sciences et des lettres (Societas scientiarum Varsaviensis) (Towarzystwo naukowe Warszawkie). Classe des sciences mathématiques et physiques : *Nauka Polska*, N 71[1A]; *Prace matematyczno-fizyczne*, P 385; *Sprawozdania z posiedzen* (*Comptes rendus des séances*) (*Cl.* IV. *Biologie*), C 671.

WROCLAW. — Société des sciences et des lettres : *Comptes rendus.*
— University. Meteorological and climatological Institute and Observatory : *Daily observations in Wroclaw* (*Obserwacje dobowe we Wroclawin*).

Portugal.

COIMBRA. — Universidade. Museu e laboratorio mineralogico e geologico e centro de estudios geologicos : *Memorias e noticias; Publicaçoes.*
— Id. Observatorio astronomico : *Anaïs*, A 655[1C]; *Efemerides astronomicas*, E 303.
— *Noticias pharmaceûticas*, N 259[A].

LISBOA. — Academia das ciências : *Anuario academico*, A 78[1A]; *Biblioteca de altos estudios; Boletim*, B 387[A].
— Universidade : *Revista da Faculdade de ciências.*
— *Portugaliae mathematica.*
— *Portugaliae physica.*

PORTO. — Associacão da filosofia natural : *Boletim.*

SETUBAL. — *A prévisâo do tempo.*

Suède.

GÖTEBORG. — Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles : *Bihang*, B 330[A]; *Handlingar*, G 374; *Reports of the Swedish Depp-sea expedition* 1947-1948.

STOCKHOLM. — Fondation Nobel : *Les prix Nobel*, P. 483.
— Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens : *Arkiv för Botanik*, B 331; *Arkiv för Fysik*, B 331; *Arkiv för Geophysic*, B 331; *Arkiv för Kemi*, B 331; *Arkiv för Matematik*, B 331; *Arkiv för Mineralogi och Geologi*, B 331; *Arkiv för Zoologi*, B 331; *Arsbok*, K 67; *Handlingar*, S 775; *Skrifter naturskyddsärenden*, K 67[1].
— Observatorium : *Annaler* (*Astronomiska iakttagelser och undersökningar a Stockholms Observatorium*), A 2490.
— *Acta mathematica*, A 126.

UPPSALA. — Läkareförenings : *Förhandlingar* (*Acta Societatis medicorum upsaliensis*), U 212.
— Regiæ Societatis Scientiarum Upsaliensis (Kungl. Vetenskaps-Societeten) : *Arsbok;* A 2324; *Nova Acta*, A 125.
— Université. Meteorologiska Institutionen : *Meddelande.*
— Id. Observatoire météorologique : *Observations séismographiques*, O 81.

Suisse.

BÂLE. — Société de chimie helvétique : *Helvetica chimica acta*, H 52.
— Université. Bibliothèque : *Catalogue des écrits académiques suisses*, C 97.
— *Les cahiers Ciba.*

BERNE. — Bibliothèque nationale suisse : *Bibliographia scientiæ naturalis helvetica*, B 244[2]; *Catalogue.*

GENÈVE. — Observatoire : *Publications*, O 29.
— Société de physique et d'histoire naturelle : *Archives des sciences*, B 313; *Mémoires*, M 511.
— *Enseignement mathématique* (*L'*), E 278.
— *Journal de chimie physique.* Voir PARIS : Société de chimie physique.

LAUSANNE. — Société vaudoise des sciences naturelles : *Bulletin*, B 1862; *Mémoires*, M 558[1].

ZURICH. — Eidgenössische Sternwarte. International Astronomical Union : Voir **Publications des Institutions internationales.**
— Schweizerische meteorologische Zentralanstalt : *Annalen*, S 165.
— Société helvétique des sciences naturelles : *Memoires*, D 37 et N 109.

Tchécoslovaquie.

BRNO. — Moravskoslezské Akademie věd přirodnick : *Prace* (*Acta academiæ scientiarum naturalum Moravo Silesiacæ*), A 140[1].
— Université Masaryk. Faculté des sciences : *Publications* (*Spizy*), S 558.
— Vysokà škola žemědělskà (Faculté d'agriculture) : *Acta universitatis agriculturæ et sylviculturæ* (*Sbornik vysoké školy zemědělské v Brné*).
— Vysokà škola žvěrolékarskà (Faculté véterinaire) : *Špisy vysoké školy veterinarni.*

ONDŘEJOVĚ. — Ceskoslovenské Akademie věd. Astrofysikalni Observatoře : *Publikace.*

PRAHA. — Central mathematical Institute : *Tchekoslovaski matematitcheski Journal* (*Časopsis pro Pěstování matematiky*), C 89.
— Ceska Akademie ved a umeni (Académie tchèque des sciences et des arts); *Bulletin international*, B 2197; *Rozpravy*, R 1740.
— Ceskoslovenka Akademie ved. Astronomical Institutes of Czechoslovakia : *Bulletin.*
— Institut géophysique national tchécoslovaque : *Bulletin séismique des stations séismologiques tchécoslovaques*, B 2492[A].

Turquie.

ANKARA. — Université. Faculté des sciences : *Communications.*
— Teknik Üniversitesi : *Bülteni.*

ISTANBUL. — Université. Faculté des sciences : *Revue* (*Istanbul üniversitesi fen fakültesi mecmuasi*), I 384[B].

Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

ERIVAN. — Académie arménienne des sciences : *Soobchenia biourekanskoi Observatori.*

KARKOV. — Université. Observatoire astronomique : *Cirkular; Ouchenie zapiski* (*Travaux*).

KASAN. — Université V. I. Oulianova-Lenine. Astronomitcheskoi Observatori V. P. Engeligardta : *Ouchenie zapiski* (*Izvestia*), O 270 et I 405.

— Id. Bureau astronomique : *Astronomitcheski cirkular.*

KIEV. — Académie des sciences de l'Ukraine : *Troudi poltavskoi gravimetritcheskoi Observatori; Visnik.*

— Institut mathématique : *Oukranisky matematitcheski Journal.*

LÉNINGRAD. — Académie des sciences. Voir MOSCOU.

— Université Ydanova. Institut mathematico-mécanique. Série des sciences mathématiques : *Astronomia* (*Travaux de l'Observatoire astronomique*).

MOSCOU. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Astronomitcheski Journal*, R 1720; *Biokimia; Botanitcheski Journal; Dokladi*, C 628; *Fisiologitcheski Journal*, R 1721[A]; *Izvestia* (*Otdelenia kimitcheskik nauk, teknitcheskik nauk; Seria biologitcheskaia, fisitcheskaia, geografitcheskaia, geofizitcheskaia, geologitcheskaia, matematitcheskaia*); *Journal analititcheskoi kimi; Journal eksperimentalinoi i teoretitcheskoi fisiki; Journal fisitcheskoi kimi; Journal obtchei biologi; Journal obtchei kimi; Journal prikladnoi kimi; Journal tecknitcheskoi fisiki; Journal vischei nervnoi deiatelinosti umeni I. P. Pavlova; Kolloidniai Journal; Matematitcheski Sbornik*, R 225; *Microbiologia; Ouspeki kimi; Ouspeki sovremennoi biologi; Potchvovedenie; Priroda*, P 479[1A]; *Sovetskaia etnografia; Sovetskaia Kniga; Vestnik* (*Nouvelle;*)*; Zoologitcheski Journal*, R 1612[1].

— Id. Conseil astronomique : *Peremennie zvezdi.*

— Id. Institut d'astronomie théorique : *Astronomitcheski ejegodnik S. S. S. R.* (*Annuaire astronomique*)*; Biulleteni; Ephemeridi malik planet; Ephemeridi par tsingera; Troudi.*

— Id. Institut de mécanique : *Prikladnaia matematika i mekanika.*

— Id. Institut de physique : *Troudi institouta fysiki.*

— Id. Société panunioniste d'astronomie et géodésie : *Bioulleteni vsesoioznogo astronomo-geodesitcheskogo Obtchestva;* [*Publications*].

— Id. Société panunioniste de géographie : *Izvestia vsesoioznogo geografitcheskogo Obtchestva.*

— Id. Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski vsesoioznogo mineralogitcheskogo Obtchestva.*

— Id. Observatoire astrophysique de Crimée : *Izvestia.*

— Société mathématique : *Ouspeki matematitcheskik nauk.*

— Université M. L. Lomonosov. Institut astronomique Sternberg : [*Publications*].

ODESSA. — Odessky gosoudarstvenni Universitet imeni I. I. Metchnikov. Astronomitcheskoi Observatori : *Bulletin*; *Izvestia.*

POULKOVO. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Observatoire astronomique : *Izvestia; Troudi.*

RIGA. — Académie des sciences de Lettonie : *Latvijas psr zimatnu akademijas Vestis.*

— Id. Institut des problèmes forestiers : *Troudi Instituta lesokoziastvennik problem* (*Raksti*).

STALINGRAD. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale du Tadjikstan. Observatoire astronomique : *Bioulleteni.*

TALLINN. — Académie des sciences de l'Esthonie : *Toimetised* (*Izvestia*).

TARTU. — Académie des sciences de l'Esthonie. Observatoire astronomique de Tartu : *Publikatsioonid*, O 26.

TASHKENT. — Astronomik Observatoriasining : *Asarlari* (*Troudi*).

TBILISI (TIFLIS). — Académie des sciences de Géorgie : *Soobchenia* (*Communications*).

— Id. Institut de botanique : *Troudi*, T 440[A].

— Id. Institut de mathématiques A. M. Razmadze : *Troudi.*

— Id. Observatoire astronomique d'Abazie : *Bioulleteni.*

— Id. Obsérvatoire astrophysique : *Bioulleteni.*

VILNO. — Lietuvos TSR mokslu Akademijos : *Zinynas.*

Yougoslavie.

BEOGRAD. — Académie serbe des Sciences : *Bulletin* (*classes des sciences mathématiques et naturelles*; *techniques*), A 101[A]; *Glas* (*Comptes rendus*) (*classes des sciences mathématiques et naturelles; médicales*), G 354 *bis; Glasnik; Godichniak* (*Annuaire*), G 367; *Posebna izdania* (*Monographie*) (*Institut de géographie; de mécanique; section des sciences médicales; techniques*); *Sbornik Radova* (*Recueil de travaux*) (*Institut d'écologie et biogéographie; de géographie; de géologie; de mécanique; de nutrition; de physiologie; du développement, de génétique et de sélection*); *Spomenik* (*Archives*); *Srpski ethnografski Sbornik* (*Recueil ethnographique Serbe*), S 573.

— Id. Biliothèque centrale : *Acquisitions par échange* (*Pregled razmene*).

— Id. Institut mathématique : *Publications; Série des sciences classiques.*

— Id. Observatoire astronomique : *Bulletin.*

— Institut de recherches sur la structure de la matière : *Recueil de travaux*, puis *Bulletin of the Institute of nuclear sciences « Boris Kidrich ».*

— Société des mathématiciens et physiciens de la R. P. de Serbie : *Bulletin* (*Vesnik*).

LJUBLJANA. — Conseil des académies de la R. P. F. de Yougoslavie : **Bulletin scientifique.**

— Slovenska Akademija znanosti in umetnosti : *Biblioteka.*

— Id. Razred za matematicne, fizikalne in technicne vede (classe III) : *Dela* (*Opera*); *Razprave* (*Dissertations*).

— Id. Razredza prirodoslovne in medicinske vede (classe IV). Institut za biologico : *Dela.*

— Id. Id. Institut za geografijo : *Geogrefski zbornik.*

— *Nova proizvodnja.*

SKOPJE. — Université. Faculté de philosophie. Section des sciences naturelles : *Annuaire.*

ZAGREB. — Societas scientiarium naturalium croatica (Hrvatsko prirodoslovno drustvo) : *Arkiv za kemiju; Glasnik* (*periodicum mathematico-physicum et astronomicum*), G 359.

ASIE.

Ceylan.

COLOMBO. — National Museum : *Administration report of the Direction;* C 177[1]; *Bulletin* (*Spolia zeylanica*), S 560.

— *Ceylan Journal of Science*, C 198[1].

Indes.

AGRA. — University : *Journal of Research.*
BANGALORE. — Indian Academy of sciences : *Proceedings*, P 554[1A].
— Zoological Survey of Indian. India Museum : *Records*, R 196.
HOSHIARPUR. — East Panjab University : *Research Bulletin* (*Chemistry*, *Zoology*, *Mathematics*).
NEW-DELHI. — National Institute of science of India : *Proceedings*, P 574[A].

Indochine.

HANOÏ. — Service géologique de l'Indochine : **Archives géologiques du Cambodge, du Laos et du Viet-Nam**; *Carte géologique.*
SAÏGON. — Centre de recherches scientifiques et techniques : *Archives des recherches agronomiques au Cambodge, au Laos et au Viet-Nam.*

Iran.

TÉHÉRAN. — *Archives de l'Institut d'Hessarek* (*Institut Razi*).

Israël.

KEFAR-MALAL. — Independant biological Laboratory : *Bulletin.*

Japon.

CHIBA. — Geographical Survey Institute : *Bulletin.*
FUKUOKA. — Kyushu University : *Catalogue of Kyushu University; Reports of Research Institute for applied Mechanics.*
— Id. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 614.
— Id. Faculty of science : *Contributions from the mathematical Institute; Mémoirs.*
— Id. Id. Research Association of statistical sciences : *Bulletin of mathematical Statistics.*
— Id. Research Institute for applied mechanics : *Reports.*
HIROSHIMA. — University : *Journal of Science* (*Série A*), J 775[A].
KAGOSHIMA. — University : *Memoirs of the faculty of Fisheries.*
KAWASAKI-SHI. — Geological Survey of Japan : *Reports.*
KYOTO. — University. Abuyama seismological Observatory : *Seismological Bulletin.*
— Id. College of Science : *Memoirs*, M 615.
— Id. Disaster prevention Research Institute : *Bulletin.*
— Id. Engineering Research Institute : *Bulletin; Technical Reports.*
— Id. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 615.

KYØTO. — Id. Faculty of Science. Physical chemical Society of Japan : *The Review of physical chemistry of Japan.*

— Id. Kamigamo geophysical Observatory : *Seismological Bulletin.*

— Id. Yukawa Hall and Physical Society of Japan. Research Institute for fundamental Physics : *Progress of theoretical Physics.*

MAYEBASHI. — Gunma University. School of medicine : *The Gunma Journal of medical Sciences.*

NAGOYA. — University. Faculty of Science. Mathematical Institute : *Nagoya mathematical Journal.*

— Id. Medical School : **Nagoya medical Journal.**

OKAYAMA. — University : *Mathematical Journal.*

OSAKA. — Kinki University : *Journal of the Osaka Institute of Science and Technology.*

— University. Department of Mathematics : *Osaka mathematical Journal.*

— Id. Faculty of Engineering : *Technology Reports of the Osaka University.*

— Id. Faculty of Science : *Annual Report of scientific Works.*

— Id. Institute of Polytechnics : *Journal.*

SAPPORO. — Hokkaidô University. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 616[2].

— Id. Faculty of Science : *Journal*, J 810[1A].

— Id. Research Institute of applied Electricity : *Monograph Series.*

SENDAI. — Tohoku University. Biological Institute. Hakkoda botanical Laboratory : *Ecological Review.*

— Id. Faculty of Engineering : *The technology Reports.*

— Id. Faculty of Science : *Science Reports of the Tohoku University* (2[d] *series : geology*; 6[th] *series, Tohoku mathematical Journal*, T 180), S 215 *bis.*

— Id. Institute of Geology and Paleontology : *Contributions; Short Papers.*

— Id. Institute of high speed Mechanics : **The Reports.**

— Id. Research Institute : *Science Reports* (*Série A : Physics, Chemistry and Metallurgy; Séries B : Technology*).

TOKUSHIMA. — University. Gakugei College : *Journal of Gakugei.*

TOKYO. — Astronomical Observatory : *Bulletin of Solar phenomena; Reprints; Tokyo astronomical Bulletin*, T 181[1].

— Astronomical Society of Japan : *Publications.*

— Hitotsubachi Academy : *The Annals.*

— Institute of electrical Engineers of Japan : *Electrotechnical Papers; The Journal*, J 818[A].

— Japan Academy : *Proceedings*, P 554[1].

— Japan B. C. G. Research Council : *Studies on dried BCG Vaccine.*

— Mathematical Society of Japan : *Journal.*

— Metropolitain University : *Memoirs of Faculty of Technology.*

— National hygienic Laboratory : *Bulletin.*

— National Institute of Health of Japan : *Japanese Journal of medical Science and Biology.*

— Ochanomizu University : *Natural science Report.*

— Rikkyô Daigaku : **Commentarii mathematici Universitatis sancti Pauli.**

— Science Council of Japan : *Japanese Journal of mathematics*, J 245 ter[3].

— Id. National Committee for Geodesy and Geophysics : *Officers and members.*

— Scientific Research Institute : *Journal.*

— Tokyo University. College of general education : *Scientific papers.*

— Id. Earthquake Research Institute : *Bulletin*, B 2360[1].

TOKYO. — Id. Faculty of Engineering : *Journal*, J 810[1].
— Id. Faculty of Science : *Journal* (*Sections I, II*), J 810[2].
— Id. Institute for infections diseases : *The Japanese Journal of experimental medicine*, J 245 *ter*[1A].
— Tokyo University of Education. Institute of optical Research : *Reports* (*Science of Light*).
— Tokyo University of Literature and Science : *Science Report of the Tokyo Bunrika Daigaku* (*Section A*), S 215 *bis*[A].
— Union of Japanese Scientist and Engineers : *Reports of Statistical application Research.*
— Waseda University. The Casting Research Laboratory : *Reports.*
— Id. Faculty of Science and Engineering : *Memoirs*, M 615[A].
TSU CITY. — Prefectural University. School of Medicine : *Mie medical Journal.*
URAWA. — Saitama University : The science reports.
YOKOHAMA. — Municipal University. Department of mathematics : *The Yokohama mathematical Journal.*
— National University. School of Medicine : *Yokohama medical Bulletin.*
YOKUSAKA CITY. — Tokyo University of Fisheries : *Journal*

Malaisie.

SINGAPORE. — Malayan meteorological Service : *Frequency Tables and anemogram analysis; Summary of observations.*

Thaïland.

BANGKOK. — Royal Survey Department : *Report on the operations.*

AFRIQUE.

Afrique Équatoriale française.

BRAZZAVILLE. — Gouvernement général de l'Afrique Équatoriale française : *Carte géologique de reconnaissance.*
— Institut d'études centrafricaines : *Bulletin; Mémoires.*

Afrique Occidentale française.

BAMBEY. — Voir France : NOGENT-SUR-MARNE.
DAKAR. — Gouvernement général de l'A. O. F. Direction des Mines : *Bulletin.*
— Id. Service géologique : *Carte géologique de reconnaissance; Rapport annuel*, S 307[A].
— Institut français d'Afrique Noire : *Bulletin; Icones plantarum africanarum; Initiations africaines; Mémoires; Protection de la nature.*

Algérie.

ALGER. — Institut Pasteur d'Algérie : *Archives*, A 2116[3].

British East African.

NAIROBI. — Meteorological Department : *Summary of meteorological Observations (Kenya, Tanganyika, Uganda, Zanzibar).*

British South African.

CAPE OF GOOD HOPE. — Royal Observatory : *Annals of the Cape Observatory*, A 1194; *Cape catalogue of Stars.*
JOHANNESBURG. — Anglo-american corporation of South Africa limited : *Optima.*

British West African.

LAGOS (NIGERA). — British West African meteorological Services : *Monthly weather Report (Gold Coast, Nigeria, Sierra Leone); [Publications].*

Cameroun.

DOUALA. — Institut français d'Afrique Noire. Centre du Cameroun : *Mémoires (Séries populations, sciences naturelles).*

Égypte.

CAIRO. — Institut d'Égypte : *Bulletin*, B 1016; *Index des communications et mémoires.*

Madagascar.

TANANARIVE. — Académie Malgache : *Bulletin*, B 2510.
— Recherche agronomique de Madagascar : **Compte rendu.**
— Service des mines. Bureau géologique : *Annales géologiques du Service des mines*, A 1101[A]; *Travaux.*

Maroc.

CASABLANCA. — *Maroc médical*, M 113.
RABAT. — Service de la recherche agronomique et de l'exploitation agricole : *Les Cahiers de la recherche agronomique; Publications.*
— Service géologique : *Notes et mémoires*, P 734[A] et S 306[A].

Tanganyika.

DODOMA. — Department of geological Survey : *Geological map; Short Paper.*

AMÉRIQUE

Argentine.

BUENOS-AIRES. — Clinica Yodice : **Actas**.
— Comision nacional de la energia atomica : *Publicaciones.*
— Escuela industrial de la Nacion « Otto Krause » e Instituto tecnico superior : *Otto Krause, revista tecnico-industrial.*
— Ministerio de education de la Nacion. Direccion general de cultura : *Boletin bibliografico nacional.*
— Museo argentino de ciencias naturales « Bernardino Rivadavia » : *Publication extra.*
— Id. Instituto nacional de investigacion de la ciencias naturales : *Comunicaciones (ciencias geologicas); Folleto de divulgacion.*
— Museo nacional de Buenos-Aires : *Comunicaciones.*
— Servicio meteorologico nacional : *Revista de meteorologia y geofisica (Meteoros).*
— Sociedad cientifica argentina : *Anales*, A 687.
CORDOBA. — Academia nacional de ciencias : *Boletin*, B 437.
EVA-PERON [LA PLATA]. — Universidad nacional. Facultad de ciencias fisico-matematicas. Departemento de construcciones : *Revista.*
MAR DEL PLATA. — Museo municipal de ciencias naturales y tradicional : [**Publicacion**].
TUCUMAN. — Universidad nacional. Facultad de ciencias exactas y tecnologia : *Revista.*

Brésil.

CAMPINAS. — Instituto agronomico : *Boletim tecnico; Bragantia.*
RIO-DE-JANEIRO. — Academia brasileira de ciencias : *Anais*, A 748[A].
— Biblioteca nacional : *Anais*, A 749.

Canada.

MONTRÉAL. — Association canadienne française pour l'avancement des sciences : *Annales de l'A. C. F. A. S.*, A 864[A].
— Jardin botanique : *Memoirs.*
— Université : *Annuaire général*, A 1328.
OTTAWA. — Canadian Patent Office : *Record and Register of Copyrights and Trade Marks*, C 66.
— Department of mines and technical Survey : *Annual report.*
— Dominion Observatory : *Contributions; Publications*, D 137.
— Geological Survey of Canada : *Bulletin; Mémoirs; Publications.*
— National Museum of Canada : *Bulletin*, C 53[2], G 249 et M 1327.

TORONTO. — Royal Canadian Institute : *Proceedings*, C 63; *Transactions*, C 63.
VICTORIA. — Department of Mines and Resources. Dominion astrophysical Observatory : *Contributions; Publications*, P 856.

Chili.

CONCEPCIÓN. — Sociedad chilena de quimica : *Boletin*.
— Sociedad de biologia : *Boletin*, B 465[B].
SANTIAGO. — Universidad. Facultad de biologia y ciencias medicas. Instituto de biologia « Juan Noe » : *Trabajos* (*Biologica*).
— Id. Facultad de filosofia y educacion : *Investigaciones zoologicas chilenas*.
VALPARAISO. — Sociedad medica : *Revista medica de Valparaiso*.

Colombie.

BOGOTA. — Academia colombiana de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Revista*, R 747[A].
— Universidad nacional de Colombia. Facultad de ciencias : *Revista de matematicas elementales*.

Cuba.

LA HABANA. — Instituto del Radium : *Archivos cubanos de cancerologia*.
— Sociedad cubana de ciencias fisicas y matematicas : *Revista*.
— Universidad : *Universidad de la Habana*.
— Id. Comision de extension universitaria : *Vida universitaria*.
— *Kuba, Revista de medicina tropical y parasitologia*, B 787 *bis*[1A].

États-Unis.

ALBANY. — University of the State of New York. N. Y. State Museum : *Bulletin*, B 2397 *bis; Circular*.
BALTIMORE. — Johns Hopkins University : *American Journal of Mathematics*, A 598.
BERKELEY. — University of California : *Publications in Botany; in Geological sciences; in Zoology*, U 149 et U 149[1].
— Id. Lick Observatory : Voir MOUNT HAMILTON.
BLOOMINGTON. — Indiana University. Goethe Link Observatory : *Publications; Reprint*.
BOSTON. — American Academy of arts and sciences : *Proceedings*, P 500.
CAMBRIDGE. — Harvard College. Museum of comparative Zoology : *Breviora; Bulletin*, B 2390.
— Harvard College Observatory : *Annals*, A 1192; *Bulletin*, H 30; *Harvard Reprint*.
— Id. The american Association of variable star Observers : *Quarterly Report*.
— History of science Society : *Isis*.
— *Addison-Wesley Newsletter*.
CHARLOTTESVILLE. — University of Virginia. Leander Mc Cormick, Observatory : *Publications*, P 864.
CHICAGO. — Natural History Museum : *Annual Report*, A 1714[1]; *Fieldiana* (*Anthropology, Botany, Geology, Zoology*).
— *Bulletin of the atomic scientists*.

EASTON. — American chemical Society : *Chemical abstracts*, R 665 et C 309; *Journal* J 780.

— American Society of mechanical Engineers : *Applied mechanics Reviews.*

GENEVA. — Cornell University. N. Y. State agricultural experimental Station : *Annual Report*, N 142; *Bulletin*, N 158[A].

LANCASTER. — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : *The Physical Review*, P 307

MINNEAPOLIS. — University of Minnesota. Astronomical Observatory : *Publications*, P 849[1A].

MORGANTOWN. — West Virginia University. Southern Appalachian botanical Club : *Castanea* (*Journal*).

MOUNT HAMILTON. — University of California. Lick Observatory : *Contributions*, C 992.

NEW-HAVEN. — American astronomical Society : *The astronomical Journal.*

— Yale University : *Publications in Anthropology*, Y 4[1A].

NEW-ORLEANS. — Tulane University of Louisiana : **Tulane Studies in zoology**.

NEW-YORK. — Academy of Sciences : *Annals*, A 1200; *Transactions*, T 371.

— American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : Voir LANCASTER.

— American Society of mechanical Engineers. Voir EASTON.

— Organisation mondiale de la santé. Voir GENÈVE.

— Viking Fund. Wenner-gren foundation for anthropological research : *Publications in Anthropology.*

— *The Wiley Bulletin.*

— *Mc Graw Hill overseas Book News.*

OAK RIDGE. — U. S. atomic energy Commission. Technical Information service : *Nuclear Science abstracts;* [*Publications*]; *Semi-annual Report.*

PHILADELPHIA. — Academy of natural sciences : *Notulae naturae; Proceedings*, P 948.

— American philosophical Society : *Transactions*, T 258.

— University of Pennsylvania : *Publications* (*Astronomical Series*), P 874 *bis*; *Reprint.*

PRINCETON. — University Observatory : *Contributions*, C 997.

PROVIDENCE. — American mathematical Society : *Bulletin*, B 2397; *Mathematical Reviews; Transactions*, T 252.

RANGELEY. — Wilhelm Reich Foundation : *Orgone energy bulletin.*

SAINT LOUIS. — Academy of Sciences : *Transactions*, T 232.

SAN FRANCISCO. — California Academy of Sciences : *Occasional papers*, O 120; *Proceedings*, P 534.

STANFORD. — University : *Publications*, L 65.

— Id. Natural history Museum : *Contributions from the Dudley Herbarium*, C 988[A]; *Microentomology*, M 839[B].

TROY. — Rensselaer polytechnic Institute : **Rensselaer Report**

UPTON. — Brookhaven national Laboratory : *Annual Report; Brookhaven Conference Report; Brookhaven Symposia in Biology; Guide to russian scientific periodical litterature; Products utilization; Progress Report on Fission;* [*Publications*]; *Quarterly Progress Report.*

WASHINGTON. — Carnegie Institution. Department of terrestrial magnetism : *Annual Report of the Director*, D 131.

— Id. Mount Wilson and Palomar Observatories : *Annual Report of the Director*, R 461.

— Department of Agriculture. Bureau of agricultural economics : *The agricultural situation.*

WASHINGTON. — Id. Soil conservation service : *Soil Conservation; Soil Survey.*

— Deparment of Commerce. Weather Bureau : *Monthly weather Review*, M 1269; [*Publications*]; *Report of the Chief of W. B.*, U 82; *U. S. Meteorological Yearbook.*

— Deparment of the Interior. Geological Survey : *Bulletin*, B 2046; *Professional Papers*, U 86; *Water Supply Papers*, W 7.

— Library of Congress : *Annual Report of the Librarian*, L 79.

— National Academy of Sciences : *Proceedings*, P 574.

— Id. National Research Council : *News Report.*

— National science Foundation : *List of international and foreign scientific and technical meetings.*

— U. S. Naval Observatory : *Circular; Publications*, A 2464.

— Id. Nautical Almanac Office : *The american ephemeris and nautical Almanac*, A 584; *Astronomical papers*, A 2469.

— Smithsonian Institution : *Annual Report of the Board of Regents*, A 1674; *Smithsonian miscellaneous Collections*, S 381.

— Id. National Museum : *Annual Report*, R 553.

Mexique.

MEXICO. — Asociacion de ingenieros y arquitectos de Mexico : *Revista mexicana de Ingenieria y Arquitectura.*

— Universidad nacional autonoma. Instituto de geologia : *Anales.*

Pérou.

LIMA. — Academia nacional de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Actas.*

— Biblioteca nacional del Peru : *Boletin*, B 441[1].

— Instituto de Ingenieros de minas del Peru : *Mineria.*

— Instituto nacional de investigacion y fomento mineros : *Boletin.*

— Sociedad de Ingenieros del Peru : *Informaciones y memorias*, I 169.

— Sociedad nacional de mineria y petrolos : *Boletin.*

— Universidad Major de San Marcos. Faculdad de ciencias biologicas, fisicas y matematicas : *Revista de ciencias*, R 721 *bis.*

Uruguay.

MONTEVIDEO. — Fundacion procardias : *Sistole.*

— Sociedad de biologia : *Archivos*, A 2267[A].

Vénézuéla.

CARACAS. — Asociacion venezolana para el avance de la ciencia : *Acta cientifica venezolana.*

— Colegio de ingenieros de Venezuela : *Revista*, R 803[1].

— Instituto nacional de nutricion : *Archivos venezolanos de nutricion; Publicaciones.*

— Universidad central de Venezuela : *Anales*, A 696.

— Id. Faculté des sciences mathématiques et naturelles. Section de biologie : *Acta biologica venezuelica.*

MARACAÏBO. — Universidad del Zulia : *Gaceta universitaria; Letras y Artes.*

OCÉANIE.

Australie.

ADELAÏDE. — The Institute of medical and veterinary science : *Annual Report of the Council.*

— Royal Adelaïde Hospital : *Reports*, A 1656[3].

— University : *The australian Journal of experimental Biology and medical science*, A 2589[1].

BRISBANE. — University of Queensland : *Papers* (*Department of Geology*).

SYDNEY. — Observatory : *Astrographic Catalogue; Papers.*

— Royal Society of New South Wales : *Journal and Proceedings*, T 390.

Hawaï.

HONOLULU. — Pacific science Association : *Information Bulletin; Proceedings of the seventh Congress.*

— Id. Pacific area communicable disease Information Service : *Summary Report.*

Indonésie.

BANDUNG. — Perhimpunan ilmu Alam Indonesia (Koninklijke Natuurkundige Vereniging) : *Madjalah ilmu Alam Untuk Indonesia* (*Indonesian Journal for natural sciences*) (anc. *Chronica naturae*, N 70.

BOGOR (BUITENZORG). — Botanic Gardens : *Annales bogorienses*, A 1079.

— Museum zoologicum bogoriense : *Treubia*, T 503 *ter.*

DJAKARTA (BATAVIA). — Ministry of communications. Meteorological and geophysical Service (Kamenterian Perhubungan Djawatan meteorologi dan geofisik) : *Seismological Bulletin*, E 326; *Verhandelingen*, K 80.

— Organisatie voor Natuurwetenschappelijke Onderzoek in Indonesie (Organization for scientific Research) : *Journal for scientific Research; O. S. R. Bulletin; O. S. R. Publication.*

Nouvelle-Zélande.

AUCKLAND. — Pacific science Association : *Information Bulletin.*

FIN DU TOME DEUX-CENT-TRENTE-HUITIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES ALPHABÉTIQUES.

JANVIER — JUIN 1954.

TABLE DES MATIÈRES DU TOME 238.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

X

Z

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

A

B

C

D

E

F

H

I

J

M

N

O

P

R

S

U

V

TABLE DES AUTEURS.

A

B

C

D

É

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

X

Y

Z

GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

148397-55.

